

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MAGISTER EN CHIMIE**

OPTION : CRISTALLOCHIMIE

Par

Mr. Ali BENSADDEK

Intitulé

*Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles
variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium*

Soutenu le 20 /10 / 2010

Devant le jury :

Président : A. MOUSSER	Professeur	Université Mentouri - Constantine.
Rapporteur: C. BOUDAREN	Professeur	Université Mentouri -Constantine.
Examineur: M. BOUDRAA	M.C	Université Mentouri - Constantine.
Examineur: H. AKKARI	M.C	Université de Skikda

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques de la Faculté des Sciences Exactes à l'Université Mentouri Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur C. Boudaren, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur A. Mousser, Professeur à l'université de Constantine ait accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.

J'exprime mes remerciements à Monsieur M. Boudraa maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur H. Akkari maître de conférence à l'université de Skikda, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens remercier vivement M^{lle} A. Bouhali et M^{lle} C. Trifa des maîtres assistants à l'université mentouri constantine m'avoir aidé dans mes débuts au laboratoire et faire bénéficier de son expérience scientifique.

Je tiens également à remercier toute la promo de magistère de l'année 2007-2008, Et tous les membres de l'unité de recherche CHEMS.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace :

A mes parents,

A Mes frères et Sœurs,

A toute ma famille,

A mes amis,

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I :

Diffraction des RX sur poudres

Technique et Méthodes expérimentales

Introduction.....	4
1. Principe de la diffraction des poudres.....	4
1.1. Direction du faisceau diffracté	4
2. Méthodes expérimentales de diffraction des poudres.....	5
2.1 Chambres photographiques	6
2.1.1 Chambre de Debye-Scherrer.....	6
2.1.2 Chambre de Seemann-Bohlin	6
2.1.3 Chambre de Guinier	6
2.2 Diffractomètres de poudres	7
2.2.1 Description du montage	8
2.2.2 Sources de rayons X	9
2.2.3 Méthodes de monochromatisation	10
2.2.4 Détecteurs de rayons X	10
2.3 Diffractométrie rapide	11
2.3.1 Diffraction en dispersion d'énergie	11
2.3.2 Diffraction avec détecteur à localisation spatiale en position fixe	12
2.3.3 Diffraction avec détecteur à localisation spatiale en mouvement	12
2.4 Diffractomètres pour échantillons en faible quantité	13
2.4.1 Diffractomètre en transmission	13
2.4.2 Diffractomètre à compteur courbe	14
2.5 Préparation des échantillons	14
2.6 Enregistrement et exploitation des diffractogrammes	14
3. Identification des phases.....	16
3.1 Description des fichiers.....	16
3.2 Méthodes d'identification de phases.....	17
3.2.1 Méthode manuelle.....	17

3.2.1 Méthode automatique	17
3.3 Limites des méthodes de recherche de phases	18
4. Analyse quantitative.....	19
4.1 Méthodes avec étalon.....	19
5. Applications cristallographiques.....	20
5.1.1 la méthode de Rietveld.....	20
5.1.2. Critères d'ajustement.....	20
5.2 Détermination précise des paramètres du réseau cristallin	21
Référence.....	22

Chapitre II :

Modélisation mathématique du

Diffraction des rayons X sur poudre

Introduction.....	24
II.1. L'intensité diffractée par un cristal périodique.....	24
I.1.1. L'expression de l'intensité diffractée.....	24
II.2. L'origine des profils de raies de diffraction	24
I.2.1. L'origine de $g(x)$	25
I.2.2. L'origine de $f(x)$	25
II.3. Paramètres définissant un profil de raies.....	26
II.4. La modélisation des raies de diffraction	27
II.4.1. La décomposition des diagrammes de poudre.....	27
II.4.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)	29
II.4.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld	30
II.5. L'origine de la résolution utilisé dans les méthodes de l'affinement	32
II.6. La modélisation des paramètres	33
II.6.1. La modélisation du fond continu	33
II.6.2. Le facteur de la structure	34
II.6.3. L'asymétrie des pics de diffraction	34
II.6.4. La correction du déplacement systématique des pics	35
a- L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)	35

b- Transparence de l'échantillon	35
c- La planéité de l'échantillon	36
II.6.5. La correction de Lorentz polarisation	36
II.6.6. Modélisation de la microstructure.....	36
II.7. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement.....	37
1-Les facteurs d'accord de profil	37
2-Les facteurs d'accord de structure	38
II.8. Précision et exactitude.....	39
II.9. L'indexation automatique des diagrammes de poudre.....	39
I.9.1. Les Principes des méthodes utilisées.....	39
I.9.2. Les critères de qualité.....	40
II.10. La détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction par poudres.....	41
II.10.1. L'origine de la résolution instrumentale <i>ab initio</i>	42
II.10.2. Acquisition des données	42
II.10.3. Stratégie d'une détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction par les poudres	42
II.10.3.1. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD)	43
II.10.3.2. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace	44
II.10.3.3. Recherche du modèle structural	44
II.10.3.4. Affinement par la méthode de Rietveld.....	45
Références.....	46

Chapitre III : rappel bibliographique

III.1. Introduction.....	49
III.2. La chimie de L'acide oxalique.....	49
III.3. les données structurales de l'acide oxalique.....	49
L'acide oxalique dihydrate.....	49
L'acide oxalique anhydrate	50
L'acide oxalique α	50
L'acide oxalique β	50

III.4. La chimie des oxalates de Zirconium, Plomb et de Cadmium.....	51
III.4.1. Les oxalates de cadmium hydratent.....	51
III.4.2. Les oxalates de cadmium anhydrate.....	51
III.4.3. Les oxalates de cobalt dihydratés.....	52
III.5. les oxalates de plomb	52
1. L'oxalate de plomb anhydre PbC_2O_4	52
2. Les oxalates de plomb hydraté PbC_2O_4, nH_2O	52
3. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexahydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4.6H_2O$	52
4. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium $Pb_2Zr(C_2O_4)_4.8H_2O$	53
III.6. Natrium (L'oxalate de Sodium)	53
Référence.....	54

Chapitre IV

Etude cristallographique et spectroscopique de deux Variétés d'oxalates mixtes de plomb zirconium $PbZr(C_2O_4)_3, xH_2O$

IV.1- introduction	56
IV.2- étude cristallographique de la variété monoclinique de $PbZr(C_2O_4)_{3,x}H_2O$	56
IV.2.1. préparation de l'échantillon.....	56
IV.2.2. Enregistrement et exploitation des spectres :	57
IV.2.3. détermination des positions des raies.....	57
IV.2.4. indexation de diagramme de poudre.....	59
IV.2.5. Le diagramme de Rietveld.....	62
IV.2.6. étude spectroscopique IR.....	63
IV.3. étude cristallographique la variété orthorhombique de $PbZr(C_2O_4)_3. xH_2O$	65
IV.3.1. préparation de l'échantillon	65
IV.3.2. détermination des positions des raies.....	65
IV.3.3. indexation de diagramme de poudre.....	68
IV.3.4. Caractérisation par infra-rouge	71
IV.6. Conclusion.....	73
Référence.....	74

Chapitre V

Etude cristallographique et spectroscopique de l'oxalate mixte de cadmium zirconium $ZrCd(C_2O_4)_2, xH_2O$

V.1. Introduction.....	76
V.2. Programme d'indexation des poudres DICVOL04.....	76
V.2.1. Fit.....	76
V.2.2. Dicvol	76
V.3. Préparation de l'échantillon $[ZrCd(C_2O_4)_2, nH_2O]$	77
V.4. Enregistrement et exploitation des spectres	77
V.5. Résultats et discussions.....	79
a) Détermination des positions des raies.....	79
b) Indexation du diagramme de poudre	82
V.6. Etudes spectroscopiques par Infrarouge	85
V.6.1. L'interprétation du spectre	85
V.7. Conclusion.....	87
Référence.....	88
Conclusion générale.....	90

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'essor de la chimie moderne de l'état solide et de la technologie en générale, doit beaucoup à l'usage intensif de l'analyse structurale à partir de données de la diffraction par un monocristal. Toutefois les solides pour lesquels il est difficile de faire croître des cristaux ou ceux qui présentent des imperfections structurales ont souvent été délaissés, en raison des difficultés inhérentes à une analyse radiocristallographie à partir des données issues de la diffraction par les polycristallites . Les deux dernières décennies ont vu les méthodes d'études des diagrammes de diffraction par les poudres , progresser d'une façon significative, notamment grâce à la puissante méthode de Rietveld (1969).

La diffraction par les poudres, bien qu'ancienne, n'est pas une technique en voie de disparition, au contraire. Grâce à une série de développements spectaculaires récents, cette technique est devenue encore plus essentielle et incontournable dans le domaine général de la caractérisation des matériaux. C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec une phase solide.

Cette évolution, rendue possible principalement par les progrès spectaculaires dans le domaine de l'informatique, ce qui a facilité les tâches de l'indexation et l'affinement d'un spectre des rayons X. Sans aucun doute, ces développements sont de premières importances pour l'étude de classes de solides biens connues pour leurs faibles aptitudes à former des cristaux manipulables. On peut citer dans le domaine, les solides synthétisés par des voies chimiques douces, les précurseurs d'oxydes à cristallisation fine, tels que les hydroxynitrates métalliques de faible stabilité thermique ou encore les solides résultants de la transformation de phase avec fragmentation.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue.

Au plan des applications, un domaine privilégié de l'usage de la diffraction par les poudres à l'aide de sources conventionnelles de rayons X, est celui de l'étude des réactions de décomposition de solides à faible stabilité thermique, tels que les composés contenant des groupements oxalates.

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseur d'oxalate mixte de plomb-zirconium à partir de la diffraction par les poudres. La littérature montre que la chimie des oxalates mixtes de cet élément est peu connue.

Après une description sur la cristallographie moderne des poudres (chapitre I), le travail s'articule autour des aspects suivants :

1. Pour le premier chapitre, exposera les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre.
2. Le chapitre II, Nous avons introduit les différentes techniques d'optimisation et du traitement de l'information contenue dans un spectre de diffraction de la poudre.
3. Dans le troisième chapitre, nous avons exposé quelques données bibliographiques des structures à la synthèse des oxalates a partir d'acide oxalique.
4. chapitre IV comprendra successivement synthèse, indexation, et étude spectroscopique de de deux variétés d'oxalate mixte de plomb et de zirconium.
5. Le dernier chapitre est réservé à la synthèse, l'indexation et l'étude spectroscopique par IR d'oxalate mixte de zirconium et de cadmium.

Enfin, le travail est terminé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Diffraction du rayon x sur poudre
Techniques et Méthodes Expérimentales

INTRODUCTION

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Au début, cette technique était surtout utilisée pour déterminer les structures, à partir d'échantillons monocristallins, les structures des cristaux. Par la suite, d'autres applications concernant la caractérisation des matériaux polycristallins ont été développées.

Parmi les appareils utilisés actuellement, c'est certainement le diffractomètre pour poudre qui est le plus courant dans les laboratoires industriels et universitaires.

I.1. Principe de la diffraction des poudres

Historiquement, après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 [1], ce n'est qu'en 1912 que Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances entre atomes dans la matière, de l'ordre de l'angström (0,1 nm), des figures ou taches de diffraction ont ainsi été observées, confirmant la structure périodique des milieux cristallisés. Les premières structures cristallines simples ont été déterminées par W.H. et W.L. Bragg en 1913[5].

I.1.1 Direction du faisceau diffracté

Dans le cas des échantillons en poudres [7] formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [3]. Celle-ci peut être déduite des conditions de Laue, mais également être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans interréticulaires (figure 1), désignés par les indices de Miller (h, k, l). Par simple trigonométrie, on a les relations :

$$AB + CB = 2 d \sin \theta$$

Et $AB + CB = n \lambda$

Avec : d : distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l)

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté

n : l'ordre de diffraction (nombre entier)

D'où la loi de Bragg est:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

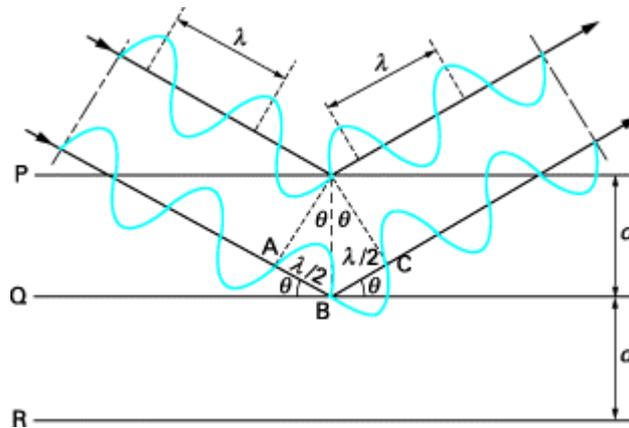


Figure I.1 - Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin ; par exemple, pour un système cubique de paramètre a , la distance interréticulaire d est égale à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Et, par conséquent, l'équation de Bragg pour un système cubique s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta$$

I.2. Méthodes expérimentales de diffraction des poudres

Les techniques expérimentales permettant l'enregistrement des diagrammes de diffraction sur poudre [9] ont énormément évoluées, non seulement par leur montage de base, mais également par les accessoires et dispositifs spéciaux. Un appareillage de diffraction X est essentiellement composé de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La source est habituellement constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon peut être fixé dans une chambre photographique ou disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur.

I.2.1 Chambres photographiques

I.2.1.1 Chambre de Debye-Scherrer

Dans le montage le plus simple, dit de Debye-Scherrer[4], le faisceau fin et parallèle, issu d'un tube à rayons X, irradie un échantillon polycristallin en forme de bâtonnet de quelques dixièmes de millimètre de diamètre et comprenant un nombre suffisant de cristallites en position de diffraction. Le rayonnement diffracté est réparti suivant un cône de révolution ayant le faisceau incident comme axe, l'échantillon pour sommet et 2θ pour demi-angle au sommet. Un enregistrement partiel du rayonnement diffusé est effectué sur un film cylindrique enroulé autour de l'axe de l'échantillon (figure 2). Une variante récente consiste à remplacer le film par un détecteur à localisation spatiale de forme courbe et d'ouverture angulaire 2θ suffisamment élevée, jusqu'à 120.

I.2.1.2 Chambre de Seemann-Bohlin

Pour améliorer la précision des mesures et obtenir des raies de diffraction plus intenses, on utilise des montages à pseudo-focalisation du type Seemann-Bohlin [9] (figure I. 2).

I.2.1.3 Chambre de Guignier

Les chambres de Seemann-Bohlin sont particulièrement adaptées à l'emploi d'un cristal monochromateur pour focaliser le faisceau primaire et pour exciter l'échantillon avec un rayonnement monochromatique. Ces chambres, dites de Guignier, existent en différentes versions : symétrique, asymétrique, juxtaposée, échantillon en réflexion ou en transmission. La figure 3 b représente le modèle symétrique avec échantillon en transmission. Elles sont surtout utilisées lorsqu'une précision élevée de la position des pics et une haute résolution sont exigées [11].

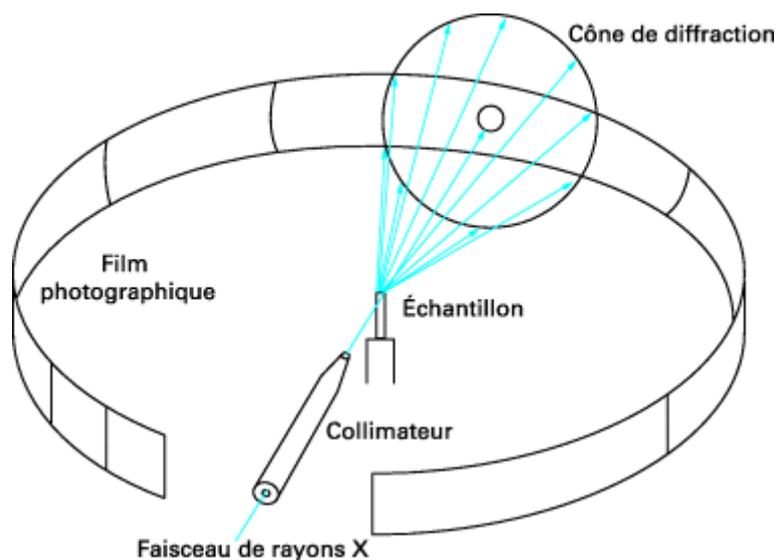


Figure I.2 - Schéma d'une chambre Debye-Scherrer

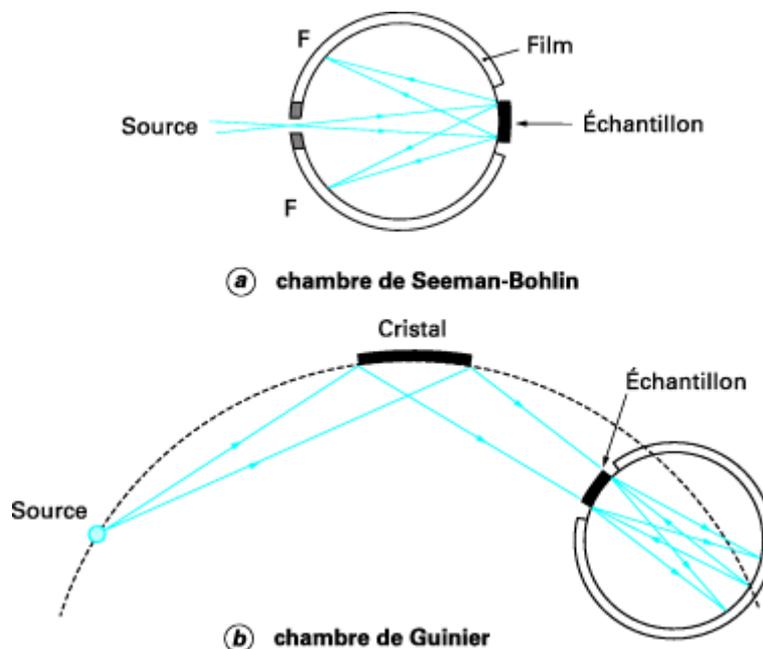


Figure I.3 - Chambres photographiques

I.2.2 Diffractomètres des poudres

L'appareil le plus utilisé actuellement est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano [11], Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante.

I.2.2.1 Description du montage

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, un goniomètre, un système de fentes et un détecteur et de l'échantillon [11]. (Figure 4).

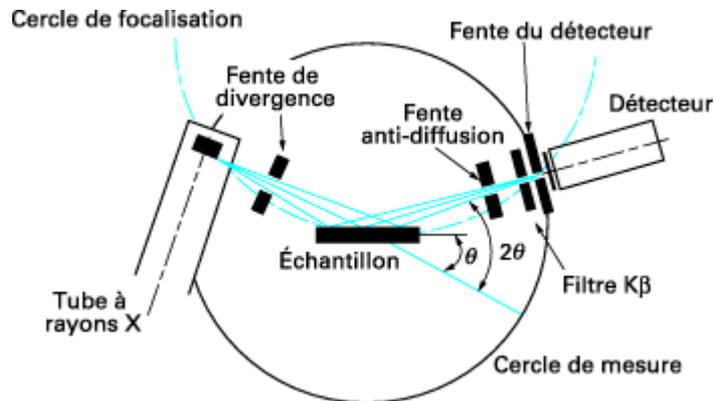


Figure I.4 - Schéma d'un diffractomètre

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ . La figure 5 schématise le parcours du faisceau des rayons X. Au niveau du foyer de la source et de la fente du détecteur, la section du faisceau est longue de 8 à 12 mm et large de 0,04 à 0,2 mm, parfois jusqu'à 2 mm si la résolution n'est pas primordiale. La divergence horizontale ou équatoriale, contrôlée par une fente d'ouverture fixe ou variable, est comprise entre 0,05 et 3, comme la fente antidiffusion. La divergence verticale ou axiale est délimitée par des fentes de Soller primaires et/ou secondaires dont la divergence est de l'ordre de 2. La plupart des goniomètres ont des mouvements θ et 2θ découplables et entraînés par des moteurs pas à pas. Ils peuvent être montés horizontalement ou verticalement. Le domaine angulaire 2θ exploitable est généralement compris entre -100 et $+170$. Le diffractomètre θ - 2θ où le tube à rayons X est fixe est le plus répandu, mais la configuration θ - θ , où l'échantillon est fixé alors que la source et le détecteur tournent à la même vitesse et en sens contraire, est de plus en plus employée.

L'échantillon est fixé en position horizontale permettant d'étudier les substances liquides, vitrifiées, les poudres incompressibles, les transitions de phase liquide-solide, ainsi que les échantillons de grande taille. Le montage où le détecteur est en position fixe est en revanche peu utilisé. La reproductibilité angulaire est meilleure que 0,001 et la précision de mesure est inférieure à 0,01.

L'étude des structures cristallines sous basse ou haute température ou sous très hautes pressions peut être effectuée en déposant l'échantillon dans une chambre disposée sur le goniomètre. La plupart des diffractomètres permettent d'installer un tel dispositif ; ainsi des chambres à haute température allant jusqu'à 1200 °C sous atmosphère normale, à 1600 °C sous vide et même 2500 °C avec des éléments chauffants spéciaux ont été développées. Pour les chambres à basse température, on atteint - 50 °C avec un refroidissement par effet Peltier, - 190 °C avec de l'azote liquide et 270 °C avec de l'hélium liquide. Enfin, pour les chambres à très haute pression, on peut exercer des pressions supérieures à 10^{10} Pa à l'aide d'enclumes en diamant.

