

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE Présenté

Par

M^{elle} Amira BOUHALI

Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOGRAPHIE

**Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par
Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb,
de Lanthane et de Strontium**

Soutenu le : 12 / 06 / 2005 Devant la commission d'examen :

S. E. BOUAOUD	Professeur, Université Mentouri - Constantine	Président
C. BOUDAREN	Maître de conférences, Université Mentouri - Constantine	Rapporteur
A. BOUTARFAIA	Professeur, Université de Biskra	Examineur
H. MERAZIG	Professeur, Université Mentouri - Constantine	Examineur

AVANT TOUT,

Louange à Dieu, Seigneur des mondes,

Le très Miséricordieux, le tout Miséricordieux,

Maître du jour de la Rétribution,

C'est toi que nous adorons, et c'est toi dont nous implorons secours,

Guide-nous dans le chemin droit,

Le chemin de ceux que tu as comblés de bienfaits,

Non pas de ceux qui ont encouru colère, ni de ceux qui s'égarerent.

Je demande à Allah par ses plus beaux noms et attributs, qu'il mette de la sincérité dans ce modeste travail et qu'il m'en fasse bénéficier dans ce monde, ainsi que ceux qui le lisent, qui le publient et qui le propagent.

Que la paix et la bénédiction d'Allah soient sur notre prophète Mohammed, ses compagnons, sa famille et sur tous ceux qui le suivent sur le bon chemin jusqu'au dernier jour.

Amen

DEDICACES

Je dédie ce travail

A la mémoire de mes grands parents,

A mon père,

Tu as toujours sacrifié pour moi et tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli.

Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le chemin que tu m'as tracé.

Retrouves père dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récoltes aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A ma mère,

Par la grande bonté envers tes enfants, sans te plaindre tu ne cesses de donner sans attendre recevoir en retour ; tu ne diffères guère du soleil qui transmet généreusement et infiniment sa douce chaleur.

A toi qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie.

Toi qui seras et resteras pour moi symbole de courage, de sincérité et d'amour. Retrouves en ce modeste travail un des fruits de ton sacrifice et de ton dévouement avec l'espoir de te satisfaire encore plus. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A mes frères : Ayadh Zineddine et Mohamed Ramzi, a mes sœurs : Batoul, Mounia et Sabrina,

Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.

A ma belle-sœur Nadia et toute ma famille,

Avec toute ma reconnaissance pour les sacrifices consentis. Trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection et mon profond respect.

A mes meilleures amies Chahrazed et Rabiaa,

Vous m'avez toujours inspiré savoir, respect et générosité. Pour les encouragements et le soutien moral, trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection, mon grand amour et mon profond respect.

A toute la promotion de la chimie fine structurale 2002,

A tous mes professeurs de l'Université Mentouri du département de chimie,

A tous les cristallographes.

REMERCIEMENTS

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 à l'Université Mentouri Constantine.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur Chaouki Boudaren Maître de Conférence à l'Université de Constantine, qui m'a encadré et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigué durant toute la période de réalisation de ce travail. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité que ce travail a été mené à bien. Grâce à lui, mes connaissances dans le domaine de la diffraction par les poudres se sont considérablement enrichies.

Veillez trouver dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur S.E.Bouaoud, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de présider le jury et de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur H.Merazig Professeur à l'Université de Constantine d'avoir bien voulu participer à mon jury et suis très reconnaissante pour l'aide qu'il m'a apporté et les sacrifices travaux qu'il a effectués pour le laboratoire de cristallographie. Trouvez Monsieur, dans ce mémoire l'expression de mon grand respect.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur A.Boutarfaia Professeur à l'Université de Biskra, d'avoir mobiliser son temps et ses compétences pour juger ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde amitié et mes sincères remerciements à ma meilleure amie M^{elle} Trifa Chahrazed pour sa fidélité, son soutien moral, ses encouragements qu'elle m'a toujours réservé lors de la réalisation de ce travail et pour les merveilleux moments que nous avons passé ensemble pendant toutes ces années.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale.....</i>	<i>1</i>
-----------------------------------	----------