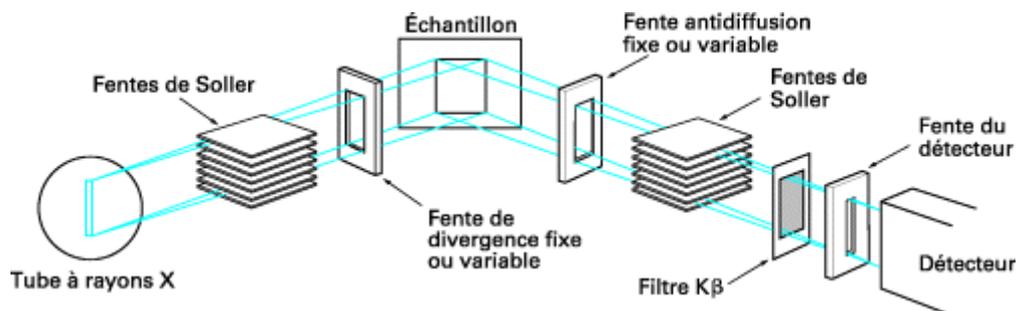


Figure I.5 - Parcours du faisceau de rayons X dans un diffractomètre

I.2.2.2 Sources de rayons X

Le tube scellé à anode fixe est la source de rayons X la plus utilisée. La distribution spectrale du rayonnement émis est composée d'un spectre de freinage polychromatique sur lequel se superposent des radiations monochromatiques, raies $K \alpha$ et $K \beta$, caractéristiques de l'anode. Les tubes à rayons X sont caractérisés par la puissance, l'anode, les dimensions des foyers apparents (ponctuels ou linéaires) et la fenêtre de sortie.

Parmi les différentes anodes disponibles (Cu, Mo, Cr, Co, Fe, Ag, W), on considère que le cuivre [2] est le mieux adapté à la plupart des analyses diffractométriques. L'anode de

molybdène ou d'argent est principalement utilisée lors de mesures d'échantillons en transmission où une faible absorption est souhaitée. Les tubes de chrome fournissent des diagrammes clairs permettant d'éviter des interférences de raies. Le tube de cobalt remplace celui de cuivre dans le cas d'une émission intense d'un rayonnement de fluorescence, par exemple avec des échantillons contenant du fer [6].

I.2.2.3 Méthodes de monochromatisation

Le principe de monochromatisation consiste à sélectionner une radiation de longueur d'onde discrète du rayonnement émis par le tube à rayons X. Les méthodes utilisées permettent en général d'isoler une raie intense, soit le doublet $K\alpha$ composé de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, soit la raie $K\alpha_1$ seule afin d'obtenir une monochromatisation parfaite.

Une discrimination en amplitude des impulsions électriques provenant du détecteur n'est suffisante que si le compteur présente une excellente résolution. Seuls les détecteurs semi-conducteurs comme le Si (Li) permettent ainsi d'isoler la raie $K\alpha$ sans perte d'intensité.

Les autres détecteurs nécessitent un dispositif supplémentaire pour rendre le rayonnement monochromatique. La méthode physique la plus simple, basée sur l'effet de la discontinuité d'absorption, consiste à insérer une feuille métallique nommée filtre $K\beta$ sur le trajet du faisceau de rayons X. Le matériau est choisi de façon que la raie $K\beta$ soit fortement absorbée, d'un facteur 100, à l'inverse de la raie $K\alpha$ où la perte d'intensité est limitée à un facteur 2 à 3.

Mais la meilleure monochromatisation est obtenue en plaçant un monocristal courbe dans le faisceau direct (primaire) ou diffracté (secondaire). Ces monochromatisations doivent à la fois satisfaire les lois de focalisation et de Bragg pour le rayonnement choisi. Les monochromateurs en graphite de réflectivité élevée (de l'ordre de 20 %), mais de faible résolution, peuvent isoler le doublet $K\alpha$. En revanche, les cristaux à haute résolution (Si, Ge, quartz), permettent même la séparation des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, mais avec une réflectivité très faible (5 à 10 %) [8].

I.2.2.4 Détecteurs de rayons X

Pour la détection des rayons X de longueur d'onde comprise entre 0,07 et 0,23 nm, domaine concernant les techniques de diffraction, on utilise principalement les compteurs à

scintillation et parfois les compteurs scellés à gaz. Ces derniers ont une meilleure résolution mais, en revanche, une efficacité quantique plus faible. En fait, seuls les détecteurs semi-conducteurs, par exemple du type Si (Li) refroidis par azote liquide ou effet Peltier, possèdent une résolution suffisante pour séparer la raie $K\alpha$ du reste de la distribution spectrale.

Pour diminuer le temps d'enregistrement d'un diffractogramme, différents types de détecteurs à localisation spatiale ont été développés. Ceux à localisation linéaire permettent de détecter simultanément un domaine angulaire 2θ compris entre 5 et 15, tandis que ceux de forme courbe ou annulaire augmentent ce domaine angulaire jusqu'à 120. La résolution spatiale, comprise entre 50 et 200 μm , est proche de celle obtenue en combinant un détecteur à scintillation avec une fente de résolution très fine. Ces compteurs sont généralement constitués par une cellule remplie de gaz, mais des détecteurs à localisation linéaire constitués par une surface de diodes au silicium commencent à être utilisés en pratique [11].

2.3 Diffractométrie rapide

Pour diminuer le temps d'acquisition d'un diagramme, on peut choisir une source de rayons X plus intense (tube à anode tournante, synchrotron...), mais une autre méthode consiste à utiliser, à la place du détecteur conventionnel avec une fente réceptrice limitant le domaine angulaire d'enregistrement à 0,1, des compteurs permettant de mesurer simultanément un domaine angulaire élevé.

1.2.3.1 Diffraction en dispersion d'énergie

Le principe est basé sur la loi de Bragg [3], mais en opérant cette fois avec un angle θ constant et en mesurant la longueur d'onde ou l'énergie correspondante E . À chaque distance interréticulaire d correspondra une énergie E que l'on puisera dans le spectre incident polychromatique. Le montage ne comporte plus de système de monochromatisation et on choisit un tube à rayons X présentant un spectre de freinage d'intensité élevée, donc une anode de numéro atomique élevé. Le spectre en énergie des rayons X diffusés est enregistré par un détecteur semi-conducteur à haute résolution connecté à un analyseur multicanal. Le diagramme comprend également le spectre de fluorescence émis par l'échantillon, que l'on identifie soit par l'énergie des photons X, soit par comparaison de deux diffractogrammes obtenus à deux angles différents, car les énergies des raies de fluorescence restent fixes, tandis que les longueurs d'onde des raies de diffraction varient avec l'angle de diffusion θ .

I.2.3.2 Diffraction avec détecteur à localisation spatiale en position fixe

Le détecteur à localisation linéaire en position fixe permet la détection simultanée des rayons X sur un domaine angulaire d'une dizaine de degrés, sans présenter des aberrations trop importantes des profils de raies. Le gain sur le temps de mesure peut être très important et, pour cette raison, on utilise ce montage pour des applications comme la mesure des variations rapides de la structure cristalline en fonction de paramètres comme la température ou la pression appliquée à l'échantillon.

Le domaine angulaire 2θ est augmenté jusqu'à 120° en utilisant un compteur courbe. Mais, dans une configuration conventionnelle avec échantillon plan, il existe une délocalisation très importante limitant les applications.

La rapidité des enregistrements avec ces détecteurs à localisation spatiale peut également être limitée par le temps mort important de l'électrode.

I.2.3.3 Diffraction avec détecteur à localisation spatiale en mouvement

Le détecteur à localisation spatiale (linéaire ou courbe), d'une ouverture angulaire limitée à une dizaine de degrés, est utilisé en fonction synchrone avec le goniomètre du diffractomètre. Pour cela, le signal issu de l'électronique de comptage du détecteur est couplé avec la position angulaire du diffractomètre. La vitesse de balayage peut être considérablement augmentée sans trop affecter la qualité du diagramme. L'enregistrement séquentiel d'un diffractogramme avec une vitesse très élevée de $400^\circ/\text{min}$ pour un échantillon de quartz est montré sur la figure 6 en fonction de différents temps de mesure. Le gain sur le temps d'enregistrement du diffractogramme par rapport à un enregistrement conventionnel est de l'ordre de 100[8].

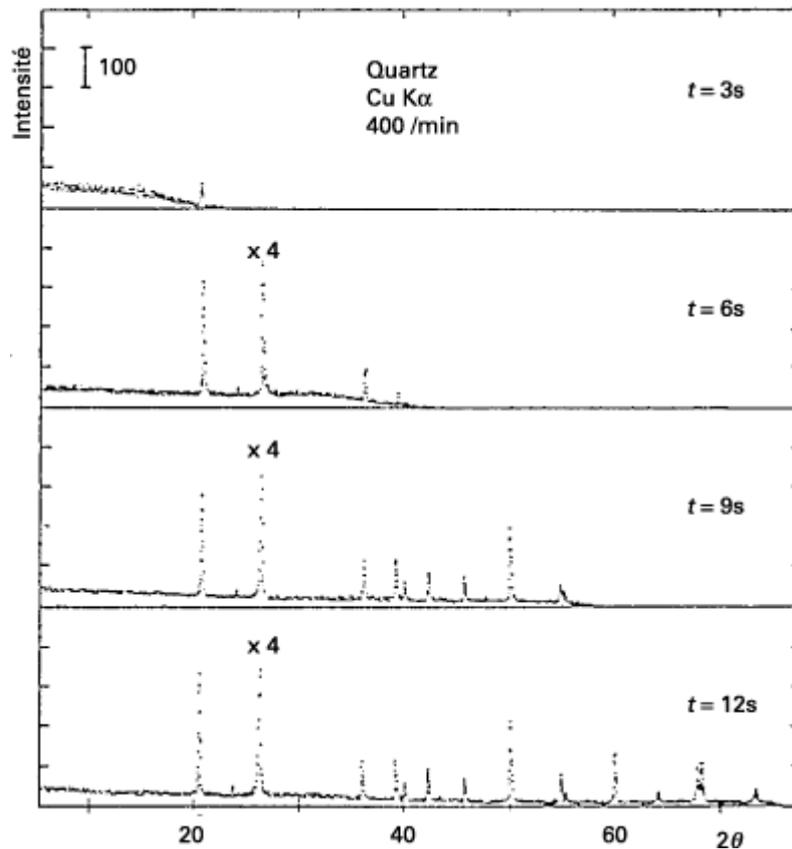


Figure I.6 - Enregistrement rapide du diffractogramme d'un échantillon de quartz

I.2.4 Diffractomètres pour échantillons en faible quantité

L'analyse par diffraction des rayons x d'échantillons en transmission est suffisamment sensible pour mesurer de faibles quantités de substance inférieures au milligramme. Plusieurs types de diffractomètres permettent l'enregistrement des diagrammes d'échantillons plans de faible épaisseur ou de poudres placées dans un capillaire.

I.2.4.1 Diffractomètre en transmission

En associant, à un diffractomètre classique θ - 2θ , un monochromateur primaire et un détecteur à localisation linéaire, on obtient un montage suffisamment sensible pour détecter de faibles quantités de matière. Le compteur à localisation linéaire est utilisé suivant la technique de diffraction rapide.

2.4.2 Diffractomètre à compteur courbe

Le montage comporte un détecteur à localisation de forme courbe dont le rayon correspond à celui du cercle de mesure 2θ . L'utilisation de ce compteur courbe est avantageuse dans le cas d'échantillons capillaires où seul un goniomètre θ (ou une tête goniométrique) est éventuellement nécessaire pour assurer la rotation du capillaire. Le faisceau incident a une divergence très faible, évitant ainsi une délocalisation importante.

I.2.5 Préparation des échantillons

Une des difficultés des techniques de diffraction des poudres est d'obtenir la reproductibilité des valeurs d'intensités. Celle-ci dépend de l'instrumentation, dont principalement la statistique de comptage, mais encore plus de la préparation des échantillons. En effet, et contrairement aux positions des raies, les intensités enregistrées dans les diffractogrammes peuvent montrer, même pour une substance pure, des différences importantes par rapport aux intensités relatives résultant de l'équation théorique. Les plus grandes différences sont essentiellement dues à une finesse insuffisante de la taille des particules et aux effets de texture lorsque les grains ou cristallites ne sont pas orientés au hasard, mais possèdent des orientations préférentielles. Il faut également, lors de la préparation des échantillons, éviter d'introduire des contraintes ou des déformations et s'assurer de leur planéité.

I.2.6 Enregistrement et exploitation des diffractogrammes

L'automatisation des diffractomètres est réalisée par un logiciel commandant les différentes fonctions nécessaires à une mesure. Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur : par exemple, un pas de 0,02 en 2θ et un temps de mesure par pas de 1 s. Le comptage des photons X peut se faire soit à chaque arrêt du goniomètre entre deux pas (mode balayage par pas), soit pendant le pas (mode balayage continu par pas).

Les résultats d'analyse, sous forme d'impulsions numérisées, sont stockés dans le calculateur, puis visualisés sur un écran par un diagramme donnant l'intensité des photons X en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Les données brutes des profils de raies collectés dans un tel diffractogramme seront ensuite exploitées selon l'application prévue, les trois grandeurs les plus importantes étant la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

L'utilisation graphique et des programmes d'évaluation des spectres permettent quelques opérations modifiant le diagramme original, par exemple agrandissement d'un domaine angulaire, soustraction du fond, superposition de diagrammes, lissage des courbes, élimination mathématique de la composante $K \alpha_2$. D'autres programmes permettent de déterminer les intensités I et les positions des raies pouvant être converties à l'aide de la loi de Bragg en distance interréticulaire d . Ces couples de valeurs numériques caractéristiques : distance interréticulaire-intensité, soit $d - I$, sont utilisés pour l'identification des phases.

L'étude des profils de raies par ajustement d'une fonction à l'aide de la méthode des moindres carrés permet de décomposer des raies se superposant et de déterminer, pour chaque raie, les intensités maximales et intégrales, les positions du pic et du centre de gravité et les largeurs à mi-hauteur et intégrale. Comme le profil d'une raie ne correspond rigoureusement ni à une gaussienne, ni à une lorentzienne, d'autres fonctions ont été proposées dont pseudo-Voigt, Pearson 7, Split-Pearson 7...

La figure 8 reproduit la décomposition du quintuplet de quartz à l'aide de la fonction Pearson 7.

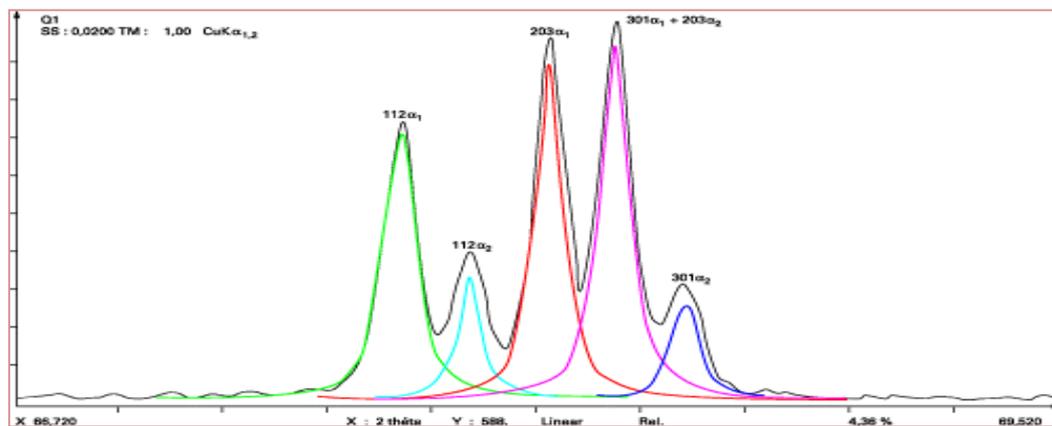


Figure I.7 - Décomposition des raies du quintuplet du quartz

I.3. Identification des phases

L'application la plus importante en diffractométrie des poudres est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son « empreinte » caractéristique ; sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents.

L'identification de phases consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés jusqu'à présent. Pour cela, on dresse, sous forme d'une liste, les raies affectées de leurs distances interréticulaires par ordre décroissant et de leurs intensités relatives, soit les couples $d - I$. La partie caractéristique du diagramme est limitée aux 20 à 30 premières raies.

I.3.1 Description des fichiers

Plus de 60 000 phases ont été dénombrées et collectées, tout d'abord par Hanawalt (Dow Chemical Company), puis constituées en fichier par (American Society for Testing and Materials (ASTM entre 1941 et 1968) et actuellement par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) depuis 1968.

Une bibliothèque de toutes les fiches, comportant un maximum d'informations, a été publiée tout d'abord sous forme de cartes, et maintenant informatisée sur disquette ou CD-ROM.

Le répertoire peut être subdivisé suivant les phases inorganiques, minéralogiques, organiques et organométalliques. À partir de ce répertoire, on peut également reconstituer un fichier spécifique à des applications : zéolithes, métaux, ciments...

Deux autres fichiers sont édités en plusieurs volumes :

- a- le fichier alphabétique publiant une liste des composés par ordre alphabétique des noms chimiques et comprenant les 3 raies les plus intenses ;

b- le fichier de Hanawalt répertoriant une liste des substances classées selon la valeur des distances interréticulaires des huit raies les plus intenses du diagramme.

Notons qu'un effort toujours plus important est réalisé pour améliorer les données et remplacer les fiches de mauvaise qualité, par exemple en privilégiant les enregistrements effectués avec un diffractomètre ou un montage de Guignier.

I.3.2 Méthodes d'identification de phases

Une identification de phases comporte deux procédés. Le premier consiste à chercher (« search »), pour les couples distance interréticulaire-intensité ($d - I$) des raies les plus intenses, une coïncidence entre le diagramme inconnu et les diagrammes des étalons. Il en résulte plusieurs phases probables et un deuxième procédé compare ou apparie (« match ») les diagrammes sélectionnés avec le diagramme inconnu pour l'ensemble des couples $d - I$.

I.3.2.1 Méthode manuelle

Elle fait appel au fichier de Hanawalt où les phases sont regroupées en plusieurs domaines de distance interréticulaire d pour la raie la plus intense (par exemple le domaine 0,339 - 0,332 nm). Ensuite la deuxième raie la plus intense est repérée dans la liste établie par valeur décroissante de d . Finalement la substance est ainsi caractérisée par les 3 raies les plus intenses. L'identification exacte est confirmée par les 8 raies répertoriées dans le fichier et, si nécessaire, en consultant la fiche individuelle.

Tandis que la méthode est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer, celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de surcroît, si des superpositions de raies apparaissent.

I.3.2.2 Méthode automatique

Deux types de programmes sont habituellement utilisés pour la recherche de phases ; l'un est basé sur la méthode de Hanawalt, mais en se référant à plus de raies, et l'autre, le plus employé, tient compte de la stratégie de Johnson-Vand où les paires $d - I$ du diagramme complet de l'échantillon inconnu sont comparées successivement à chaque fiche du répertoire JCPDS. Le logiciel propose plusieurs solutions en se référant à un critère nommé figure de

mérite, lequel est fonction des tolérances sur les positions et intensités des raies et du nombre de raies observées et possibles.

L'identification des phases peut être facilitée en limitant la recherche si on connaît la composition chimique ou le type d'échantillon, par exemple minéralogique. Dans des cas favorables, la méthode permet d'identifier jusqu'à une dizaine de phases. La figure 10 montre le diffractogramme d'une poudre prélevée sur un monument historique. La recherche de phases est suivie d'une identification par un examen sur l'écran graphique où des barres représentant les diagrammes du fichier étalon sont superposées au diffractogramme de l'échantillon inconnu.

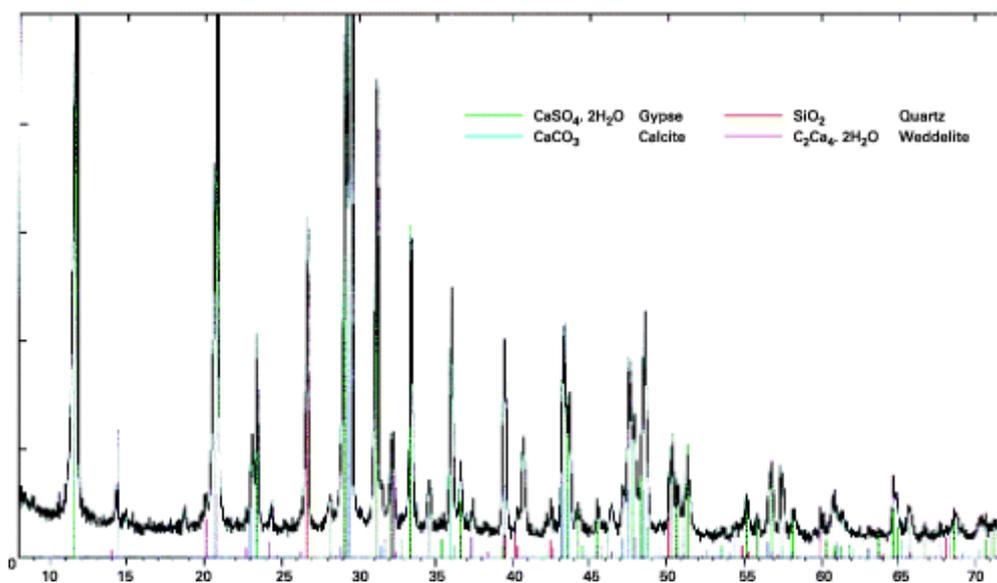


Figure I.8 - Identification des phases d'une poudre minéralogique

I.3.3 Limites des méthodes de recherche de phases

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

1. substances non cristallisées ou amorphes ;
2. composants présents à moins de 5 % car, sauf cas favorable, les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées ;
3. phase non répertoriée dans le fichier JCPDS ;
4. échantillon présentant des orientations préférentielles trop prononcées ;
5. apparition de structures en désordre, transformant la maille élémentaire ;

6. déformation du réseau cristallin par des contaminants ;
7. présence de composés non stœchiométriques, présentant des déplacements des positions de raies.

I.4. Analyse quantitative

L'analyse quantitative en diffraction X prend toujours plus d'importance ; elle consiste à déterminer les concentrations de chacune des phases cristallines qui constituent le matériau. Les difficultés rencontrées lors d'une analyse quantitative sont dues à la préparation de l'échantillon et à la maîtrise des effets de matrice, c'est-à-dire à l'effet d'absorption dû aux phases associées à celle dosée.

I.4.3 Méthodes avec étalon

La méthode de l'étalon externe s'appuie sur des courbes d'intensité en fonction de la concentration obtenues avec des échantillons étalons de même type que les échantillons inconnus.

Une autre méthode consiste à éliminer l'effet d'absorption en introduisant dans l'échantillon inconnu une phase nommée étalon interne. On obtient alors une relation linéaire entre le rapport des intensités des deux phases et la concentration.

Avec le développement des méthodes utilisant le concept de rapport d'intensité de référence (R I R), l'analyse des systèmes multi-composants s'est considérablement simplifiée. L'équation de base de l'intensité de diffraction est modifiée en utilisant la notion d'agent fondant et en introduisant le principe de rapport d'intensité de référence (R I R). Celui-ci représente le rapport de l'intensité I_i de la raie la plus intense de la phase étudiée et de l'intensité I_C de la raie la plus intense du matériau de référence : le corindon ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pour un mélange 50/50 en masse des deux phases. Le corindon est choisi comme substance étalon pour son caractère isotropique, car la qualité du produit commercial répond aux impératifs de pureté, de granulométrie et de cristallinité. Il ne présente pas d'effets de texture et les intensités mesurées correspondent à 1 % près à celles calculées. On obtient alors l'équation simplifiée suivante :

$$C_i = C_f \frac{(HIR)_f I_i}{(RIR)_i I_f}$$

Où l'indice f peut être le corindon ajouté à l'échantillon origine ou un composé de référence présent dans l'échantillon avec la condition que la somme des concentrations soit égale à 100 %.

Cette méthode n'exclut pas l'analyse de mélanges où des substances amorphes sont présentes, contrairement à d'autres méthodes. Une phase amorphe peut être détectée et quantifiée, mais l'introduction d'un agent fondant est alors requise.

La notion de rapport d'intensité de référence RIR a été suggérée en 1970 et, depuis, seulement 3 000 fiches JCPDS comportent cette valeur. En raison de ce manque d'informations, il est parfois nécessaire de déterminer expérimentalement les RIR correspondant aux phases dosées.

I.5. Applications cristallographiques

Le diffractogramme d'un matériau polycristallin (poudre) permet de déterminer les paramètres de la maille élémentaire, souvent avec une précision très élevée. En revanche, l'analyse structurale est difficilement accessible, encore que des progrès significatifs aient été réalisés ces dernières années.

I.5.1.1 La méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [10] considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici l'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme soit la ou les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (par ex. les constantes réticulaires). Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles de Bragg qui se chevauchent partiellement.

I.5.1.2. Critères d'ajustement

L'affinement de la structure s'obtient en minimisant la valeur résiduelle. Cette valeur dépend aussi de l'adéquation du modèle et si l'affinement converge vers un

minimum global ou secondaire (faux minimum). On utilise en général plusieurs critères d'ajustement qui indiquent si l'affinement se déroule d'une manière satisfaisante et quand l'affinement peut être considéré comme terminé. Par analogie aux critères utilisés pour l'affinement de structures par diffraction sur monocristaux, différents critères sont en général utilisés pour la méthode de Rietveld.

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur GooF (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le χ^2 qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique ($R_{exp} = R_{wp} / \text{GoF}$).

I.5.2 Détermination précise des paramètres du réseau cristallin

Un affinement des paramètres cristallins d'une poudre après son indexation peut être effectué par un ajustement de moindres carrés entre les fonctions Q observée et calculée du réseau réciproque. En fait, la détermination précise des paramètres d'un réseau cristallin permet de nombreuses applications dont :

1. la détermination des rayons ioniques, atomiques ou covalents dans la structure d'un cristal ;
2. l'analyse quantitative d'une solution solide ;
3. la détermination des coefficients d'expansion thermique linéaire ;
4. l'étude des caractéristiques physiques de solutions solides interstitielles ou substitutionnelles ;
5. la mesure de contraintes résiduelles ;

En pratique, la mesure des distances interréticulaires, servant à la détermination des paramètres cristallographiques, est d'autant plus précise qu'elle s'effectue aux angles de diffraction élevés.

Références

- [1] Warren (b.e.) - X-Ray diffraction. - Addison-Wesley Publishing Company, Inc(1969).
- [2] Young R.A. & Wiles D.B. J. Appl. Cryst., 15; 430-438 (1982).
- [3] Hill R.J. & Fisher R.X. J. Appl. Cryst., 23; 462-468 (1990).
- [4] Young R.A., Prince E. & Sparks R.A. J. Appl. Cryst., 15; 357-359 (1982).
- [5] W.H. et W.L. Bragg en (1913).
- [6] Physique des rayons X Prof. D. Schwarzenbach Institut de Cristallographie Université de Lausanne Mars (1991).
- [7] Martijn Fransen, Faster X-ray powder diffraction measurements, p:42-49 (2002).
- [8] N.BROLL caractérisation de solide cristallisée par diffraction x, université des sciences et technologie de Lille (2005).
- [9] Rietveld refinement guidelines. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E.Cox, D. Louër & P. Scardi. J. Appl. Cryst, 32, 36-50 (1999).
- [10] The Rietveld Method. Ed. by R. A.Young. Oxford University Press,(1993).
- [11] Jean-Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, (2000).

CHAPITRE II

*Modélisation mathématique de
Diffraction des rayons x par les poudres*

Introduction

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

II.1. L'intensité diffractée par un cristal périodique

II.1.1. L'expression de l'intensité diffractée

Finalement, en tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction l'intensité diffractée est, en un nœud (hkl) donné des réseaux réciproques égal à :

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} LPTEF(h)$$

Où

L est le facteur de Lorentz [1].

P est le facteur de polarisation [2].

T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X.

E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal de l'intensité de la réflexion considérée.

II.2. L'origine des profils de raies de diffraction

Les techniques de traitement des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, distance et angle de liaison, taille des particules, fractions massiques etc...). Ceci ne peut, bien évidemment, être fait sans une connaissance a priori de la contribution de chacun des effets mentionnés dans le paragraphe précédent sur le profil des raies observées $h(x)$. Car nous avons vu que le profil $h(x)$ est

une composition de deux profils de nature différente : $f(x)$; représente les imperfections structurales propres à l'échantillon et $g(x)$; la fonction instrumentale.

L'opération mathématique qui relie ces trois fonctions de profils est un produit de convolution [3] :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy$$

Où les variables x et y définissent la position angulaire de chaque point de profil et ont les mêmes dimensions que 2θ , θ étant l'angle de Bragg.

II.2.1. L'origine de $g(x)$

Les sources d'aberration instrumentales diffèrent d'une technique à l'autre (géométrie de Bragg –Brentano chambre de Guinier etc...). La fonction instrumentale $g(x)$ est la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, l'écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur de la fente d'analyse, écart à la planéité de la source irradiée), ou physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [4-6]. Il est intéressant de préciser ici que $g(x)$ dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti et al [7]

$$FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$$

Où U , V et W sont des constantes.

Par ailleurs, la fonction $g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le solide étudié.

II.2.2. L'origine de $f(x)$

Lorsqu'on utilise des diffractomètres à haute résolution, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale telle qu'on peut mesurer par exemple à l'aide d'un échantillon de référence. Cet élargissement provient essentiellement de deux effets :

- a) l'élargissement dû à la taille des domaines cohérents. Pour des petites particules, l'hypothèse usuelle d'un réseau réciproque infini n'est plus valide. Dans ce cas, les points du réseau réciproque ne sont plus représentés par une fonction de Dirac. Ces points présentent une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne [8] :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta}$$

où T est l'épaisseur du domaine cohérent et K une constante sans dimension voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de Scherrer.

- b) l'élargissement de distorsion (ou de micro contrainte). Cet élargissement est défini dans l'espace réel par les variations qui peuvent être produites par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins (dislocations) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide).

$$\text{On peut montrer que :} \quad \Delta(2\theta) = 4 \varepsilon \operatorname{tg} \theta$$

Où ε est la déformation relative.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas Précédent. A ce point, il est inutile de remarquer que les deux effets de taille et de distorsion peuvent être présents à la fois dans un même échantillon. La mesure des tailles et des distorsions, par exemple pour déterminer la morphologie anisotrope de particules, à partir de données de diffraction n'est pas une chose facile et diverses méthodes de complexités variables ont été proposées [9 ,10].

Les techniques les plus anciennes sont basées sur l'analyse des profils individuels et requièrent la détermination préalable de la largeur de chacune des raies du diagramme expérimental, nous citons le diagramme de Williamson et Hall [11] qui se base sur la relation suivante :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

II.3. Paramètres définissant un profil de raies

Les paramètres définissant un profil de raies de diffraction des rayons x sont successivement le paramètre de position, dispersion, l'aire et la forme. Le centre de gravité de la réflexion est, aussi parfois employé. Il est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

Ces mesures interviennent dans l'identification de solides, l'indexation d'un diagramme de

poudre sert aussi à préciser la nature et la position des atomes, ce qui va permettre d'accéder aux distances interatomiques et les angles de liaison.

II.4. La modélisation des raies de diffraction

Le problème fondamental de la diffraction par les poudres, est le chevauchement des pics de diffraction [12-14]. Toutes les réflexions qui diffractent aux angles voisins se rapprochent jusqu'à devenir adjacent puis elles se chevauchent et finissent par former un profil continu inexploitable. Ceci explique que la technique des poudres a longtemps été restreinte à l'étude de composées relativement simples, c'est à dire de symétrie élevée. Ce problème met en avant la nécessité d'une résolution instrumentale accrue, en optimisant la fonction $g(x)$, et un traitement mathématique performant c'est à dire capable de restituer de la façon la plus complète les composantes de Bragg pour étudier des échantillons de plus en plus complexes et de résoudre de nombreux problèmes qui ne peuvent être abordés par la technique utilisant des monocristaux. La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres, consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl) pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète. Selon le but recherché, et selon les informations qu'on possède, on utilise l'une des trois méthodes décrites ci-dessous.

II.4.1. La décomposition des diagrammes de poudre

Le propos de cette méthode est d'ajuster une fonction analytique simple sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme. Elle est employée lorsque l'information cristallographique recherchée est totalement manquante et que cette information peut être obtenue à partir de la position, de l'intensité et de la forme d'un nombre limité de raies. Par souci de facilité, il est courant de deviser plus ou moins aléatoirement le diagramme en sous domaines qui sont analysés séparément. La position approximative des pics de Bragg est facilement repérée visuellement sur un écran graphique en employant des logiciels interactifs dotés d'une interface graphique, puis ajuster par la méthode des moindres carrés au maximum vraisemblance. Le seul problème affronté par cette méthode réside dans le choix de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel dont il existe plusieurs, les plus simples sont la lorentzienne et la

gaussienne[15,16], et la plus employée est la fonction Voigt [17]. Divers fonction sont regroupées dans le tableau I.1 ci-dessous.

Tableau II.1 : Fonctions de profil les plus utilisées.

Fonction		Nomination
a) $\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_K \pi^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{C_0(2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]$	$C_0 = \frac{4}{\ln 2}$	Gaussienne (G)
b) $\frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K} \right]}$	$C_1 = 4$	Lorentzienne (L)
c) $\frac{C_2}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{HK^2} \right]^2}$	$C_2 = 4(2^{\frac{1}{2}} - 1)$	Mod1 Lorentzienne
d) $\frac{C_3^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{HK^2} \right]^{\frac{1}{2}}}$	$C_3 = 4(2^{\frac{2}{3}} - 1)$	Mod2 Lorentzienne
e) $\eta L + (1 - \eta)G$	$\eta = NA + NB.(2\theta)$ NA et NB paramètres à affiner	Pseudo-Voigt (PV)
f) $\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4(2^{\frac{1}{m}} - 1) \frac{(\theta_i - 2\theta_K)^2}{HK^2} \right]^{-m}$ $m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$	$C_1 = 4 \quad C_4 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{(m - 0.5)\pi}}$ $m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$ NA, NB et NC sont les paramètres à affiner	Pearson VII
g) $TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$	$ \eta = 1.36603 \quad q = 0.477719 \quad q^2 + 0.1116 \quad q^3$ $q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$ $\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2}$ $\Gamma_{L^2} = \frac{Xtg \theta + Y}{Cos \theta}$ $\Gamma_L = (Utg^2 \theta + Vtg \theta + W + \frac{Z}{Cos^2 \theta})^{0.5}$ $A = 2.69269 \quad B = 2.42843$ $C = 4.47163 \quad D = 0.07842$	Thompson Cox P-V

II.4.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)

Dans cette méthode, le profil global de diffraction est sans référence à un modèle structural mais sous contrainte d'une maille élémentaire [18].

L'intensité observée y_i à chaque pas i du profil est modélisée par une intensité calculée :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_n} I_k \Omega_{ik}$$

Où y_{bi} l'intensité mesurée du fond continue au pas de mesure i .

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ décrit la forme du k ième pic à l'angle de Bragg 2θ .

I_k est intensité intégrée du k ième pic du diagramme contribuant au pas de mesure i .

Dans cette méthode, la position des raies est liée par les paramètres de maille, par contre l'affinement de Rietveld décrit dans le paragraphe suivant, leurs intensités de référence pour comparaison des intensités ne sont pas basées sur un modèle de structure. Ces intensités sont ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil des raies. Sa dépendance angulaire des largeurs des raies est habituellement décrite par la relation de Cagliotti [19] ou dérivée [20,21].

Cette approche fut initialement proposée par Pawley [22] et porte parfois son nom. Elle constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'information du diagramme de diffraction d'échantillons dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Dans cette procédure, toutes réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités intégrées correspondantes sont affinées par la méthode des moindres carrées en même temps que les paramètres du réseau et du fonction de profil du raie choisi.

Un inconvénient de cette méthode reste cependant que les intensités intégrées sont incluses l'affinement par moindres carrées, ce qui conduit à des matrices gigantesques correspondant aux équations normales et à des instabilités de convergence.

Un autre algorithme [23,24], plus efficace, utilise la formule de Rietveld pour obtenir les intensités intégrées. Partant de la valeur $I_k(0)$ grossièrement estimé, les nouvelles intensités à chaque cycle $(n+1)$ sont calculées par l'expression :

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)}$$

Cette méthode présente l'avantage d'être numériquement plus stable et plus efficace que la Procédure de Pawley. En raison des problèmes résultant du chevauchement des pics de diffraction, cette méthode requiert également des données de haute résolution, bien que dans une moindre mesure que la procédure de Pawley. Il est clair par contre qu'elle présente autrement la même limitation de principe que cette méthode puisqu'elle est incapable de séparer deux réflexions qui se recouvrent totalement (soit accidentellement pour les basses symétries, soit exactement pour les symétries les plus élevées).

Le résultat de cette approche est plus concis que celui de la méthode précédente puisqu'il fournit paramètres de maille affinés et une liste d'intensités indexées. Cette méthode constitue donc une étape pratique et efficace dans la démarche de détermination *ab initio* d'une structure inconnue à partir des seules données de poudre. Elle peut également constituer le point de départ d'un affinement de structure.

II.4.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld

Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld [25,26] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction (ou des phases présentes dans le cas cristalline multi phases) est connue approximativement de nos jours, elle est un outil de base dans la résolution *ab initio* de structures cristallines.

La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayons monochromatiques puis étendue aux diagrammes des rayons X. Elle a été ensuite modifiée pour permettre d'analyser les diagrammes des neutrons de temps de vol et des rayons X en dispersion d'énergie. Le caractère essentiel de la méthode est d'utiliser toutes les réflexions, même les informations négatives n'appartenant pas au pic de diffraction. L'algorithme de Rietveld ajuste le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution de diffractomètre),
- les paramètres structuraux (les paramètres de la maille, position atomique et paramètres de déplacement comme la transparence et le décentrement de l'échantillon)
- les paramètres micro structuraux (taille et déformation des cristallites).

Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante appelée résidu.

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

$w_i = 1 / \sigma^2$ désigne le poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure (σ est la variance associée à l'observable y_i); lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à $w_i = 1 / y_i$ alors que dans l'affinement par le maximum vraisemblable ils sont choisis égaux à $w_i = 1 / y_{ci}$; la seconde est préférable pour la plupart des applications où le diagramme présente un faible taux de comptage.

- y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas ;

- y_{ci} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{\text{phases}} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\Phi K} L_{P\Phi K} O_{\Phi K} M \left| F_{\Phi K} \right|^2 \Omega_{i\Phi K}$$

- y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position de $2i\theta$.

- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.

- j_k est le facteur de multiplicité de la raie.

- L_{pk} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).

- O_k est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.

- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.

- F_K est le module du facteur de structure.

- Ω_{iK} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

La première sommation porte sur toutes les phases présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions K_i qui contribuent au $i^{\text{ème}}$ pas. Comme les ailes de la fonction de forme PSF (Profile Shape Function) décroissent souvent rapidement, le calcul de la contribution d'une réflexion donnée K à l'angle $2i\theta$ n'est pas nécessaire que dans un domaine angulaire limité de part et d'autre du centre du pic. Pour le pic gaussien, ce domaine est typiquement de l'ordre de 1.5 fois la largeur à mi-hauteur du pic; il est toutefois nécessaire d'accroître cette valeur (parfois jusqu'à environ 20 fois la largeur à mi-hauteur), pour des profils contenant une lorentzienne plus importante.

II.5. L'origine de la résolution utilisée dans les méthodes de l'affinement

Le programme original fut publié en 1969 [26], il a été décrit, comme nous l'avons mentionné, spécialement pour l'analyse de données obtenues par la diffraction neutronique à longueur d'onde fixe. Il a été largement distribué par l'auteur. Il est intéressant de remarquer que cette méthode a été ignorée par la communauté cristallographique jusqu'au début des années 1980. Le programme fut amélioré par Hewat [27] et devint la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons. Le programme a été développé ensuite par Von Dreele et al [28] pour permettre l'analyse des données obtenues par diffraction des neutrons à temps de vol. Néanmoins, les premières applications de la méthode de Rietveld à l'analyse des données de diffraction des rayons X n'ont été rapportées que vers la fin des années 70 par Malmros & Thomas [29] et Katak & Kox [30]. Depuis, de nombreux programmes ont vu le jour la plupart pouvant traiter les données issues aussi bien des rayons X que des neutrons (et parfois même simultanément). Celui de Pawley et al [31] ainsi que celui de Bearlocher [32] permettent de réaliser un affinement en utilisant un système compliqué de contraintes. Le programme GSAS Von Dreele et Larson [33] contient, en menu, quelques unes de ces contraintes.

Le programme FULLPROF le plus largement utilisé et celui de Wiles et Young [34]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Le programme FULLPROF que nous avons utilisé est un programme récent offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance la structure. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continue, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U , V , W de la relation de Cagliotti [19] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [22].

La figure ci-dessous présente un exemple sur l'affinement par la méthode de Rietveld cité dans le package de WINPLOTR.

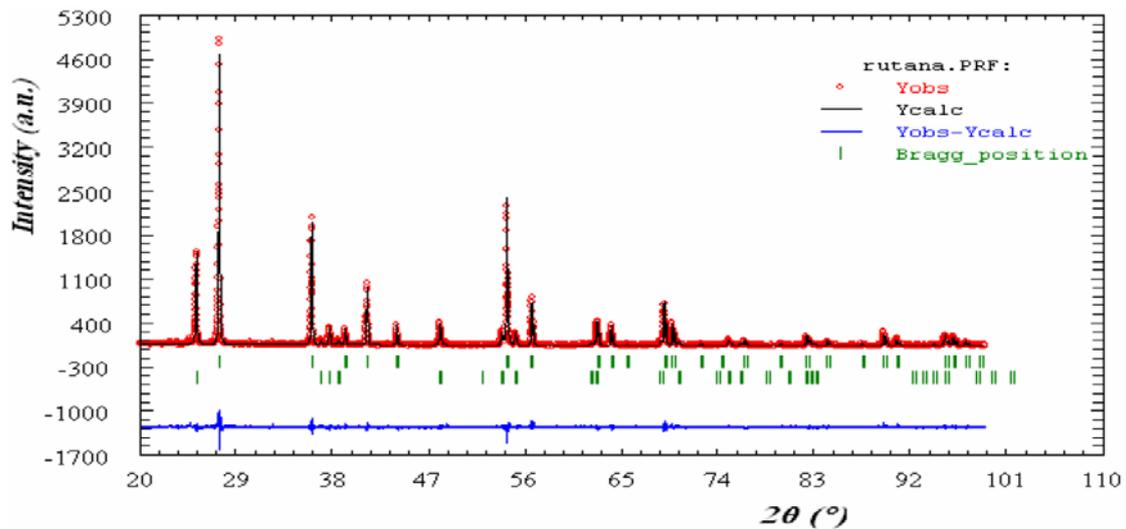


Figure II.1 : Résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld réalisé sur un mélange d'anatase et de rutile

II.6. La modélisation des paramètres

II.6.1. La modélisation du fond continu

Le fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas peut être modélisé selon l'un des procédés suivants [35]:

- a- par une table de valeur donnée par l'utilisateur;
- b- par extrapolation linéaire entre des points sélectionnés des diagrammes ;
- c- par une fonction analytique spécifiée du fond continu.

Il est toujours préférable de modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution des pics de celle du fond continu .Si b_i y devait être affiné, on utilise mieux encore, une fonction tenant Compte de la réalité physique et prenant en considération la diffusion par l'amorphe (par la fonction de distribution radiale), la diffusion thermique etc... [36,37].

Une fonction phénoménologique, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre cinq dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleure modélisation, par exemple des bosses dus aux phases amorphes. Elle est donnée par :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right]^m$$

Où $Bkpos$ est l'origine spécifiée dans le fichier de données.

II.6.2. Le facteur de la structure

Le facteur de structure est donné par [38] :

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j)$$

Où h, k et l sont les indices de Miller et x_j, y_j, z_j , sont les positions atomiques de l'atome j dans la maille.

$$M_j = 8\pi^2 \bar{U}_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2$$

Où U_s est le déplacement moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction et N_j est le taux d'occupation de site.