Première Partie

Chapitre I : Généralités

<i>I.1-Introduction.....</i>	<i>4</i>
<i>I.2-Diffraction des rayons X.....</i>	<i>4</i>
<i>I.3-Méthodes d'analyses par diffraction X.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.1--Diffraction X sur monocristal.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.2- Diffraction X sur poudre.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.3- Fluorescence X.....</i>	<i>12</i>
<i>a) Principe.....</i>	<i>12</i>
<i>b) Absorption.....</i>	<i>13</i>
<i>c) Les éléments légers.....</i>	<i>13</i>
<i>d) Les échantillons.....</i>	<i>14</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>15</i>

Chapitre II : Diffraction par les poudres Méthodes et Techniques Expérimentales

<i>II.1-Introduction.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2-La diffraction des rayons X sur les poudres.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2.1-Définition d'une poudre.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2.2--Conditions géométriques de la diffraction des rayons X.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2.3-Conditions de diffraction.....</i>	<i>17</i>
<i>▼ Les aberrations instrumentales.....</i>	<i>17</i>
<i>a) Zéro du goniomètre.....</i>	<i>18</i>
<i>b) Hauteur de l'échantillon.....</i>	<i>18</i>
<i>c) Ouverture angulaire.....</i>	<i>19</i>
<i>d) Divergence horizontale.....</i>	<i>19</i>
<i>e) Divergence axiale.....</i>	<i>20</i>
<i>f) Taille des cristallites.....</i>	<i>22</i>

g) Absorption des rayons X par l'échantillon	22
11.3- Origine des profils de raies de diffraction	23
11.4- Paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction.....	23
(i) l'intensité	24
(ii) la position	24
(iii) la dispersion	24
(iv) la forme	25
11.5- Les méthodes de Fitting.....	25
11.5.1-Modélisation d'une raie de diffraction	26
11.5.2-Modélisation d'un diagramme de diffraction	28
a- Les méthodes de décomposition.....	29
b-La méthode de Rietveld	29
(i) paramètres structuraux.....	30
(ii) paramètres de profil de raies.....	30
Ø Les facteurs d'accord de profil	31
Ø Les facteurs d'accord de structure	31
11.6-Résolution structurale <i>ab initio</i> à partir des données de diffraction par la poudre.....	32
11.6.1- préparation de l'échantillon	32
a) – Broyage.....	33
*Broyage au mortier.....	33
* Broyeurs à billes.....	34
* Bols de broyage.....	34
b) – Tamisage.....	35
*Tamisage manuel	35
*Tamisage fin.....	36
11.6.2-Enregistrement des données de diffraction	36
11.6.3-Consultation de la base de données.....	37
11.6.4- Indexation d'un diagramme de diffraction par la Poudre.....	37
11.6.5-Extraction des composantes de Bragg.....	39
11.6.6-Détermination d'un modèle structural.....	39
11.6.7-Affinement par la méthode de Rietveld	40

<i>11.7- Les techniques expérimentales</i>	42
<i>11.7.1- Diffractomètre D500 Siemens à géométrie Bragg-Brentano</i>	42
<i>11.7.2-L'analyse thermique</i>	43
<i>a- Analyse thermique différentielle (ATD)</i>	43
<i>b- Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	44
<i>c- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</i>	45
<i>Bibliographie</i>	46

Deuxième Partie

Chapitre III : La chimie des oxalates de Plomb, Lanthane et de Strontium

<i>III.1-Introduction</i>	48
<i>III.2-Les oxalates de Plomb</i>	48
<i>a- L'oxalate de plomb anhydre PbC_2O_4</i>	48
<i>b-Les oxalates de plomb hydraté $PbC_2O_4 \cdot nH_2O$</i>	48
<i>c- L'oxalate nitrate de plomb dihydraté $Pb_2(C_2O_4)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$</i>	49
<i>c.1- Première méthode de préparation</i>	49
<i>c.2- Deuxième méthode de préparation</i>	49
<i>d- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexahydraté</i> <i>$Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$</i>	50
<i>e- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium octahydraté</i> <i>$Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$</i>	50
<i>f- Chlorure oxalate de plomb $Pb_2Cl_2(C_2O_4)$</i>	50
<i>III.3-Les oxalates de Lanthane</i>	51
<i>a - L'oxalate de lanthane decahydraté $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$</i>	51

a.1- Première méthode de préparation.....	51
a.2- Deuxième méthode de préparation.....	51
b- L'oxalate mixte de lanthane et de potassium monohydraté	
La (H ₂ O) ₂ K (C ₂ O ₄) ₂ .H ₂ O.....	51
c - L'oxalate mixte de lanthane et d'ammonium monohydraté	
La (H ₂ O) ₂ (NH ₄) (C ₂ O ₄) ₂ .H ₂ O.....	52
III.4-Les oxalates de Strontium.....	52
a- L'oxalate de Strontium Sr(C ₂ O ₄).....	52
b- L'oxalate d'acide de strontium Sr (HC ₂ O ₄). $\frac{1}{2}$ (C ₂ O ₄).H ₂ O.....	52
c- L'oxalate mixte de Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO(C ₂ O ₄) ₂ .5H ₂ O.....	53
d- L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté	
Sr ₂ Zr (C ₂ O ₄) ₄ . 11H ₂ O.....	53
Bibliographie.....	54

Chapitre IV : Etude structurale, thermique et spectroscopique du composé PbLa₂ (C₂O₄)₄. 9H₂O

IV.1-Introduction.....	55
IV.2-Etude cristallographique.....	55
IV.2.1-Préparation de PbLa ₂ (C ₂ O ₄) ₄ . 9 H ₂ O	55
IV.2.2-Détermination des positions des raies.....	57
IV.2.3-Indexation de diagramme de poudre.....	60
IV.2.4-Détermination et affinement de la structure de	
PbLa ₂ (C ₂ O ₄) ₄ . 9 H ₂ O.....	63
IV.2.4.a-Résolution structurale.....	63

IV.2.4.b-Affinement de la structure par la méthode de Rietveld.....	63
IV.2.5-Description de la structure.....	69
IV.2.5.a-Environnement des atomes de Plomb.....	69
IV.2.5.b-Environnement des atomes de Lanthane.....	71
IV.2.5.c- Le groupement oxalate.....	72
IV.2.5.d- Les molécules d'eau.....	72
IV.2.5.e- Enchaînements des polyèdres.....	72
IV.3- Etude spectroscopique.....	74
IV.3.1-Caractérisation par IR.....	75
*Interprétation du spectre.....	75
IV.3.2-Caractérisation par fluorescence X.....	77
IV.4- Etude thermique.....	80
IV.4.1-L' analyse thermogravimétrique (ATG).....	80
IV.4.2-L' analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	84
Conclusions.....	85
Bibliographie.....	87

Chapitre V : Etude Cristallographique et spectroscopique des oxalates mixtes de Plomb et de Strontium $PbSr(C_2O_4)_2.nH_2O$

V.1-Introduction.....	88
V.2- Méthode de synthèse.....	88
V.3- Etude cristallographique.....	89
V.4- Etude spectroscopique.....	90
V.4.1- Caractérisation par fluorescence X.....	90
V.4.2- Caractérisation par Infra Rouge (IR).....	92

*INTRODUCTION
GENERALE*

* <i>Interprétation du spectre IR de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(c)}$</i>	92
* <i>Interprétation du spectre IR de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(H)}$</i>	95
<i>Conclusions</i>	97
<i>Bibliographie</i>	98
<i>Conclusion Générale</i>	99
<i>Annexe</i>	

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. Une large partie de cette matière existe sous forme cristalline: minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciment, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus, Pour cette raison, la cristallographie est une branche essentiellement interdisciplinaire qui recouvre des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

L'arrangement spatial des atomes dans la matière est étroitement lié à ses propriétés et c'est pourquoi la recherche tant fondamentale qu'appliquée recourt très souvent aux méthodes de la cristallographie. Ses méthodes de recherche se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrotrique, électrons ou neutrons. Mais la microscopie optique, la calorimétrie, la spectroscopie de RMN ou la topographie de rayons X sont aussi souvent utilisées. Les échantillons peuvent être sous forme de poudres ou de monocristaux.

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours des dernières décennies grâce à plusieurs facteurs: le développement de travaux théoriques sur la structure de la matière, la construction de nombreuses sources de radiation synchrotrique et de neutrons ainsi que le développement de nouvelles générations de détecteurs de surface.

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvée aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel.

Une large gamme des diffractomètres d'usage universel et spécialisé dans les poudres sont aujourd'hui disponible, l'analyse des solides polycristallins commence généralement par l'enregistrement du spectre de diffraction.