II.6.3. L'asymétrie des pics de diffraction

Il est fréquent d'observer que les pics de diffraction mesurés à bas angles en montage Bragg-Brentano présentent une certaine asymétrie. Cet effet provient du fait que ce qui est réellement mesuré expérimentalement correspond en fait à un segment de longueur définie par la hauteur de la fente du détecteur, et à cône de Debye-Scherrer de demi-angle d'ouverture α . Ce cône étant une surface courbée, elle introduit une distorsion de la forme des pics. Ces distorsions sont habituellement faibles sauf aux très bas et aux très grands angles. Cet effet, peut être pris en compte lors d'un affinement de profil en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme :

$$A(2\theta_i - 2\theta_h) = 1 - A \sin(2\theta_i - 2\theta_h) (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \text{tg} \theta_h$$

A étant le paramètre a affiné et θ_h est la position de la raie.

Cette approximation proposée par Rietveld, s'étant avérée très médiocre et a été abandonnée au profit de l'expression donnée par Berar et Baldinozzi [43] :

$$A = 1 + [P_1 Fa(z) + P_2 Fb(z)] / \text{tg} \theta_h + [P_3 Fa(z) + P_4 Fb(z)] / \text{tg} \theta_h$$

$$z = (2\theta_i - 2\theta_k - \text{shift}) / FWHM$$

Shift étant une valeur qui inclut dans tous les types de déplacement :

$$Fa(z) = 2z \exp(-z^2)$$

$$Fb(z) = 2(z^2 - 3)Fa(z)$$

II.6.4. La correction du déplacement systématique des pics

Les diagrammes de diffraction de poudres peuvent, parfois, être affectés par des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon lui-même, soit d'un montage inapproprié de l'échantillon ou d'un dérèglement des diffractomètres [39]. Les aberrations de ce type les plus courantes sont discutées ci-dessous. Elles conduisent toutes les déplacements de pics de diffraction en $\cos\theta$ ou en $\sin\theta$, avec un coefficient dépendant de la configuration et de la nature de l'erreur. Les programmes de Rietveld incluent la possibilité d'affiner les erreurs de positions des raies qui présentent ce type de variations, c'est-à-dire les erreurs ayant les deux formes :

$$\Delta(2\theta) = A \cos \theta$$

$$\Delta(2\theta) = A \sin 2\theta$$

a- L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)

Les erreurs les plus importantes des diffractomètres de poudres (θ , 2θ) opérant avec la géométrie Bragg-Brentano proviennent du déplacement et de la transparence de l'échantillon. Le décentrement d'échantillon constitue la plus grande source d'erreur sur les positions des raies.

Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation [40] :

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta$$

S étant le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre. Le signe négatif dans l'équation indique qu'un déplacement au-dessous du cercle de focalisation déplace les raies de diffraction vers les bas angles. Le paramètre affiné dans la méthode de Rietveld est $(-2sR^{-1})$.

b- Transparence de l'échantillon

La correction de la transparence est donnée par la relation [41] :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (\Delta(2\theta))$$

(en radians)

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon. Notons que cette relation est valable dans le cas d'échantillons minces.

c-La planéité de l'échantillon

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre; elle est habituellement plane et tangente à ce cercle. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité :

$$\Delta(2\theta) = -(\alpha^2 / 6)^{-1} \cot g\theta$$

α désigne la divergence du faisceau incident.

II.6.5. La correction de Lorentz polarisation

La correction de Lorentz polarisation est donnée par la [42]:

$$L_p = [1 - k + k.CTHM.\cos(2\theta)^2] / 2(\sin \theta)^2 . \cos \theta$$

Avec $CTHM = \cos(2\theta_m)^2$ dans le cas d'un monochromateur de graphite et pour $k_{\alpha 1}$ nous avons $CTHM=0.7998$. Pour un faisceau non polarisé nous avons [43] :

$$L_p = [1 + CTHM.\cos(2\theta)^2] / 2(\sin \theta)^2 . \cos \theta$$

II.6.6. Modélisation de la microstructure

Dans les expressions donnant la largeur des composantes gaussiennes et lorentzienne d'un Profil pseudo-voigtien, on retrouve des termes variants en $\tan\theta$ et $\cos\theta$. Ces deux termes sont liés respectivement aux élargissements dus aux déformations et à la taille des cristallites. Les micro-distorsions peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_G(en\%) &= \left(\frac{\pi}{1.8}\right) [U - U_0]^{1/2} \\ \varepsilon_L(en\%) &= \left(\frac{\pi}{1.8}\right) [X - X_0] \end{aligned}$$

où U_0 et X_0 dénotent les contributions instrumentales et spectrales à la largeur des raies. Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi. La taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement lorentzien :

$$T_c = 180 k\lambda / \pi Y,$$

$$T_G = 180k\lambda / \pi P$$

où k désigne la constante de Scherrer. On considère habituellement que les distorsions donnent un élargissement gaussien alors que les effets de la taille des cristallites conduisent à un élargissement lorentzien [44-46].

II.7. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

La validation d'un affinement est plus délicate que celle d'un affinement de structure de monocristaux basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé [42, 47, 48]. Les facteurs les plus utilisés sont :

1-Les facteurs d'accord de profil :

R-pattern :

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_N y_{iobs}}$$

R-weighted pattern

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Où c est le facteur d'échelle et i parcourt l'ensemble des points des segments angulaires impliqués dans l'affinement.

Goodness of Fit

$$G_{OF} = \left[\frac{\sum_N \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

Avec N le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

P le nombre de paramètres ajustés.

C le nombre des contraintes appliquées.

$Y_{i obs}$ et $y_{i calc}$ sont les intensités observées au point $2\theta_i$.

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur GoF (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le χ^2 résidu qui est

minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique R_{exp} ($= R_{wp} / \text{GoF}$).

Pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus sur les monocristaux, il est habituel de calculer le facteur de Bragg ou :

2-Les facteurs d'accord de structure :

$$\underline{R_{\text{Bragg factor}}}: \quad R_B = \frac{\sum_N |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_N I_{obs}}$$

Où

$$I_k = \sum I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

On utilise aussi le "R-structure factor" défini par :

$$\underline{R_{\text{structure factor}}}: \quad R_F = \frac{\sum_N \left| I_{obs}^{\frac{1}{2}} - I_{calc}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_N I_{obs}^{\frac{1}{2}}}$$

Le R_B constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement. Par contre, la valeur R_{wp} est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil.

Parmi les autres facteurs utilisés, on peut également mentionner :

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{(N - P + C)}$$

$$R_{exp} = R_{wp} / \sqrt{\chi^2} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Où N, P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le "Goodness-of-Fit" χ^2 devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

On peut classer les facteurs d'accord en deux catégories :

- les facteurs de profil (R_p , R_{wp} , R_{exp} , et GoF) se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement

mathématique, le facteur pondéré, R_{wp} , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée χ^2 ; il sera, en conséquence, plus sensible à la fluctuation du fond continu. Il a pour forme limite, R_{exp} le facteur attendu en absence de toutes les erreurs systématiques, pour N observateurs et P paramètres variables. GoF permet de vérifier si les écarts sont purement statistiques; il informe sur la présence d'erreurs systématiques induites par mauvais choix du modèle.

- les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expressions ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

II.8. Précision et exactitude

L'indicateur de précision le plus utilisé dans la méthode de Rietveld est la déviation standard σ_j données par :

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - p + C} \right]^{1/2}$$

Où M_{jj} est un élément diagonal de la matrice inverse, N les nombres d'observables (les intensités y_i utilisées), P le nombre de paramètres ajustés et C le nombre de contraintes appliquées.

Les travaux de Young et al. [49] montrent que dans le cas des rayons X, le rapport entre les écarts types issus d'un monocristal est de 2 à 3 pour tous les paramètres affinés sauf pour les paramètres de position où ce rapport peut descendre jusqu'à 1.

II.9. L'indexation des diagrammes de poudre

II.9.1. Les Principes des méthodes utilisées

L'indexation automatique consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de d^*_{hkl} . Elle repose sur la résolution de l'équation suivante de forme quadratique :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*.c^* + 2lhc^*.a^* + 2hka^*.b$$

Où h , k , et l sont les indices de Miller. La résolution de cette équation a suscité de l'intérêt au tout début de la radiocristallographie en 1912. C'est ainsi que Runge [50], Ito [51] et Wolf ont jeté les bases de calcul dans le réseau réciproque. Toutefois, il faut signaler que cinquante années après n'ont pas suffi pour apporter une solution définitive à ce problème, la raison simple, est exprimée par Wolf qui écrivit : "it would be quite an easy puzzle to solve if errors of measurement did not exist" [52]. En effet une précision de l'ordre de 0.02° sur la position des pics est nécessaire pour obtenir une solution exhaustive. La résolution des diffractomètres actuels (FWHM de 0.04° pour les diffractomètres les plus récents, FWHM- 0.008° en 2θ pour les synchrotrons) permet d'atteindre une précision moyenne de l'ordre de 0.005° sur la position des pics. Les développements des différentes méthodes d'indexation sont décrits par Shirley [53,54] et Louër [55]

Nous donnons ici un aperçu sur les trois approches les plus importantes :

- ❖ la méthode de Runge-Ito-de Wolf, fondée sur la recherche de zones, s'appuie sur l'existence des relations particulières dans l'espace réciproque. Visser [56] a proposé ainsi le premier programme automatique (ITO) efficace pour l'indexation des diagrammes de poudre et qui s'avère performant pour les cristaux de basse symétrie.
- ❖ la procédure élaborée par Werner [57], basée sur une permutation des indices de Miller des raies de base et qui utilise la méthode d'essai et d'erreurs semi-exhaustive. Le principe de Werner est utilisé dans plusieurs programmes comme par exemple, les programmes réalisés par Taupin [58], KholBeck et Hörl [59] et le programme TREOR élaboré par Werner et al [60], ce programme est gratifié d'un taux de succès supérieur à 90% pour les symétries orthorhombiques ou plus élevées.
- ❖ la méthode dichotomique, fondée sur la variation des paramètres directs par dichotomies successives. Elle fut développée par Louër et Louër [61], puis par Louër et Vergas [62]. Dans la version récente, le programme Dicvol91 de Boultif et Louër [63], le programme a été optimisé en particulier pour les cas plus difficiles des basses symétries, à savoir les symétries monocliniques et tricliniques.

II.9.2. Les critères de qualité

Les programmes cités ci-dessus sont utilisables comme des boîtes noires et la question de savoir lequel est le plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend en partie du système cristallin. L'approche pragmatique, pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque ces programmes

gènèrent plus d'une solution, le meilleur et, il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou figure de mérite.

Deux critères sont couramment employés : M_N proposé par Wolf [64] et F_N introduit par Smith et Snyder [65]. Ces facteurs sont :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle\Delta Q_N\rangle N_{POSS}}$$

$$F_N = \frac{N}{\langle\Delta(2\theta)\rangle N_{POSS}}$$

Avec :

$Q = (1/d^2)$ et N_{poss} le nombre de raies calculées et théoriquement possible jusqu'à la n^{ième} raie observée. $\langle\Delta Q\rangle$ et $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ Sont les écarts moyens sur Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$.

Les figures de mérites les plus couramment utilisées sont M_N et F_N . La première est considérée comme étant plutôt sensible à la justesse de l'indexation alors que la seconde est plutôt décrite comme une mesure de la précision des données expérimentales. Il est bien sûr impossible de fixer une valeur absolue de M_N qui garantirait la validité d'une solution d'indexation, mais de fausses solutions ont généralement M_N inférieures à 10 alors que les solutions offrant des valeurs supérieures à 20 sont presque toujours correctes.

II.10. La détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction par poudres

C'est probablement l'aspect moderne de la diffraction par les poudres, le plus spectaculaire ces dernières années. Il s'explique par une conjonction de progrès survenus aux différents stades de l'analyse structurale, essentiellement le gain en résolution instrumentale. Le développement des procédures de décomposition et l'avènement des méthodes d'indexation très fiables et, enfin, l'usage routinier de l'analyse de Rietveld. Dans cette succession d'étapes, propres à une analyse, structurales, s'insère celles de la détermination de la structure à partir d'un nombre limité d'informations. Pour ce dernier à point, les méthodes habituelles de résolution en diffraction par les cristaux (fonction de Patterson méthodes directes et synthèse de Fourier) sont également utilisées en diffraction par les poudres.

II.10.1. L'origine de la résolution instrumentale *ab initio*

Les premiers auteurs à avoir associé les différentes phases de l'analyse structurale en diffraction par les poudres sont Berg et Werner [66]. En effet, à partir des données obtenues à l'aide d'une chambre photographique de Guinier-Hagg, ils ont procédé à la détermination de la phase $(\text{NH}_4)_4 [(\text{MoO}_2)_4 \text{O}_3] (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$, à l'aide d'une fonction de Patterson, puis affinés les paramètres atomiques par la méthode de Rietveld. Dans les années qui suivirent, seul Werner, au laboratoire de Arrhénius à Stockholm, a poursuivi ce genre d'études. Plus de sept ans après, plusieurs publications décrivant des résolutions structurales *ab initio* sont parues. Parmi les toutes premières, on peut citer celle de $\text{ZrKH}(\text{PO}_4)_2$ [67].

II.10.2. Acquisition des données

En raison du nombre limité de données fournies par le diagramme de poudre, la haute résolution, combinée avec l'utilisation d'une radiation strictement monochromatique est une nécessité pour obtenir d'une haute précision et réduire, ainsi, l'indétermination des intensités recueillies. La haute résolution diminue l'importance de la fonction d'appareillage $g(x)$ mais reste évidemment, sans effet sur le profil de raies $f(x)$, intrinsèque à l'échantillon. Dès lors, le rayonnement synchrotron n'apportera guère d'amélioration pour un diagramme qui est caractérisé par des élargissements non négligeables des raies de diffraction. Les performances du diffractomètre D500 siemens; sont adéquates pour envisager une analyse structurale *ab initio*.

II.10.3. Stratégie d'une détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction par les poudres

L'organigramme de la figure II.1 rend compte des étapes successives mises en œuvre lors d'une analyse *ab initio*, depuis l'enregistrement du diagramme jusqu'à l'affinement de la structure, en passant par la phase d'indexation et celle de la résolution structurale. Chacune de ces étapes doit être scrupuleusement appréhendée.

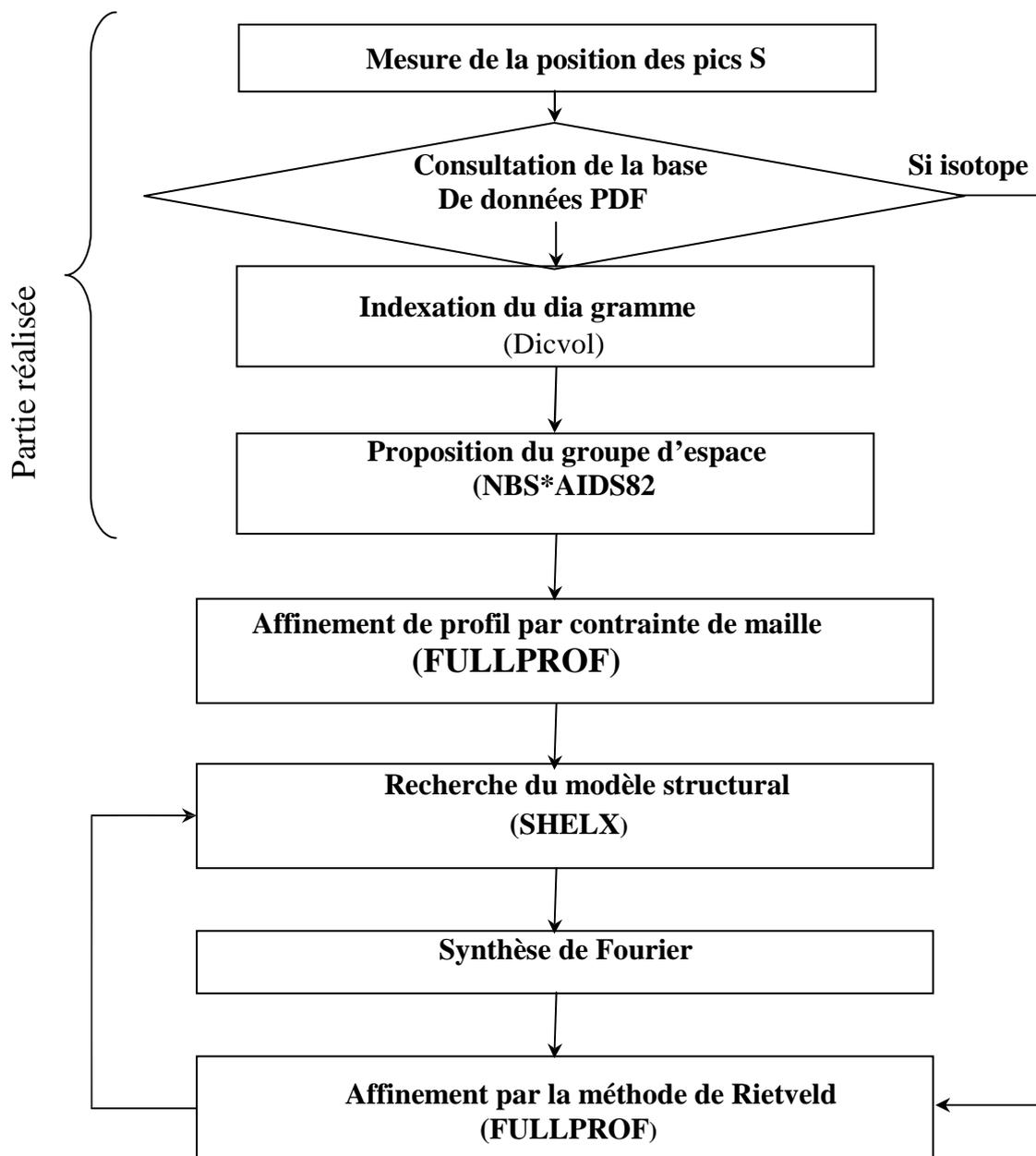


Figure II.1 : Organigramme des étapes successives de l'analyse structurale ab initio à partir des données de la diffraction par les poudres.

II.10.3.1. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD)

Après l'enregistrement des données, la consultation de la base des données PDF-2 (ICDD) permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un solide isotope et proposer un modèle structural. Si tel est le cas, il convient de passer à l'étape finale de présence de l'information structurale.

II.10.3.2. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace

L'étape suivante consiste à reconstruire géométriquement le réseau réciproque tridimensionnel au moyen des programmes d'indexation automatique. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. L'indexation *ab initio* d'un diagramme de poudre exige une erreur absolue inférieure à 0.03° (\varnothing) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette position peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de 0.002° (\varnothing)) pour le diffractomètre D500 Siemens).

Pour l'indexation, on choisit les données : pas celles qui sont douteuses; en principe les vingt premières réflexions (en partant des petits angles) suffisent. Dans le cadre de ce scénario nous allons tester le programme DICVOL. La dernière étape dans l'indexation est de choisir les meilleures solutions parmi les solutions proposées. Les meilleures solutions sont les solutions communes entre les résultats obtenus et qui ont des facteurs de mérites les plus élevés.

Les groupes spatiaux sont déduits par extinctions systématiques. Ce choix est d'autant plus facile que la symétrie est basse. C'est la raison pour laquelle, les systèmes monocliniques sont parmi ceux que se rencontrent le plus fréquemment dans la résolution de structure *ab initio* publiées jusqu'alors.

II.10.3.4. Recherche du modèle structural

Ces facteurs extraits sont utilisés pour la proposition d'un modèle initial pour démarrer un affinement. La structure n'est pas encore nécessairement complète à ce stade et il sera peut-être indispensable de récupérer de nouveaux "|Fobs|" en fin d'affinement de structure par la méthode de Rietveld et de les réinjecter dans SHELX76 ou SHELXL93 afin de réaliser une nouvelle synthèse de Fourier différence. Ainsi de suite jusqu'à satisfaction finale. Les résultats sont ceux du dernier affinement par la méthode de Rietveld. SHELX est un programme qui est basé sur l'utilisation des méthodes directes et les méthodes de Patterson pour déterminer un modèle structural.

II.10.3.5. Affinement par la méthode de Rietveld

La méthode Rietveld est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure. Elle est utilisée au stade quasi final d'une détermination structurale *ab initio* ou bien d'un affinement par isotypie.

Parfois, il est préférable de limiter les paramètres affinés dans un domaine raisonnable par un système de contraintes strictes, comme par exemple lorsque nous faisons contraindre les paramètres de déplacement et tous les atomes chimiquement équivalents à être égaux. On peut également contraindre les taux d'occupation des sites cristallographiquement distincts et partiellement occupés pour satisfaire la composition chimique du composé.

Références

- [1] G. J. McIntyre & R. F. D. Stansfield, *Crystal Diffractometers*, *Acta Cryst.* A44, 257-262 (1988).
- [2] R. Kahn, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas, & D. André, *J. Appl. Cryst.* 15, 330- 337.(1982)
- [3] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, 166A, 16 (1938)
- [4] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 19, 1068 (1948).
- [5] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 21, 126 (1950).
- [6] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 25, 155 (1955).
- [7] G. Caglioti, A. Paoletti & F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.*, 3, 223 (1958).
- [8] P. Sherrer, *Gött. Nachr.*, 2, 98 (1918).
- [9] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. Addison-Wesley, New York (1974)
- [10] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley, New-York (1969).
- [11] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld & J. W. Visser, *Powder diffract.*, 1, 211(1986)
- [12] G. N. J. Wagner, *Met. Soc. Conf.*, 36, 219 (1966).
- [13] G. S. Smith, *J. Appl. Cryst.*, 10, 252 (1977).
- [14] D. K. Smith, *reviews in mineralogy* 17, 183 (1989)
- [15] R. L. Snyder, *In advance in materials characterisation II*, Ed. Plenum Press, 449 (1983).
- [16] P. Suortti, *Rietveld Method*, R. A. Young, Oxford University Press (1993).
- [17] J. I. Langford, *Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II*, Nist special publ., 846, 110 (1992).
- [18] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 19, 440 (1986).
- [19] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Method*, 35, 223 (1958).
- [20] R. W. Cheary & J. P. Cline, *advances in X-ray analysis*, 38 (1994).
- [21] E. Prince, Seattle, Washington. Notes available from the American crystallographic Association, Po. Box96, Ellicott station, Buffalo, NY 14205-0096 (1989).
- [22] G. S. Pawley. *J. Appl. Cryst.*, 14, 357 (1981).
- [23] J. C. Taylor, S. A. miller & D. M. Bibby, *Z. Krist.*, 176, 183 (1985).
- [24] A. Le Bail, *Accuracy in powder diffraction II*, Nist Special publication, 846, (1992).
- [25] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallogr.*, 22, 151 Hens (1967).
- [26] H. M. Rietveld, *J. Apply. Cryst.* , 2, 65 (1969).
- [27] A. W. Hewat, ILL Grenoble (1973).
- [28] R. B. Von Dreele, J. D. Jorgenson, and C. G. Winsdor, *J. Appl. Cryst.*, 15, 581(1962).
- [29] G. Malmros and J. O. Thomas, *J. Apply. Cryst.*, 10, 7 (1977).
- [30] C. P. Kattak and D. E. Cox, *J. Apply. Cryst.*, 10, 405 (1977).
- [31] G. S. Pawley, G. A. Mackenzie & O. W. Dietrich, *Acta Cryst.*, A33, 142 (1977).
- [32] C. Bearlocher, in *Proc. Int. Conf. On Zeolithe* (Butterworths, London) (1993).
- [33] C. Larson & R. B. Von Dreele, in *Laure*, 86 (1986).
- [34] D. B. Wiles & R. A. Young, *J. Appl. Cryst.*, 14, 149 (1981).
- [35] J. W. Richardson, *Rietveld Method*, R. A. Young , 5 (1993).
- [36] P. Riello, G. Fagherazzi, D. Ciementie & P. C anto, *J. Apply. Cryst.*, 28, 115 (1996).
- [37] P. Riellon, G. Fagherazzi, D. Cimentie & P. Canto, *J. Appl. Cryst.*, 28, 121 (1995).

- [38] J.P.Eberhart," Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin Editeur (1976).
- [39] A. J. C. Wilson, Ed. Eindhoven (1963).
- [40] C. E. Matulis & J. C. Taylor, *J. Appl. Cryst.*, 26, 351 (1993).
- [41] L. Alexander, *J. Appl. Cryst.*, 19, 1068 (1948).
- [42] R. Ouahes, *Eléments de radiocristallographie*, Ed. OPU, Alger (1984).
- [43] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld & J. W. Visser, *Powder Diffraction*, 1, 211 (1986)
- [44] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer & E. J. Sonneveld, *Rietveld Method, Monograph on crystallography on crystallography*, 5, (1993).
- [45] J. I. Langford, A. Auffrédic, J. P. Louër, A. Louër, A. Boultif, *J. Appl. Cryst.*, 26, 22 (1993).
- [46] I. Lutteritti, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 23, 246 (1994).
- [47] R. J. Hill & H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.*, 20, 356 (1987).
- [48] E. Jansen, W. Schäfer & G. Will, *J. Appl. Cryst.* 27, 492 (1994)
- [49] R. A. Young, P. E. Mackie & Vyon Dreele, *J. Appl. Cryst.*, 10, (1997).
- [50] C. Runge, *Phys. Z.*, 18, 509 (1917).
- [51] T. Ito, *Nature*, 164, 755 (1949).
- [52] P. M. Wolf, *Acta Cryst.* 10, 590 (1964).
- [53] R. Shirley, *Computing in crystallography*, Ed. H. Shenk, Delf Univ. Press, 221(1990).
- [54] R. Shirley, *Nat. Bur. Stand., (us) spec. Publ.*, N° 567, 361 (1980).
- [55] D. Louër, *Mater. Sci. Forum*, (1991).
- [56] G. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2, 89 (1969).
- [57] P. Werner, *Ziests. Krist.*, 120, 375 (1964).
- [58] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, 6,380 (1973).
- [59] F. Kholbeck & E. M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, 2, 89 (1969).
- [60] P. E. Werner, L. Erickson & H. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, 18, 367 (1985).
- [61] D. Louër & M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 5, 271 (1972).
- [62] D. Louër & R. Vergas, *J. Appl. Cryst.*, 15, 542 (1982).
- [63] A. Boultif & D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 24, 987 (1991).
- [64] P. M. Wolf, *J. Appl. Cryst.*, 12, 60 (1968).
- [65] G. S. Smith & R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, 12, 60 (1979).
- [66] J. E. Berg & P. E. Werner, *Zests. Krist.*,145, 310 (1977).
- [67] A. Clearfield, L. B. Mc. Cusker & P. R. Rudolf. *Inorg. Chem*, 23, 4679 (1984).

CHAPITRE III

Rappel Bibliographique

III.1. Introduction

Ce mémoire est destiné à l'étude des précurseurs à base d'oxalate, oxalate mixte de Zirconium, Plomb et de Cadmium, dans cette espace, on exposera quelques données bibliographiques sur la synthèse et l'étude structurale des oxalates de zirconium, plomb et cadmium a partir de l'acide oxalique.

III.2. La chimie de L'acide oxalique

L'acide oxalique de formule brute HOOC-COOH ou l'acide éthanedioïque d'après la nomenclature officielle est le plus simple des acides di carboxyliques aliphatiques. Le produit commercial est dihydraté, HOOC-COOH, 2H₂O.

Le composé chimique pur a été découvert en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele en procédant à l'oxydation du sucre par l'acide nitrique d'où son autre nom : l'acide de sucre. Friedrich Wöhler synthétise en 1824 ce produit naturel, et inaugure ainsi la synthèse chimique de produit naturel, détruisant la vigueur des doctrines vitalistes qui séparaient drastiquement autrefois le règne minéral du règne végétal ou animal. Les oxalates sont présents dans l'urine animale et humaine, ils forment aussi des composés minéraux dans les rognons de silex [10].

De façon industrielle (Rhône-Poulenc), l'acide oxalique est obtenu par deux oxydations successives, à l'aide d'acide nitrique puis de dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur [10].

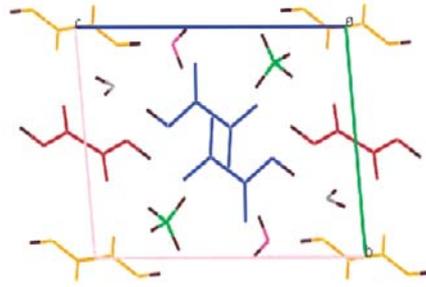
III.3. les données structurales de l'acide oxalique

L'étude structurale de l'acide oxalique est déjà étudiée depuis 1880, il se trouve en deux formes dihydraté [C₂H₂O₄. 2(H₂O)] et anhydre. Chaque forme entre ces deux structures hydrates ou anhydrites dérive en deux variété donc on a quatre structures d'acide oxalique.

1- L'acide oxalique dihydrate [C₂H₂O₄. 2(H₂O)] [1] a déjà deux variétés :

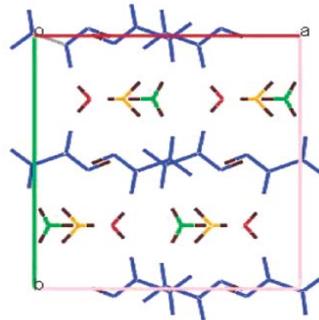
a) L'un cristallise dans le groupe d'espace P-1, du système triclinique avec les paramètres de maille suivants (Fig1) :

$$a = 6.3383(2) \text{ \AA}, \quad b = 7.2307(2) \text{ \AA}, \quad c = 10.5577(4) \text{ \AA}, \\ \alpha = 94.224(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 100.271(2) \text{ \AA}, \quad \gamma = 97.775(2) \text{ \AA}.$$



FigIII.1: l'unité asymétrique de la forme triclinique de l'acide oxalique

- b) Et l'autre cristallise dans le groupe d'espace $P nma$, du système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants (Fig 2) :
- $a = 11.231(2) \text{ \AA}$, $b = 12.330(2) \text{ \AA}$, $c = 6.908(1) \text{ \AA}$.



FigIII.2: l'unité asymétrique de la deuxième forme orthorhombique de l'acide oxalique

2- L'acide oxalique anhydres [2] est aussi cristallise en deux structures α et β .

a) L'acide oxalique α :

La Forme α d'acide oxalique cristallise dans le système orthorhombique, du groupe espace $P cab$, et de paramètres de maille :

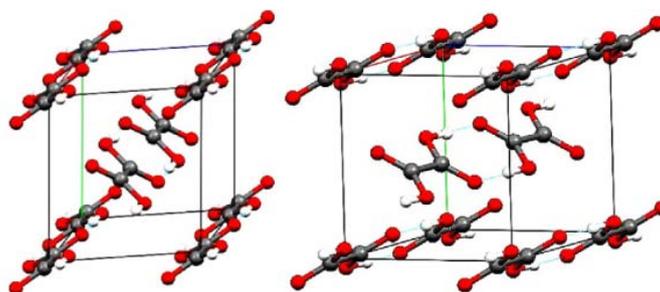
$$a = 6.548(5) \text{ \AA}, \quad b = 7.844(5) \text{ \AA}, \quad c = 6.086(1) \text{ \AA}.$$

Ilya quatre molécules d'acide oxalique par maille.

b) L'acide oxalique β :

La Forme β cristallise dans le système monoclinique de groupe espace $P 2_1/c$ et de dimensions $a = 5.330 \text{ \AA}$, $b = 6.015 \text{ \AA}$, $c = 5.436 \text{ \AA}$ et $\beta = 115.8338^\circ$.

Il existe deux molécules de l'acide oxalique par maille liée entre eux par les liaisons hydrogènes 2.674 \AA [3] (fig. 3).



FigIII.3: Vue spatiale de l'arrangement structurale de β -acide oxalique

III.4. La chimie des oxalates de Zirconium, cobalt ,plomb et de Cadmium

III.4. 1. Les oxalates de cadmium hydratés

Le composé $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par la méthode de sol gel [4]. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique (Merck) et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4.5. Ce composé a été obtenu par addition 1.5M chlorure de cadmium (Merck) a la solution obtenu dans une bombe hydrothermale. Un cristal a été sélectionné et résolu à partir des données de la diffraction des rayons X. Il cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille : $a = 6.0059 (4) \text{ \AA}$, $b = 6.6632 (3) \text{ \AA}$, $c = 8.4925(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.71^\circ$, $\beta = 98.99^\circ$, $\gamma = 74.66^\circ$.

III.4. 2. Les oxalates de cadmium anhydrate

Dans une bombe hydrothermale, un mélange : d'oxalate de cadmium (II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.65 mmol), $\text{K}_2 \text{ C}_2 \text{ O}_4$ (3.25 mmol) et de l'eau distillée (8 ml), a été chauffé à 423K pendant 100 heures. Les cristaux de $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$ [6]. Un cristal incolore bipyramidale formes a été sélectionné et résolu à partir des données de la diffraction des rayons X. Il cristallise dans le système monoclinique du groupe espace $P 2_1/n$ et de paramètres de maille :

$a = 5.8260 (5) \text{ \AA}$, $b = 5.2520 (7) \text{ \AA}$, $c = 5.8320 (7) \text{ \AA}$, ET $\beta = 113.86(2)^\circ$

III.4.3. L'oxalate de cobalt dihydraté

L'oxalate de cobalt dihydrate cristallise dans le système monoclinique du groupe espace P21/m et de paramètres de maille $a=6.26$, $b=7.80$ et $c=6.62$ et $\beta=131.57$ [9].

III.5. les oxalates de plomb

1. L'oxalate de plomb anhydre PbC_2O_4

Il peut être obtenu par addition d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O à une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$. Le précipité obtenu est alors séché à $120^\circ C$ pendant 24 heures. Des cristaux de PbC_2O_4 ont été obtenus [3] par addition simultanée de $Pb(NO_3)_2$ et d'oxalate de sodium à 400 ml d'eau sous agitation continue à des températures de 25 à $61^\circ C$ durant 2 à 24 heures. La structure de PbC_2O_4 a été résolue par Christensen et *al.* [4] à partir des données de la diffraction des rayons X et de celle de la diffraction neutronique. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille :

$a=5,557(1)$ Å, $b=6,9772(1)$ Å, $c=5,5726(1)$ Å, $\alpha=109,554(1)^\circ$, $\beta=113,610(1)^\circ$,
 $\gamma=88,802(1)^\circ$.

2. Les oxalates de plomb hydraté PbC_2O_4, nH_2O

Virovets [5] a étudié la structure de $PbC_2O_4, 2H_2O$ commercial. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille : $a=5,557(1)$ Å, $b=6,9772(1)$ Å et $c=5,5726(1)$ Å. Huang Wang [6] a obtenu le composé trihydraté $PbC_2O_4, 3H_2O$ par évaporation lente de la solution obtenue à partir de carbonate de plomb $PbCO_3$, d'acide perchlorique $HClO_4$ et d'acide oxalique. Ce composé est triclinique avec les paramètres de maille suivants : $a=6,008(1)$ Å , $b=6,671(1)$ Å , $c=8,493(1)$ Å $\alpha = 74,70(1)^\circ$, $\beta =74,33(1)^\circ$ et $\gamma =80,98(1)^\circ$.

3. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexahydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4.6H_2O$

Le mélange de 1g de nitrate de zirconium $Zr(NO_3)_2$ (Alpha 99.9%) et de 0.62g de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (Prolabo, Rectapur) a été dissout [9] dans 2ml d'acide nitrique de concentration égale à 3 mol.l^{-1} à température ambiante .A cette solution portée à $345K$, une solution d'acide oxalique de concentration égale à 0.5 mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à

température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique avec des paramètres de maille suivants :

$a = 9.537(1) \text{ \AA}$, $b = 29.622(3) \text{ \AA}$, $c = 8.9398(9) \text{ \AA}$, $\beta = 121.19(4)^\circ$.

4. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

L'oxalate mixte a été obtenu [9] suivant le même mode opératoire précédent, la différence c'est que la solution nitrique a été portée à 303K avant précipitation par la solution d'acide oxalique de concentration 0.5M. Ce composé a une solution orthorhombique de paramètres de maille : $a = 22.426(4) \text{ \AA}$, $b = 11.559(2) \text{ \AA}$, $c = 8.855(1) \text{ \AA}$.

III.6. natrium (L'oxalate de Sodium)

Le composé $\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$, cristallise [7] dans le système monoclinique, du group espace $\text{P}2_1/\text{c}$, et paramètres de maille $a = 3.449 (2)$, $b = 5.243(3)$, $c = 10.375 (4)\text{A}$, $\beta = 92.66 (4)^\circ$. l'affinement de structure est complète a la final de $R = 0.030$ du 270 réflexions. La structure obtenu est très proche de cel étudié par Jeffrey & Parry [8].

Références

- [1] Mazal Wenger and Joel Bernstein .molecular pharmaceuticals ACS vol. 4, no. 3, 355-359 (2007).
- [2] by j. L. Derissen and p. H. Smit Acta Cryst.. B30, 2240 (1974).
- [3] Marek Boczar a, Rafał Kurczab a,b , Marek J. Wo' jcik Vibrational Spectroscopy 32-343 (2000).
- [4] B. Christensen Inorganica Chimica Acta 85–102. (2002).
- [5] Sheng-Qing Xia, Sheng-Min Hu, Jing-Cao Dai, Xin-Tao Wu , Zhi-Yong Fu, Jian-Jun Zhang, Wen-Xin Du. Polyhedron 23 1003–1009 (2004).
- [6] Huang Wang .Acta Cryst. C57, 1012-1013. (2001).
- [7] By D. A. Reed and M. m. olmsted Acta Cryst. B37, 938-939 (1981).
- [8] Jeffrey & Parry [J. Am. Chem. Soc. 76, 5283-5286]. (1954).
- [9] G. Avond, H. Pezerat, J.-P. Lagier, and J. Dubernat, Rev. Chim. Miner., 6, 1095-1106 (1969).
- [10] I.IMAZ, Thèse de doctorat, université de bordeaux I (2005).

CHAPITRE IV

*Etude cristallographique et spectroscopique de
deux Variétés d'oxalates mixtes de
plomb zirconium $PbZr (C_2O_4)_3, xH_2O$*

IV.1- introduction

La connaissance du réseau cristallin est accessible lors ce qu'en étude le diagramme de diffraction des poudres, qui permet de déterminer, les indices (h k l) de la famille des plans correspondante, pour chaque raie.

Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années sur l'indexation automatique. Les raisons de ce renouveau sont dues à l'orientation de la qualité des diagrammes de diffraction, mais aussi aux développements des méthodes d'analyse.

Les travaux le plus récents en ce qui concerne l'indexation automatique d'un diagramme de diffraction de RX par un solide polycristallin ont montré que les chances de succès sont actuellement très grandes, de l'ordre de 95%, lorsque les données expérimentales sont de haute qualité [1]. Pour notre part, nous avons utilisé, pour la détermination des mailles, le programme DICVOL 04 [3] (méthode d'indexation).

Ce chapitre comprendra donc deux parties qui concerneront successivement, la synthèse de ce composé, l'indexation et la détermination de sa maille et la caractérisation par infrarouge.

IV.2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA VARIETE MONOCLINIQUE DE $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

IV.2.1. Préparation de l'échantillon :

Dans un premier temps on dissoudre 1mmole de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99 % pure de Riedel-de Haën), et 1mmole $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3$ (99 % pure de Fluka-Garantie fur). Dans un 10 ml, chaqu'un a cote. L'addition progressive (goutte a goutte) de l'acide oxalique Sous agitation et en température ambiante sur le mélange réactionnel jusqu'a l'apparition d'un précipite, le précipité obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

IV.2.2. Enregistrement et exploitation des spectres :

Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée, les trois grandeurs les plus importantes sont : La position, l'intensité et la largeur à mi hauteur des raies de diffraction.

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS. Opérant en géométrie focalisant de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine 6° - 80° (2θ) à pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 23 secondes par pas. (Figure IV-1)

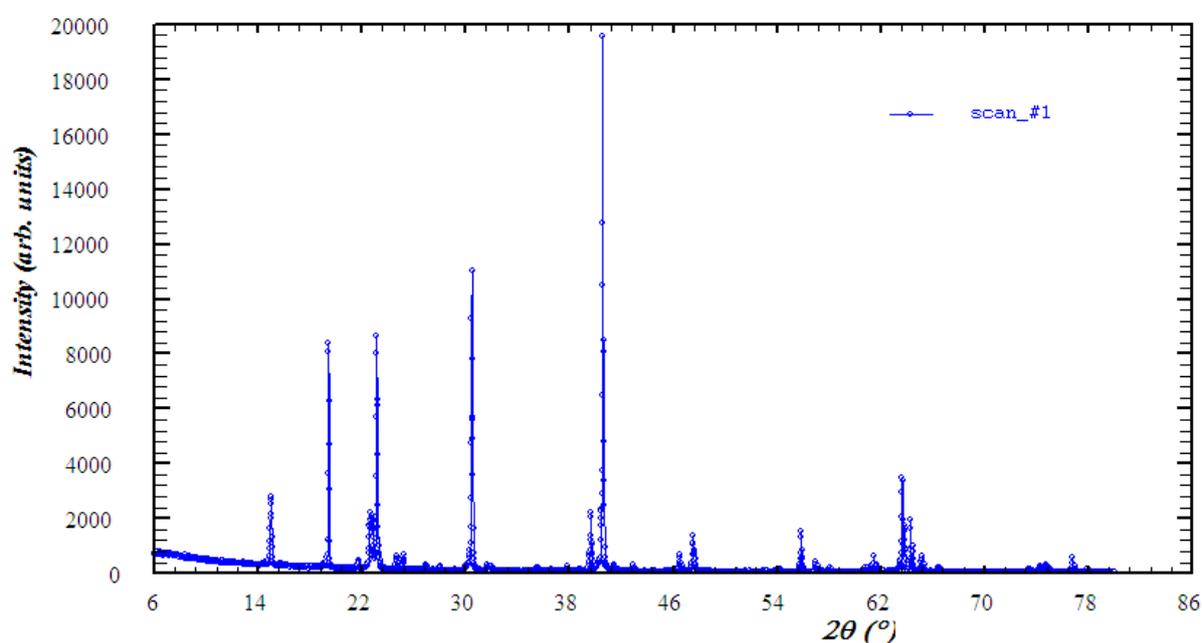


Figure IV-1 : le digramme de diffraction des rayons X de la variété monoclinique de $PbZr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$

IV.2.3- Détermination des positions des raies

A l'aide du programme de *fitting* « Win-fit » du logiciel Winplotr [2], nous déterminons les positions des raies de diffraction. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de $PbZr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ est illustré sur la figure IV-2.

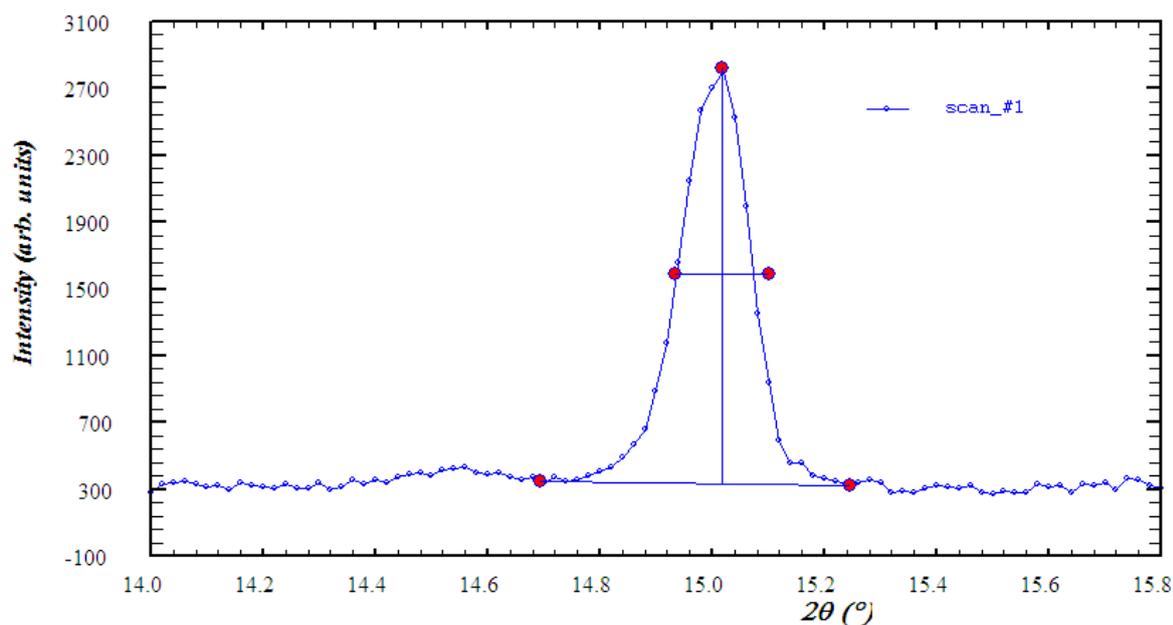


Figure IV-2 : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La figure IV-3 montre un bon ajustement entre la raie calculée et observée.

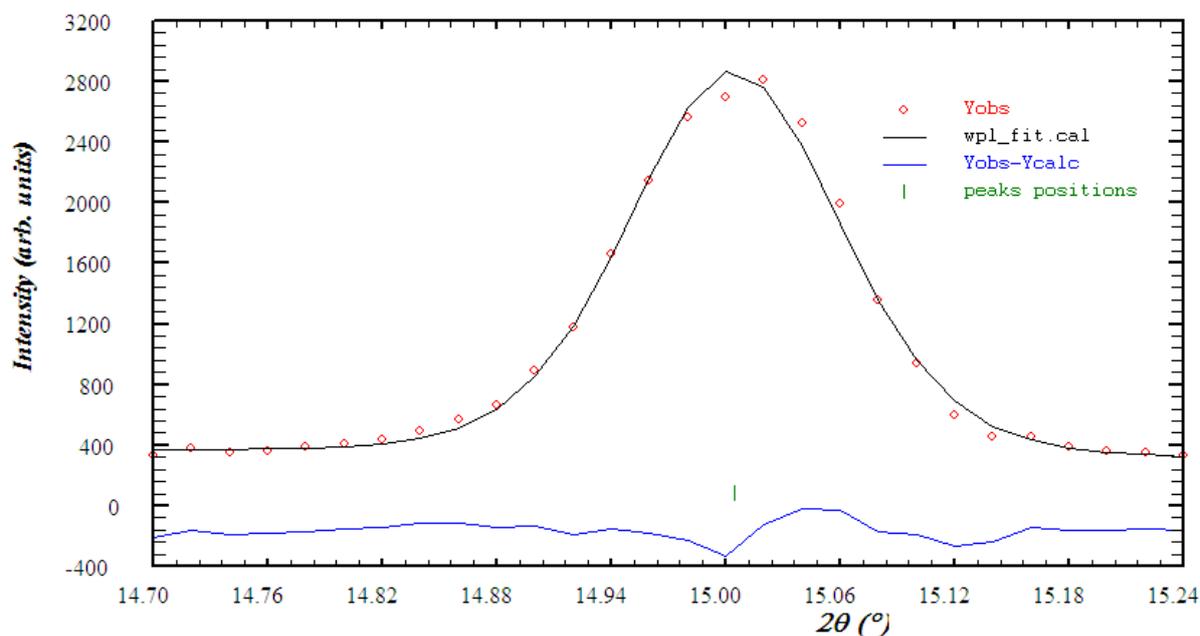
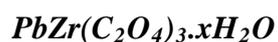


Figure IV-3 : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Les détails de l'application de fit (positions exactes des pics, intensités et les facteurs de qualité R_p et R_{wp}) sont résumés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé



Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
14.995	392.04	3.6	4.7
19.460	772.57	3.4	4.0
22.650	144.13	3.7	5.0
22.778	237.15		
22.800	271.75		
23.080	1021.34	3.3	4.4
23.162	54.38		
23.168	55.60		
23.180	57.22		
24.733	26.90	3.0	4.9
24.822	32.76		
25.165	28 .00	3 .8	4.8
25.276	31.77		
30.370	482.14	6.7	8.7
30.465	1516.00		
30.554	122.10		
35.594	28.80	5.9	7.7
39.529	46.26	6.8	9.0
39.624	179.26		
40.532	1880.36	6.7	9.4
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rp=4.69	Rwp=6.26

IV.2.4- Indexation de diagramme de poudre

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL 04 [3], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées.

Le fichier d'entrée (*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax, β max, Vmax.... Le fichier de sortie (*.out) montre les détails des résultats de l'indexation.

L'indexation du diagramme de poudre du composé $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [3] a conduit à une solution monoclinique de paramètres : $a = 11.986(1) \text{ \AA}$, $b = 5.245(3) \text{ \AA}$, $c = 11.842(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.786^\circ$ et $V = 733.62 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M_{20} = 62.2$ et $F_{20} = 76.3$ (0.0028, 93). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a = 11.985(2) \text{ \AA}$, $b = 5.245(1) \text{ \AA}$, $c = 11.842(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.783^\circ$ et $V = 733.595 \text{ \AA}^3$. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques. Le fichier sortie pour ce programme est "PDFEAPC.OUT" contient 2θ observer, 2θ calculer, $\Delta 2\theta$ et enfin les meilleurs résultats confirmés par les figures de mérites M, F.

Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M_{20} = 54.3$ et $F_{20} = 66.2$ (0031; 94). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : $P 2/m$. Le tableau IV-3 rassemble les résultats de l'affinement par NBS*AIDS83 du composé $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tableau IV-2 : Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04.

Fichier d'entrée.in

```
(PbZr(C2O4)3.H2O.) m
20 2 0 0 0 1 0
30. 30. 30. 0. 800. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. 0 0 0
14.995
19.460
22.650
22.778
22.800
23.080
23.162
23.168
23.180
24.733
24.822
25.165
25.276
30.370
30.465
30.554
35.590
39.529
39.624
40.532
```

La solution obtenue a été utilisée pour la recherche d'éventuelles phases isostructurales dans la base de données ICSD, recherche qui s'est avérée vaine.

**Tableau IV-3: Indexation du diagramme de diffraction X du composé
PbZr(C₂O₄)₃.xH₂O.**

N	D_{OBS}	D_{CAL}	HKL	2θ_{OBS}	2θ_{CAL}	Δ2θ
1	5.90345	5.90567	2 0 0	14.995	14.989	0.006
2	4.55783	4.55582	2 0 -2	19.460	19.469	-0.009
3	3.92261	3.92171	2 1 0	22.650	22.655	-0.005
4	3.90086	3.90073	0 1 2	22.778	22.779	-0.001
5	3.89714	3.88985	0 0 3	22.800	22.843	-0.043
6	3.85049	3.85097	2 1 -1	23.080	23.077	0.003
7	3.83705	3.83604	1 1 -2	23.162	23.160	-0.002
8	3.83607	3.83604	1 1 -2	23.168	23.168	0.000
9	3.83574	3.83604	1 1 -2	23.180	23.178	-0.002
10	3.59677	3.59683	2 1 1	24.733	24.733	0.000
11	3.58407	3.58466	1 1 2	24.822	24.818	0.004
12	3.53599	3.53633	2 0 -3	25.165	25.163	0.002
13	3.52072	3.52110	1 0 3	25.276	25.273	0.003
14	2.94078	2.94327	3 1 -2	30.370	30.344	0.026
15	2.93183	2.93216	2 1 -3	30.465	30.461	0.004
16	2.92349	2.92346	1 1 3	30.554	30.554	0.000
17	2.52051	2.52026	1 2 -1	35.590	35.594	-0.004
18	2.27795	2.27791	4 0 -4	39.529	39.530	-0.001
19	2.27270	2.27289	2 2 -2	39.624	39.621	0.003
20	2.22386	2.22363	2 1 4	40.532	40.536	-0.004
M (2θ)				55		
F (2θ)				67		

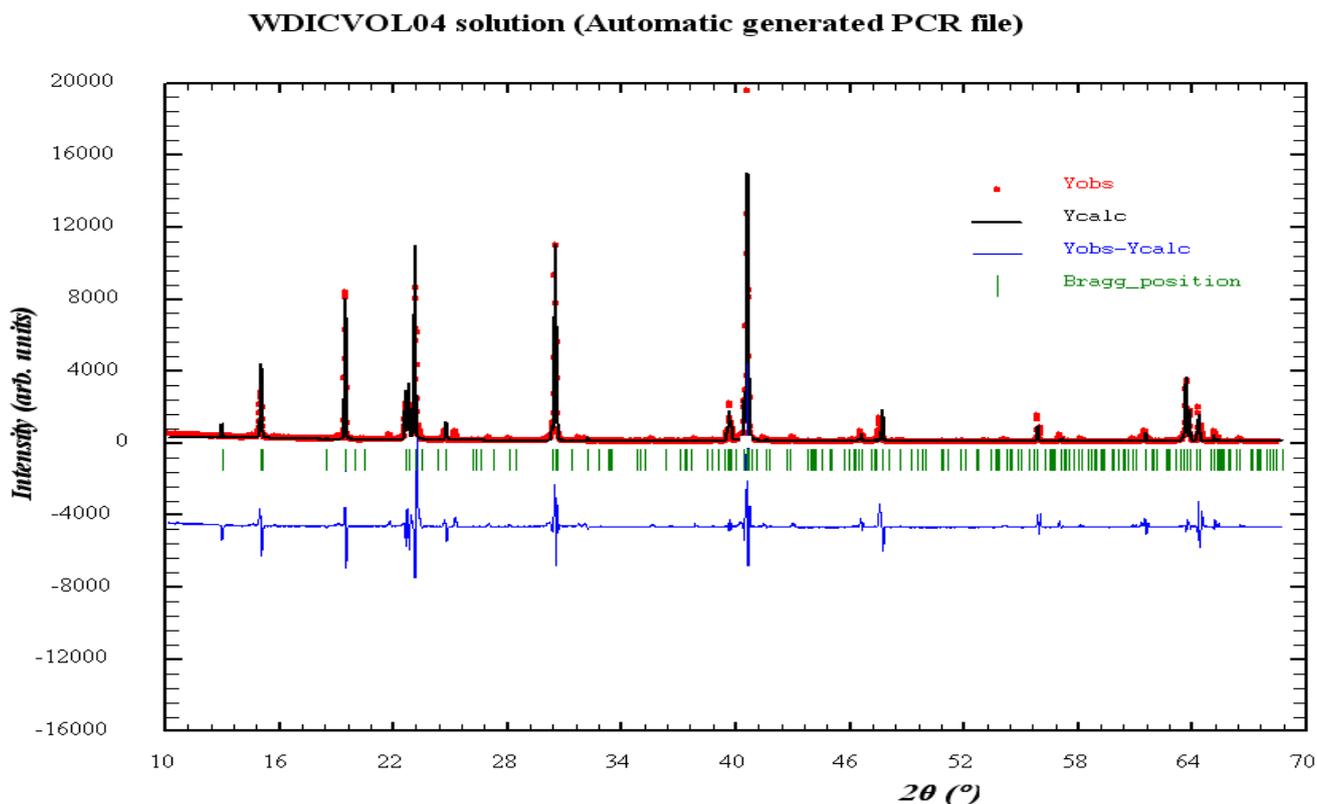
L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [5]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés $|F_{\text{obs}}|$. Cette opération s'effectue avec l'option "full-pattern matching" du programme FULLPROF [6] lequel est introduit dans le logiciel WinPloter [7].

Le protocole général d'affinement qui a été utilisé, par ordre (fichier .pcr représenté dans l'annexe), est le suivant :

- Correction du décalage du zéro du détecteur ;
- Cinq coefficients d'un polynôme décrivant la dépendance angulaire du fond continu ;
- Les paramètres de maille a, b, c et β ;
- Coefficients U, V et W définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).

IV.2.5. Le diagramme de Rietveld :

Le diagramme de Rietveld représenté sur la figure IV.4 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé.



IV.2.6. Etude spectroscopique par IR

La méthode spectroscopique utilisée dans cette étude sont la spectroscopie Infra Rouge (IR) .dans une étape préliminaire de l'investigation, a permis de caractériser sommairement le produit obtenu.

Le spectre Infra Rouge (Figure IV.5), réalisé sur des pastilles de KBr du produit obtenu, a été enregistré sur le spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES du département de Chimie de l'Université de Constantine.

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis d'une étape préliminaire de caractérisée le composé synthétisé. L'oxalate mixte de de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, x\text{H}_2\text{O}$ présente une large zone d'absorption entre 3660 et 300 cm^{-1} (*figure IV.5*) qui correspond aux vibrations suivantes :

- ν OH de l'eau associé (bande moyenne $3093.6\text{-}3652.9 \text{ cm}^{-1}$).
- Une bande d'absorption ν (C=O) vers 1627.8 cm^{-1} qui confirme la présence du groupement carbonyle.
- On observe deux pics de vibration ν (C-O) à 1388.7 et 1346.2 cm^{-1} .

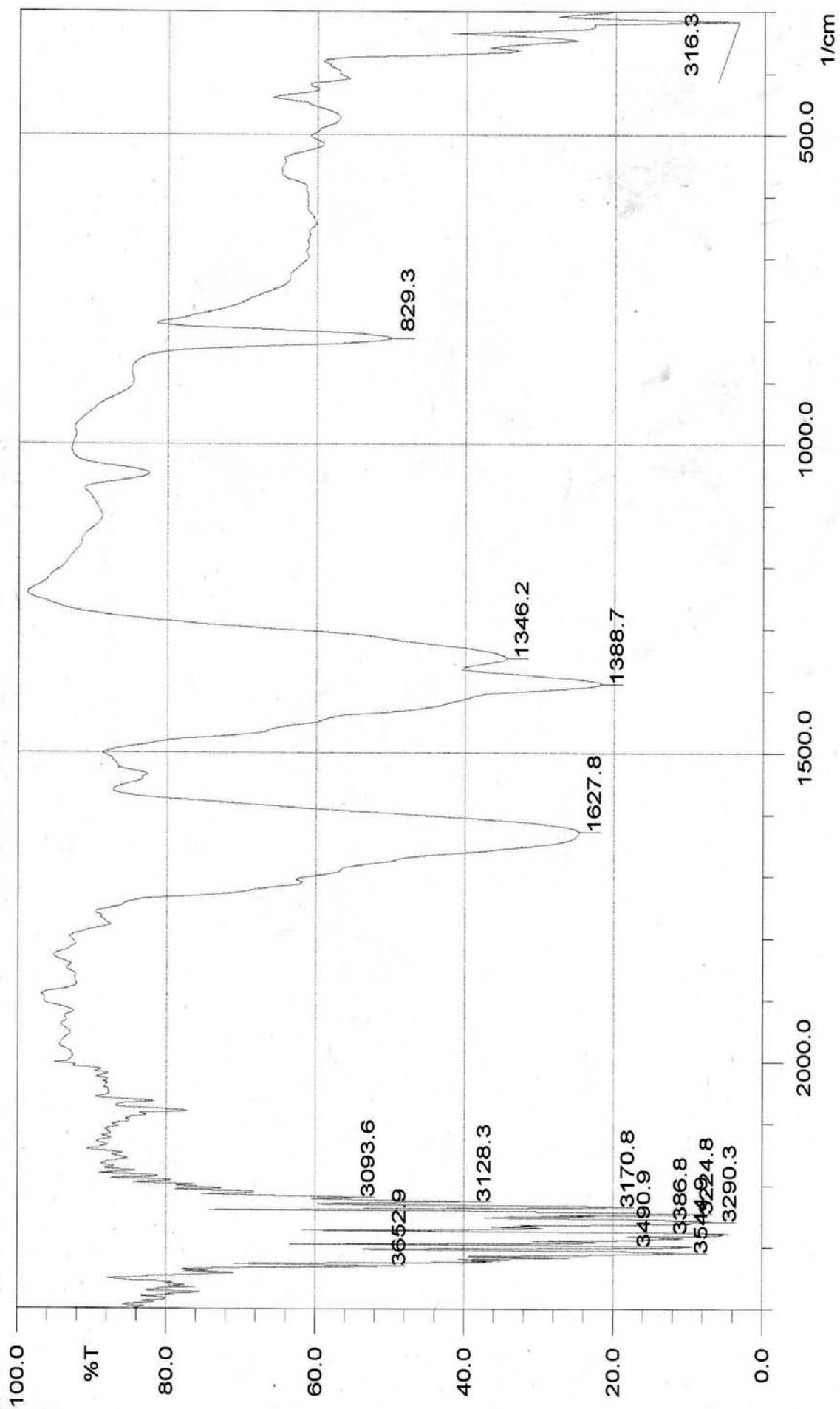


Figure IV.5 : Le spectre infra-rouge de la variété monoclinique de $Pb Zr (C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$

IV.3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA VARIETE ORTHORHOMBIQUE DE $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

IV.3.1. Préparation de l'échantillon :

L'oxalate mixte a été obtenu suivant le même mode opératoire précédente, la différence c'est que la solution nitrique a été portée à 70 C° avant l'addition progressive (goutte a goutte) de l'acide oxalique Sous agitation sur le mélange réactionnel jusqu'à l'apparition d'un précipité par la solution d'acide oxalique de concentration 0.5M.

La poudre déposée sur le porte échantillon et pressé manuellement à l'aide d'une lame en verre de surface plane. Cette opération, nécessaire aux enregistrements aux RX fonctionnant en géométrie Bragg- Brentano, risque malheureusement, si la poudre est trop pressée, de favoriser une orientation préférentielle qui sera gênante pour exploiter les intensités des raies.

L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine 6°-45° avec un pas de 0.04 (2 θ) et temps de comptage de 2 secondes par pas. Les données des rayons x sont illustres dans la Figure IV.6.

IV.3.2. Détermination des positions des raies

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de *fitting* « Win-fit » du logiciel Winplotr [2]. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-Voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est illustré sur la figure IV-2.

Les détails de l'application de fit (positions exactes des pics, intensités et les facteurs de qualité Rp et Rwp) sont résumés dans le Tableau IV-4.

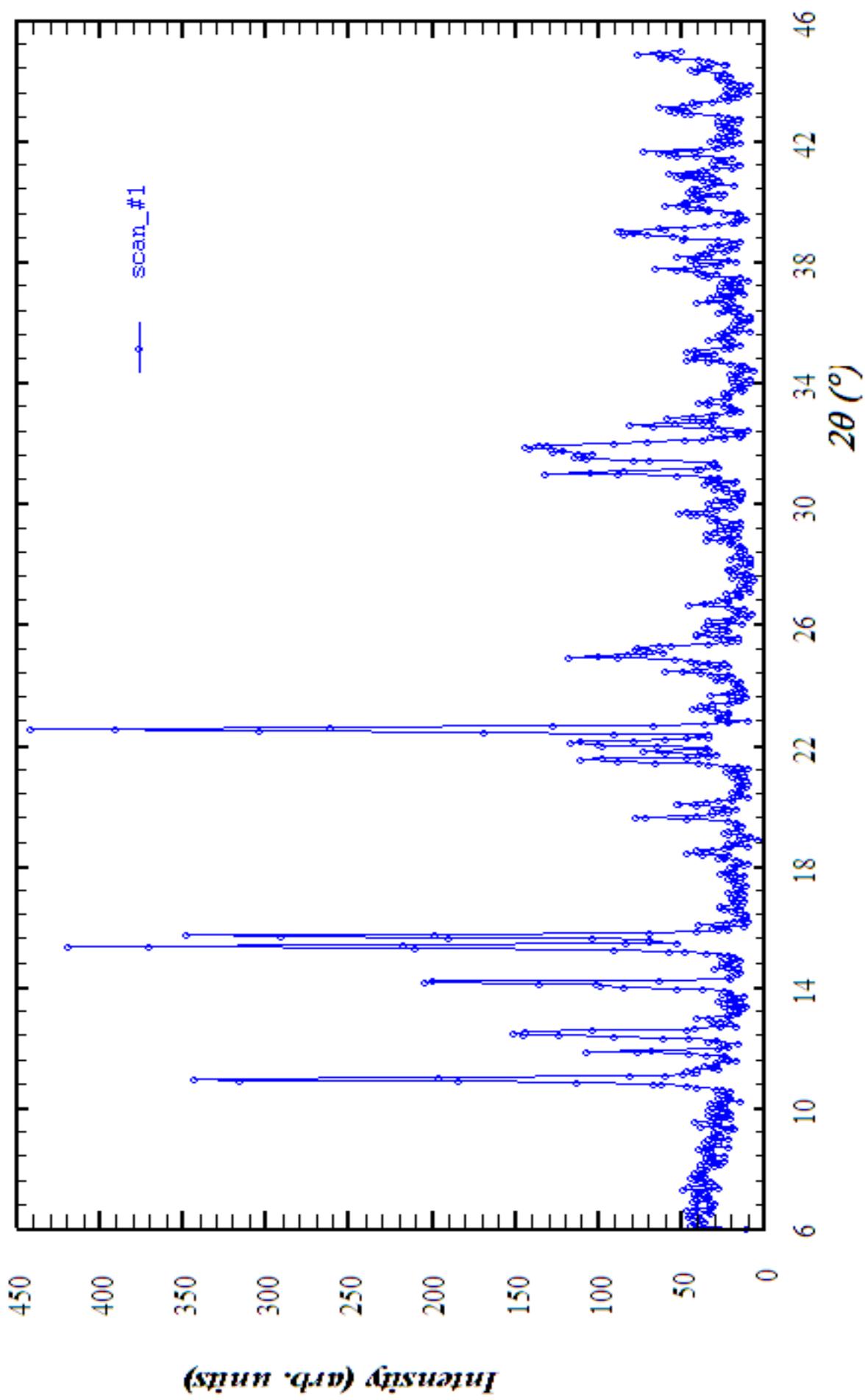


Figure IV.6: le digramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-4 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé



Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
10.935	70.38	4.5	5.9
15.725	54.82	5.9	9.3
18.250	04.63	7.7	9.5
19.408	05.39	8.5	10.6
20.060	13.18		
21.107	07.93	5.0	7.2
21.769	04.28		
21.999	07.22		
21.478	46.58	5.8	7.4
22.510	104.05	2.7	3.9
25.760	23.6	7.6	8.2
31.784	22.96	4.2	5.6
32.590	18.98	5.0	7.7
35.018	3.8.2	4.7	6.7
35.587	22.40	5.9	8.6
35.652	23.23	4.3	3.6
37.565	9.98	6.6	8.3
39.130	6.6	5.5	7.1
39.981	13.50	5.3	6.4
40.754	4.64	7.3	9.2
<i>Moyenne Générale de Rp et Rwp</i>		<i>Rp=5,4904</i>	<i>Rwp=7,1190</i>

IV.3.3. Indexation de diagramme de poudre

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL 04 [3], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée *.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax, β_{max} , Vmax.... . Le fichier de sortie (*.out) montre les détails des résultats de l'indexation.

L'indexation du diagramme de poudre du composé $PbZr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [3] est à un système orthorhombique et des paramètres : $a = 20.176(7) \text{ \AA}$, $b = 13.589(3) \text{ \AA}$, $c = 5.539(1) \text{ \AA}$ et $V = 1518.65 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M_{20}=11.3$ et $F_{20}= 14.7$ (0.0112, 146). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a=20.086(2) \text{ \AA}$, $b=13.603(1) \text{ \AA}$, $c=5.542(1) \text{ \AA}$ et $V=1514.321 \text{ \AA}^3$. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques. Le fichier sortie pour ce programme est "PDFEAPC.OUT" contient 2θ observer, 2θ calculer, $\Delta 2\theta$ et enfin les meilleurs résultats confirmés par les figures de mérites M, F.

Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(20) = 12$ et $F(20) = 15$ (0.0181; 145). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : P mmm.

La solution obtenue a été aussi utilisée pour la recherche d'éventuelles phases iso-structurales dans la base de données ICSD, recherche qui s'est avérée vaine.

Les données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol [04] de cette variété sont rassemblées dans le tableau IV-5

Tableau IV-5 : Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04.

Fichier d'entrée.in

(PbZrC₂O₄.H₂O)₀

20 2 0 0 0 1 0 0

30. 30. 30. 0. 1600. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.03 0. 0 0 0

10.935

15.725

18.250

19.408

20.060

21.107

21.478

21.769

21.999

22.510

25.760

31.784

32.590

35.018

35.587

35.652

37.565

39.130

39.981

40.754

Le tableau IV-6 rassemble les résultats de l'affinement par NBS*AIDS83 du variété $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tableau IV-6: Indexation du diagramme de diffraction X du composé $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

N	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL	$2\theta_{\text{OBS}}$	$2\theta_{\text{CAL}}$	$\Delta 2\theta$
1	8.0795	8.0845	2 1 0	10.935	10.942	.007
2	5.6316	5.6310	2 2 0	15.725	15.723	-.002
3	4.8524	4.8572	2 0 1	18.250	18.268	.018
4	4.5704	4.5699	2 1 1	19.408	19.406	-.002
5	4.4231	4.4228	1 3 0	20.060	20.059	-.001
6	4.2015	4.2058	1 2 1	21.107	21.129	.022
7	4.1327	4.1339	2 3 0	21.478	21.485	.007
8	4.0734	4.0793	3 1 1	21.769	21.801	.032
9	4.0398	4.0372	4 2 0	21.999	21.985	-.014
10	3.9502	3.9467	2 2 1	22.510	22.490	-.020
11	3.4571	3.4557	1 3 1	25.760	25.749	-.011
12	2.8158	2.8131	4 4 0	31.784	31.753	-.031
13	2.7452	2.7454	1 0 2	32.590	32.592	.002
14	2.5605	2.5604	3 0 2	35.018	35.016	-.002
15	2.5205	2.5207	3 5 0	35.587	35.590	.003
16	2.5163	2.5163	3 1 2	35.652	35.651	-.001
17	2.3921	2.3924	4 5 0	37.565	37.570	.005
18	2.3016	2.3003	2 3 2	39.130	39.106	-.024
19	2.2529	2.2532	1 6 0	39.981	39.987	.006
20	2.2115	2.2123	2 6 0	40.754	40.768	.014
M (20)				12		
F (20)				15		

IV.3.4. Caractérisation par Infra-Rouge :

Le spectre infra-rouge a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES de département de Chimie de l'université Mentouri Constantine. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}). Le spectre a été réalisé sur pastille de KBr.

Les données des spectroscopie infra-rouge sont illustrées dans la Figure IV.7. L'oxalate mixte de plomb zirconium $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ présente une large zone d'absorption entre 3700 et 330 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations suivantes :

- ν OH de l'eau associé (bande moyenne 3701.1-3286.5 cm^{-1}).
- Une bande d'absorption ν (C=O) vers 1647.1 cm^{-1} confirme la présence du groupement carbonyle.
- On observe le pic de vibration ν (C-O) à 1388.7 et 1350.1 cm^{-1}

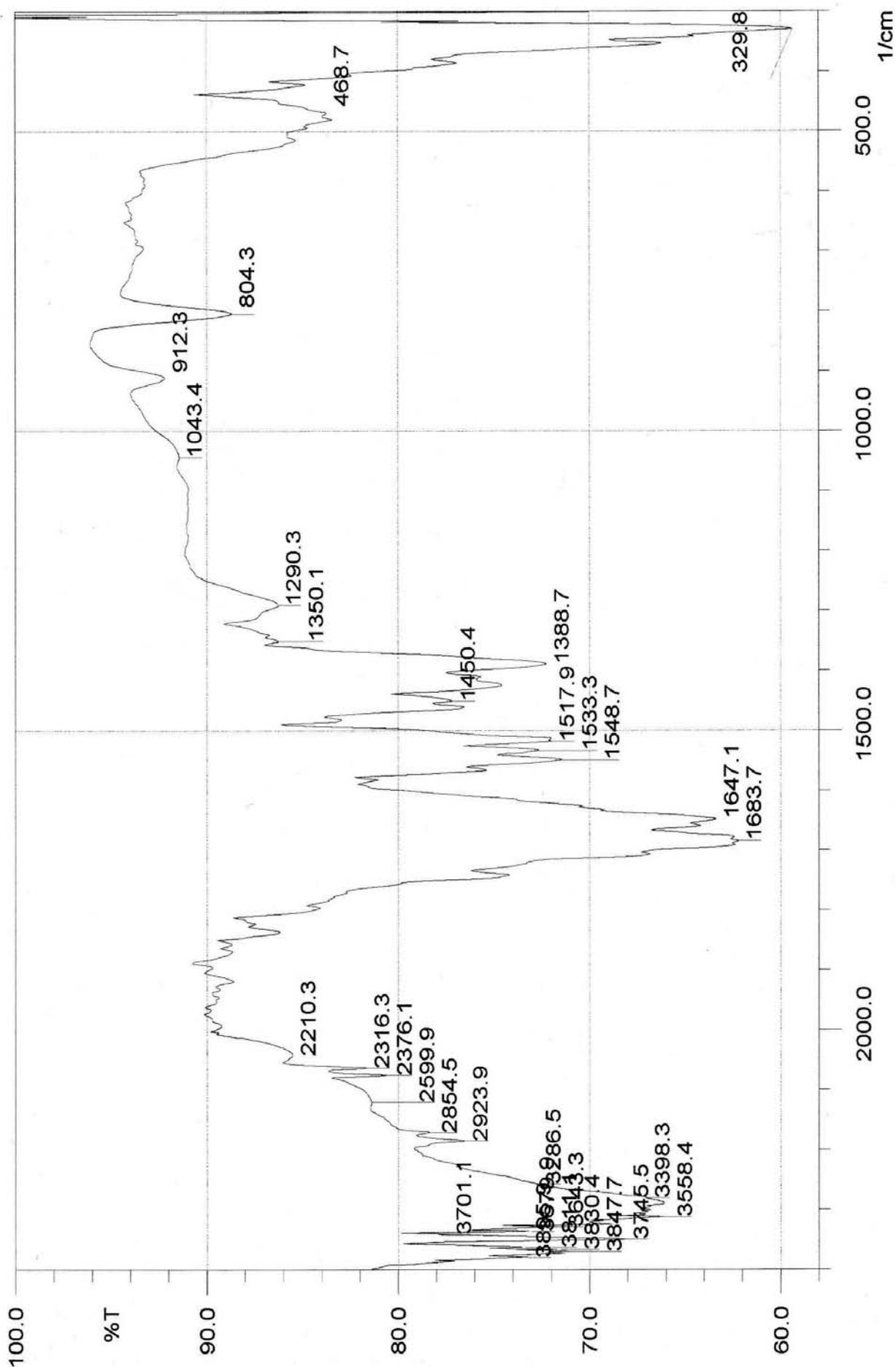


Figure IV.7 : le spectre infra-rouge de la variété orthorhombique de $PbZr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$

IV.4. Conclusion

Ce chapitre concerne l'oxalate mixte de plomb et de zirconium $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace $P 2/m$ du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{20}=67$ et $F_{20}= 55$ (0.0028, 93). Les paramètres obtenus après affinement sont :

$a=11.985(2) \text{ \AA}$, $b=5.245(1) \text{ \AA}$, $c = 11.842(1) \text{ \AA}$, $\beta= 99.783^\circ$ et $V= 733.595 \text{ \AA}^3$.

et l'indexation de la deuxième variété de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ conduit à un groupe d'espace $P mmm$ du système orthorhombique avec les figures de mérite $M_{20}=12$ et $F_{20}= 15$ (0181; 145).

Les paramètres de la maille sont :

$a=20.086(2) \text{ \AA}$, $b=13.603(1) \text{ \AA}$, $c=5.542(1) \text{ \AA}$ et $V=1514.321 \text{ \AA}^3$.

La spectrométrie IR montre l'existence des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(\text{OH})$ qui indiquent la présence du groupement d'oxalate.

Référence

- [1] Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, J.-P. Eberhart, éd. Doin éditeurs, (1976).
- [2] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 35. (1998).
- [3] A.Boultif et D. Louër, J.Appl.Cryst., 37 724-731. (2004).
- [4] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80). (1981).
- [5] A.Altomare, M.C.Burla, M.Camali, G.L.Carrozzini, C.Giacovazzo, A.Guagliardi, A.G.G.Moliterni, G.Polidori et R.Rizzi, J.Appl.Cryst., 32 339. (1999).
- [6] L.J. Farrugia., WINGX version 1.64.036, J.Appl.Cryst., 32 837-838. (1999).
- [7] J.Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, Toulouse (France), P.127. (1990).

CHAPITRE V

*Etude cristallographique et spectroscopique de
l'oxalate mixte de cadmium zirconium*



V.1. Introduction

Au cours de nos tentatives, de préparation des oxalates mixtes, nous avons isolé un nouveau composé qu'il s'agit du zirconium cadmium oxalate de formule chimique $ZrCd(C_2O_4)_2, x H_2O$.

Dans ce travail on a une variété d'oxalates mixtes de Zirconium et de cadmium $ZrCd(C_2O_4)_2, xH_2O$, l'une de symétrie orthorhombique, ont été synthétisées selon un mode opératoire original. Ce chapitre est consacré à l'étude cristallographique et spectroscopique de cette variété.

V.2. Programme d'indexation des poudres DICVOL04

La méthode dichotomique dans l'indexation automatique du diagramme de diffraction des poudres a été introduite par D.Louër et M. Louër [2]. En 1972 Elle basé sur la variation dans l'espace directe des longueurs des arrêtes de la maille et l'angle entre les axes des rangées, qui vont être réduits progressivement par la procédure dichotomique.

L'indexation nécessite la connaissance des positions exactes des raies de diffraction. Ces positions sont déterminées par le programme de Fitting.

V.2.1. Fit :

Est un programme pour la détermination précise des positions, des intensités et la largeur à mi-hauteur des pics avec la validation de la qualité d'un affinement de profil. La décomposition des diagrammes de diffraction a été essentiellement réalisée dans le but d'extraire la position et la forme des raies de diffraction, nécessaires à l'indexation des diagrammes. Des algorithmes de fitting sont notamment disponibles dans le logiciel WinPlotr.

V.2.2.Dicvol :

Est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme Dicvol 91 [3], les 20 premières raies du diagramme, pour les quelle une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. La version la plus récente est DICVOL04 [2]. Cette dernière propose de nouvelles facilitées, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des

mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles. Le fichier (*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : Amax, Bmax, Cmax, βmax, Vmax. Le fichier (*.out) montre les résultats de l'indexation.

L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. En effet, de par les progrès considérables réalisés dans les méthodes de détermination et d'affinement de structures à partir des données de diffraction par la poudre, elle reste l'étape limitative de la procédure de résolution *ab initio*.

V.3. Préparation de l'échantillon

Dans un bombe hydrothermale, 1 mole $Zr(NO_3)_2(OH)_2$ (99 % pure de Fluka-Garantie fur) et 1 mole de nitrate de cadmium $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98,5% pure de Panreac) ont été dissout dans une téflon contenant 20 ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'acide oxalique de concentration $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ a été ajoutée la solution précédente. Après trois jours le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

V.4. Enregistrement et exploitation de diagramme :

Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesure l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée, les trois grandeurs les plus importantes sont :

La position, l'intensité et la largeur à mi hauteur des raies de diffraction.

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS. Opérant en géométrie focalisant de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire $6^\circ - 70^\circ$ (2θ) avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 13 secondes par pas. La figure V.1 montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $Zr Cd (C_2O_4)_2, xH_2O$.

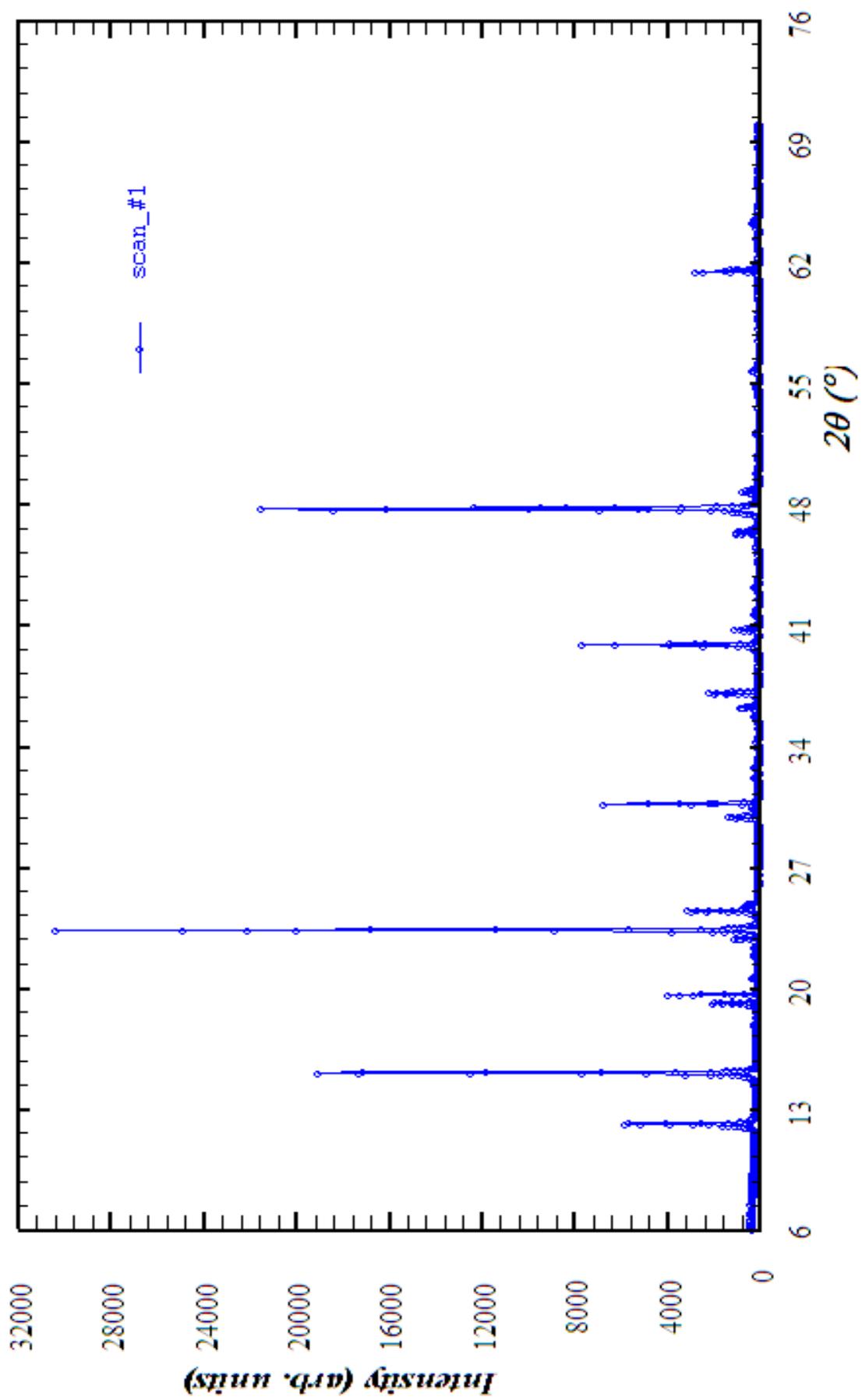


Figure V.1 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé Zr Cd (C₂O₄)₂.nH₂O

V.5. Résultats et discussions

a) Détermination des positions des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «win- fit» du logiciel WinPloter [4]. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu. Le résultat de Fitting obtenu par ce logiciel, est représenté dans les *figures V.2 - V.3*.

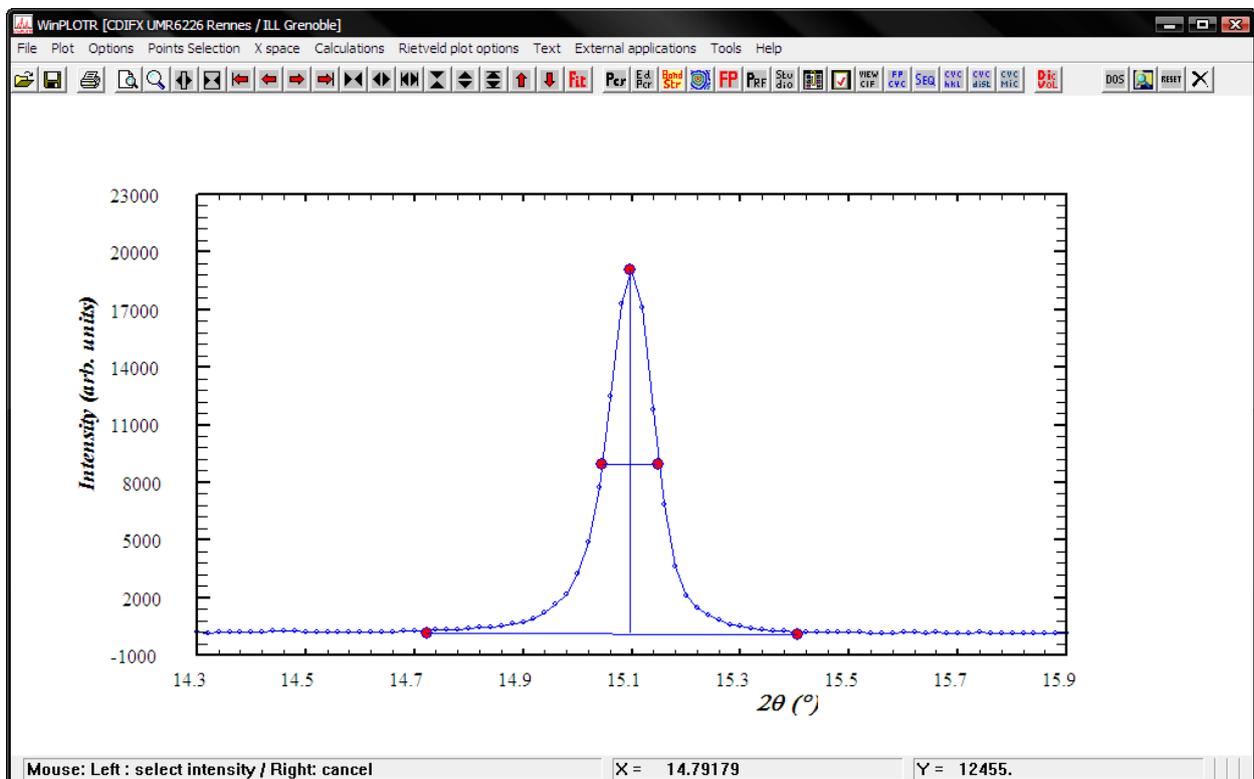


Figure V.2: Exemple d'application de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$

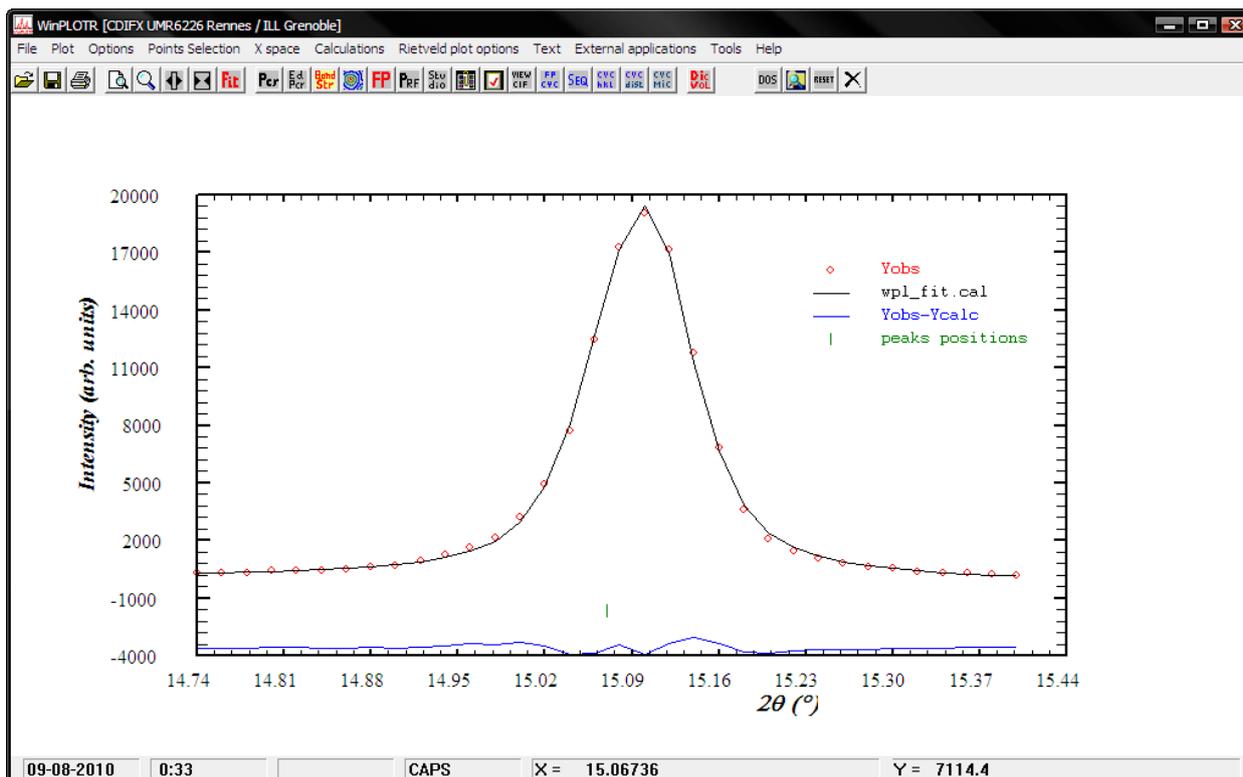


Figure V.3: Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$

Les détails de fitting :

- position des raies
- intensités
- et les facteurs de qualité R_p et R_{wp} .

sont regroupés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Résultat du Fitting obtenu par le programme « win-fit » du logiciel WinPloter pour le composé $Zr Cd (C_2O_4)_2, n H_2O$

Position 2θ (°)	Intensité I (u.a)	Facteur de qualité	
		R _P	R _{wP}
9.545	25.20	2.7	4.1
12.182	1043.16	2.4	3.1
14.515	2.77	2.8	3.3
15.106	2687.56	2.2	2.9
17.888	12.72	3.9	4.5
19.160	315.08	3.1	4.0
19.613	343.23	3.5	4.2
20.597	42.34	3.8	5.0
21.878	174.01	4.0	5.6
22.840	105.50	4.1	5.2
24.477	457.99	6.9	8.1
24.709	66.72		
29.887	209.65	2.3	3.7
32.756	26.96	5.9	7.3
36.233	139.64	3.6	4.3
37.077	386.55	3.1	4.5
39.938	668.62	7.3	8.4
41.897	10.26	1.7	2.5
46.520	32.43	9.0	10.8
48.712	133.47	8.6	11.6
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rwp = 5.64	Rp = 4.25

b) Indexation du diagramme de poudre :

L'indexation du diagramme de poudre a été réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [2] a conduit à une maille orthorhombique de paramètres :

$a = 11.714$ (3) Å, $b = 9.266$ (2) Å, $c = 7.121$ (1) Å, et $V = 772.62 \text{Å}^3$ avec les figures de mérite $M_{20} = 14.2$ et $F_{20} = 13.2$ (0.0166, 91). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement sont :

$a = 11.711$ (1) Å, $b = 9.265$ (2) Å, $c = 7.120$ (3) Å, Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(20) = 16$ et $F(20) = 10$ (0.0141, 84). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : P mmm.

Les Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04 [2].est rassemble dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04.

Fichier d'entrée.in
Zr Cd C ₂ O ₅ H ₂
20 2 0 0 0 1 0 0
30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. 1 0 1
9.545
12.182
14.515
15.106
17.888
19.160
19.613
20.597
21.878
22.840
24.477
24.709
28.887
29.887
32.756
36.233
37.077
39.938
41.897
46.520
48.712

Les détails de cette indexation sont résumés dans le tableau V.3

Tableau V. 3 : Détails de l'indexation par DICVOL du $Zr Cd(C_2O_4)_2, x H_2O$

N	$2\theta_{OBS}$	$2\theta_{CAL}$	$\Delta 2\theta$	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL
1	9.545	9.533	0.012	9.2645	9.2582	0 1 0
2	12.182	12.166	0.016	7.2686	7.2594	1 1 0
3	14.515	14.544	0.029	6.0850	6.0974	1 0 1
4	15.106	15.114	-0.008	5.8614	5.8602	2 0 0
5	17.888	17.901	-0.013	4.9533	4.9546	2 1 0
6	19.160	19.137	0.023	4.6322	4.6284	0 2 0
7	19.613	19.609	0.004	4.5251	4.5225	2 0 1
8	20.597	20.596	0.001	4.3081	4.3086	1 2 0
9	21.878	21.846	0.032	4.0660	4.0592	2 1 1
10	22.840	22.878	-0.038	3.8827	3.8903	0 2 1
11	24.477	24.476	0.001	3.6343	3.6337	2 2 0
12	24.709	24.724	-0.015	3.6004	3.6001	3 1 0
13	28.887	28.879	0.008	3.0882	3.0882	0 3 0
14	29.887	29.889	-0.002	2.9868	2.9871	1 3 0
15	32.756	32.751	0.005	2.7321	2.7318	2 3 0
16	36.233	36.263	-0.030	2.4766	2.4772	4 2 0
17	37.077	37.082	-0.005	2.4229	2.4227	3 3 0
18	39.938	39.925	0.013	2.2559	2.2555	1 1 3
19	41.897	41.902	-0.005	2.1540	2.1545	2 4 0
20	46.520	46.484	0.036	1.9538	1.9505	6 0 0
Figure de mérite		M (20)		16		
		F (20)		10		

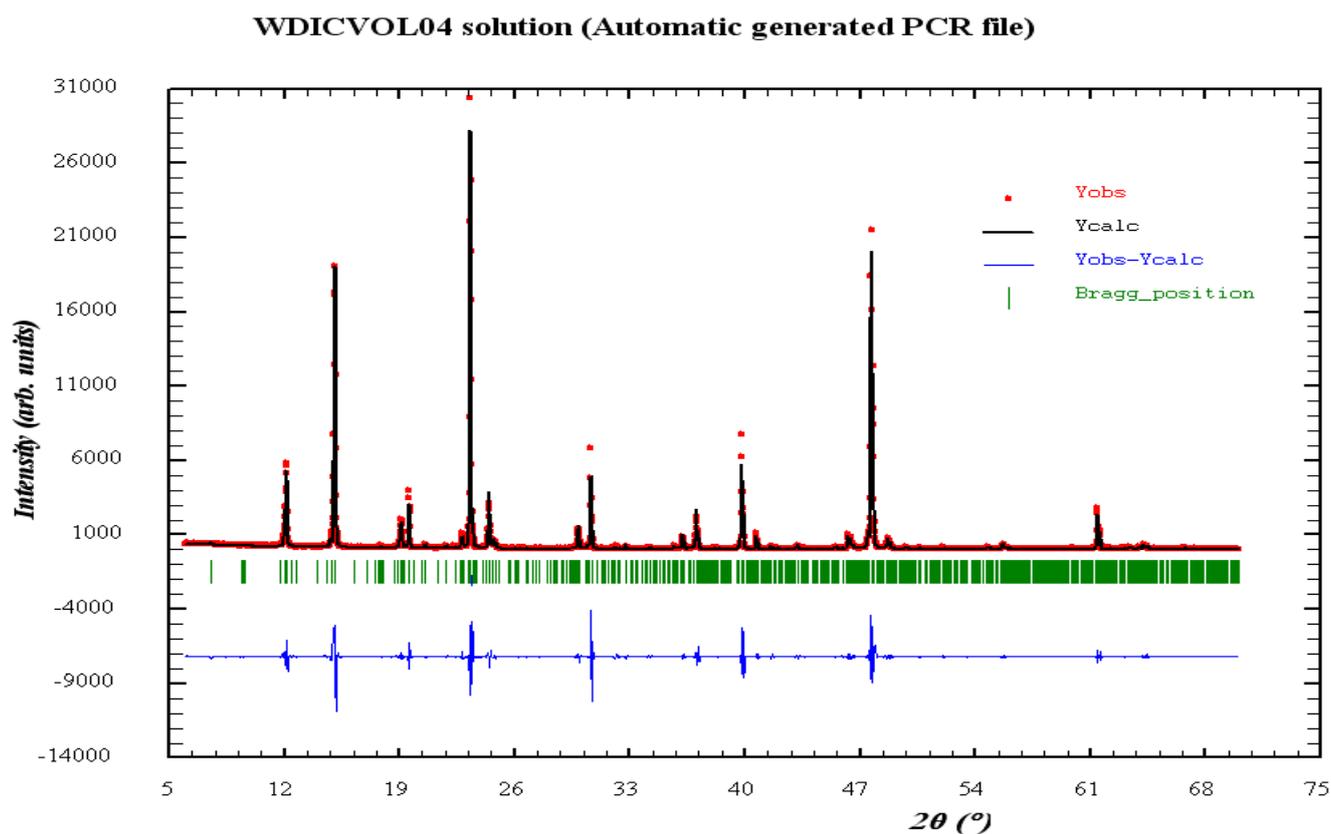
L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [6]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés $|F_{obs}|$. Cette opération s'effectue avec l'option "*full-pattern matching*" du programme FULLPROF [7] lequel est introduit dans le logiciel WinPloter [4].

Le protocole général d'affinement qui a été utilisé, par ordre (fichier .pcr représenté dans l'annexe), est le suivant :

- Correction du décalage du zéro du détecteur ;
- Cinq coefficients d'un polynôme décrivant la dépendance angulaire du fond continu ;
- Les paramètres de maille a, b, c et β ;
- Coefficients W, V et U définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).

Le diagramme de Rietveld représenté sur la figure V.4 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé.

Plusieurs tentatives de résolution ab initio de la structure $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$ ont été entreprises à partir d'enregistrements précis de son diagramme de poudre à T ambiante. Plusieurs calculs successifs de Fourier n'ont malheureusement permis de trouver que les positions des atomes lourds. Ceci est dû essentiellement au domaine d'enregistrement qui a été très petit et un temps de comptage court.



*Fig V.4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de profil la structure
 $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$*

V.6. Etudes spectroscopiques:

A une époque où les techniques d'analyse physico-chimique connaissent un essor considérable, il est primordial pour tout chimiste ou utilisateur d'avoir des connaissances sur ces méthodes. Dans ce mémoire en utilisée La méthode d'analyse spectroscopie infra-rouge IR qui représentent dans la figure V.5

V.6.1.L'interprétation du spectre:

Le spectre infra-rouge a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES de département de Chimie de l'université Mentouri Constantine. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}). Le spectre a été réalisé sur pastille de KBr.

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis d'une étape préliminaire de caractérisée le composé synthétisé. L'oxalate mixte de zirconium Cadmium $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$ présente une large zone d'absorption entre 3800 et 300 cm^{-1} figure V.5 qui correspond aux vibrations suivantes :

- ν OH de l'eau associé (bande moyenne 3745.5-3465.2 cm^{-1}).
- Une bande d'absorption ν (C=O) vers 1581.5 cm^{-1} qui confirme la présence du groupement carbonyle.
- On observe le pic de vibration ν (C-O) à 1388.7 cm^{-1} .
- Les bandes de déformations δ (OH) apparaissent environ 470.6 cm^{-1}

Les principales bandes sont reportées dans le tableau V.4

Tableau V.4 : bandes IR (cm^{-1}) de $Zr Cd (C_2O_4)_2, x H_2O$

ν (cm^{-1})	Mouvements
3745.5-3456.2	ν (OH)
1581.5	ν (C=O)
1388.7	ν (C-O)
470.6	δ (OH)

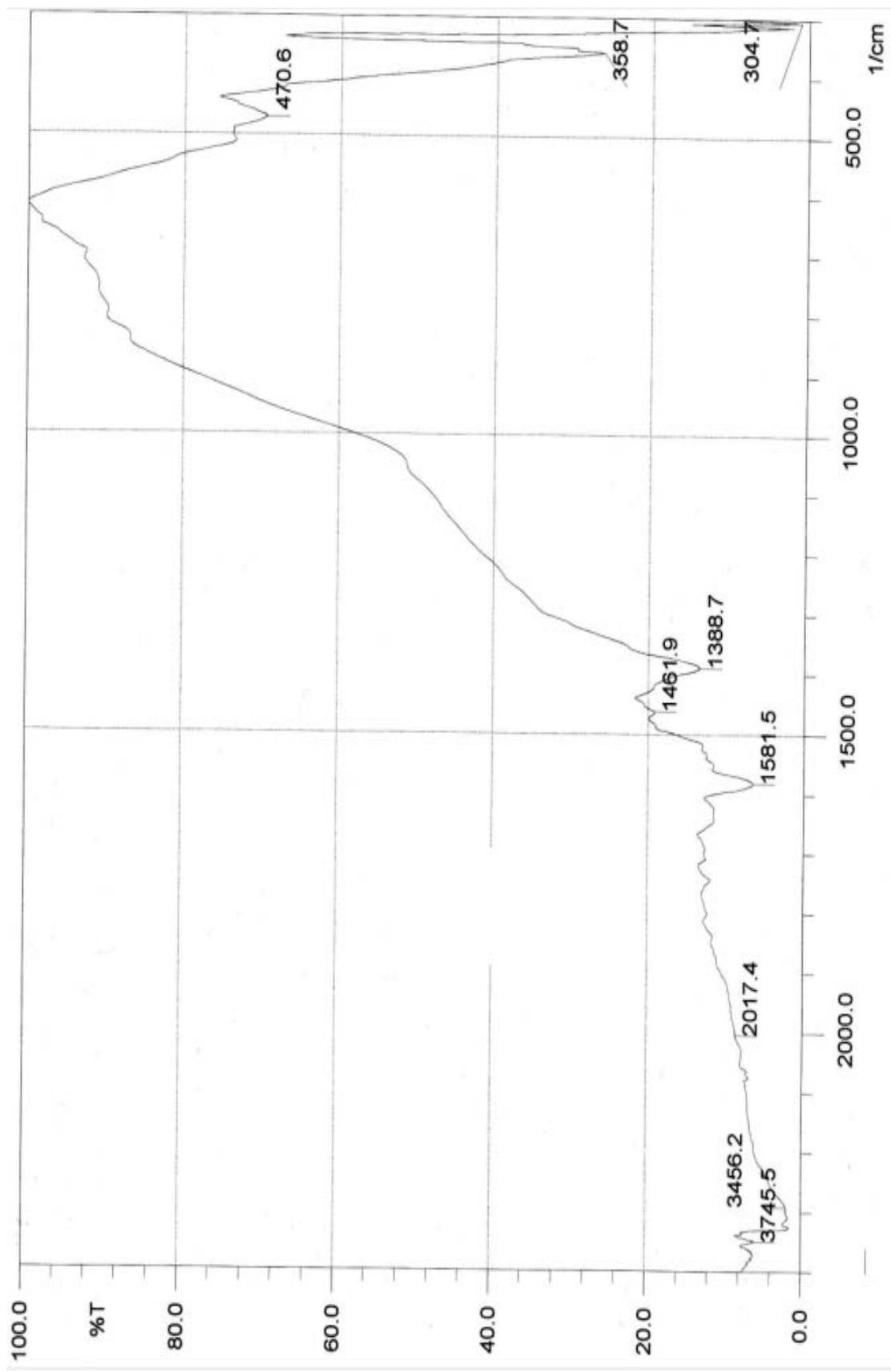


fig V.5 : Le spectre infra-rouge de Zr Cd (C₂O₄)₂ x H₂O

V.7. Conclusion

Ce chapitre concerne l'oxalate mixte de zirconium et de Cadmium $Zr Cd (C_2O_4)_2, nH_2O$. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre à permis de déterminés la maille élémentaire et le groupe d'espace P mmm du système orthorhombique avec les figures de mérite $M_{20} = 16$ et $F_{20} = 10$ (0.0166, 91). Les paramètres de la maille sont : $a = 11.711$ (3) Å, $b = 9.265$ (7) Å, $c = 7.120$ (3) Å, et $V = 772.62 \text{Å}^3$. La spectrométrie IR montre l'existence des vibrations : ν (C=O), ν (C-O), ν (OH) et δ (OH).

Référence

- [1] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Cryst., 37 724 -731. (2004)
- [2] D. Louër, M. Louër, J. Appl. Cryst., 5 271. (1972)
- [3] A. Boultif et D. Louër, J. Appl. Cryst., 24 987. (1991)
- [4] J. Rodriguez-Caravajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20 35. (1998)
- [5] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Crystallographic Data evaluation .Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80). (1981).
- [6] A. Le Bail, H. Duroy et J. F. Fourquet, Mat. Res. Bull., 23 447. (1988)
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse (France), p. 127. (1990)

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans un cadre plus général, celui du développement, dans notre laboratoire, des méthodes d'analyse sur des composés se présentant sous forme de poudre. Notre choix s'est porté sur la première démarche de l'étude de la détermination structurale par les poudres *ab initio*.

Dans une première étape de l'étude structurale par les poudres, nous avons indexé les diagrammes de diffraction des rayons X pour trois composés à l'aide du programme (DICVOL) ensuite on a identifié la présence du groupement oxalate par l'analyse spectroscopique infrarouge.

Nous avons réussi d'obtenir deux variétés originales différentes d'oxalates mixtes à base de plomb, zirconium:

L'indexation des diagrammes de poudre de ces variétés de formule générale $PbZr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ réalisée à l'aide du programme DICVOL04, a conduit de deux variétés; orthorhombique avec le groupe d'espace P mmm et monoclinique avec le groupe d'espace P 2/m avec les paramètres $a = 20.176(7) \text{ \AA}$, $b = 13.589(3) \text{ \AA}$, $c = 5.539(1) \text{ \AA}$ et $V = 1518.65 \text{ \AA}^3$ et $a = 11.986(1) \text{ \AA}$, $b = 5.245(3) \text{ \AA}$, $c = 11.842(1) \text{ \AA}$ $\beta = 99.786^\circ$ et $V = 733.62 \text{ \AA}^3$ avec les figures de mérites $M_{20}=12$ et $F_{20}=15$ et $M_{20}=67$ et $F_{20}=55$ respectivement. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83. Les paramètres obtenus après affinement sont :

$a=20.086(2) \text{ \AA}$, $b=13.603(1) \text{ \AA}$, $c=5.542(1) \text{ \AA}$ et $V=1514.321 \text{ \AA}^3$.

et $a=11.985(2) \text{ \AA}$, $b=5.245(1) \text{ \AA}$, $c = 11.842(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.783^\circ$ et $V= 733.595 \text{ \AA}^3$.

Une nouvelle phase a été synthétisée par voie hydrothermale et le nouveau composé a été identifié par diffraction des rayons x par les poudres. Cette phase d'oxalate mixte de zirconium et de cadmium cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 11.711(1) \text{ \AA}$, $b = 9.265(2) \text{ \AA}$, $c = 7.120(3) \text{ \AA}$. avec les figures de mérite $M_{20} = 16$ et $F_{20} = 10(0.0141, 84)$.

La spectrométrie IR montre l'existence des vibrations du groupement oxalate.

Résumé

L'objectif principal de ce mémoire reposait sur la synthèse et l'étude structurale des oxalates mixtes de plomb, Cadmium et de zirconium.

Nous présentons l'indexation des diagrammes de poudre par diffraction des RX en utilisant le programme DICVOL, des Deux nouvelles variétés de $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qui on a synthétisé par voie aqueuse .ces deux variétés sont affinées par la méthode de Rietveld à partir des données de la diffraction des rayons X par les poudres.

Une autre variété d'oxalate mixte de zirconium et de Cadmium a été synthétisée suivant un mode opératoire original par voie hydrothermale, déterminée par la diffraction des rayons X par les poudres.

L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (IR) dans ce présent travail nous a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements oxalates et les molécules d'eau.

Mots- clés

Oxalates mixte, Diffraction par les poudres, Indexation, Affinement de Rietveld

Abstract

The main objective of this paper was based on the synthesis and structural study of mixed oxalates of lead, cadmium and zirconium.

We present the indexing of powder patterns by X-ray diffraction using DICVOL program, for two varieties of $\text{PbZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. These varieties are refined by Rietveld method from the data of the X-ray diffraction powder.

Another oxalate variety mixed by zirconium and cadmium, has been synthesized following an original procedure by hydrothermal method and determined by X-ray diffraction from powders.

The use of Infrared spectroscopy (IR) in the present work has helped us in a preliminary step to confirm the existence of oxalate groups and water molecules.

Key-words :

Mixed oxalates, Powder diffraction, Indexing, Rietveld refinement

الملخص

الهدف الرئيسي لهذه المذكرة هو اصطناع ودراسة هيكلية للأكسالات المختلطة من الرصاص , الكاديوم والزركونيوم.

قدمنا فهرسة أنماط مسحوق باستخدام برنامج DICVOL ، لأثنان من أصناف جديدة $PbZr (C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ التي تم تصنيعه بواسطة الطريق المائي, و تمت معرفة بنية هذين الصنفين باستعمال طريقة ريتفيلد. انطلاقا من معطيات انعراج الأشعة السينية للمساحيق.

تم أيضا اصطناع مجموعة أخرى من أكسالات الزركونيوم و الكاديوم التي تم اصطناعها بواسطة الطريقة الحرارية, و التي تم تحديدها من انعراج الأشعة السينية للمساحيق.

استعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء في هذا العمل أجاز لنا بطريقة تمهيدية من التأكد من وجود الأوكسالات و جزيئات الماء.

الكلمات المفتاحية

الأكسالات المختلطة, الانعراج على المساحيق, الفهرسة , تحسين Rietveld