Le modèle est alors examiné pour établir ou vérifier la composition de phase, la pureté, et la structure des matériaux nouvellement préparés.

L'application de la méthode de diffraction sur poudre a été grandement favorisée par les développements qui se sont produit dans un passé récent.

Le premier développement est opéré sur le mode d'enregistrement de l'intensité qui était analogique (film radiographique) et qui est devenu numérique, cette transition a eu pour

conséquence numérique de l'intensité qui a eu comme conséquence l'amélioration de la précision et de la résolution des données.

Le deuxième développement est le travail réalisé par Rietveld, Young [1] et d'autres qui ont prouvé que les données de diffraction du profil de poudre peuvent être globalement utilisées dans la résolution et dans son amélioration.

Le troisième développement est la disponibilité des ordinateurs individuels qui fonctionnent non seulement comme contrôleurs d'instruments, mais qui fournissent également la puissance de calcul nécessaire à ce type de travail.

Le quatrième développement est l'invention et l'évolution rapide de l'Internet. Qui met en relation quasidirecte diverses sources et compétences de la cristallographie et aussi beaucoup plus aisément l'interconnexion de cette dernière avec plusieurs autres disciplines. Ces développements principaux ont eu comme conséquence des changements révolutionnaires qui ont ouvert de nouveaux horizons pour la technique de diffraction sur poudre.

Comme nous l'avons dit, l'apparition de la méthode de Rietveld en 1969 [2] a été un pas substantielle dans le domaine de la diffraction sur poudre, plus d'un millier de structures ont été affinées et plus d'une centaine ont été résolues à partir des seules données de diffraction sur des échantillons en poudre. Evidemment, ceci ne peut être mené à bien qu'avec l'introduction de moyens de synthèse au sein du laboratoire ainsi que de l'utilisation d'un appareillage d'enregistrement des données de diffraction.

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 nitrates, oxalates, etc....

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseurs d'oxalate mixte de Plomb-Lanthane et de Plomb- Strontium. La littérature montre que la chimie des oxalates mixtes de ces éléments est peu connue. Pour chaque précurseur, la diffraction par les poudres est utilisée au plan cristallographique et dynamique pour comprendre les chemins réactionnels qui conduisent aux oxydes ou à la phase dérivée.

Après une description des méthodes d'analyses de la diffraction des RX (chapitre I), suivie d'une description des méthodes et techniques expérimentales utilisées (chapitre II), le travail s'articule autour des aspects suivants :

- Ø Le chapitre III, exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base de Plomb, Lanthane et de Strontium.
- Ø Le chapitre IV comprendra successivement l'étude structurale, thermique et spectroscopique de la nouvelle variété d'oxalate mixte de Plomb et de Lanthane $\text{Pb La}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à partir des données de la diffraction par la poudre.
- Ø Enfin, Le dernier chapitre est consacré à l'étude cristallographique et spectroscopique de deux variétés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium $\text{PbSr} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'une de symétrie cubique et l'autre de symétrie hexagonal, qui ont été synthétisées selon un mode opératoire original à partir de la diffraction des rayons X par monocristal.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R.A.Young, D.B.Wiles, J.Appl.Cryst., 15 (1982) 430.

[2] H. M.Rietveld, J.Appl.Cryst., 2 (1969) 65.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1 - INTRODUCTION

Après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, trois domaines principaux d'analyses des matériaux ont été développés [1]. Röntgen a déjà démontré la première de ces techniques –radiographie- dans sa première publication.

La deuxième technique, c'est la spectroscopie d'émission des rayons X qui a ses racines dans les années 10, mais elle était découverte en tant que spectrométrie de fluorescence X dans les années 40.

La troisième technique, c'est la diffraction des rayons X par poudre qui a ses racines dans la moitié du 20^{ème} siècle, cette dernière n'est pas devenue largement admise jusqu'aux années 60. 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.

La croissance de l'application des méthodes d'analyses des matériaux par rayons X s'est développée rapidement entre 1960 et 1970, après elle a fait un grand saut au début des années 70 avec l'introduction des Miniordinateurs.

I.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant [2].

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [2].

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'onde, appelés photons.

Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon [3]. Les domaines des différentes ondes électromagnétiques sont représentés sur le schéma ci-dessous.

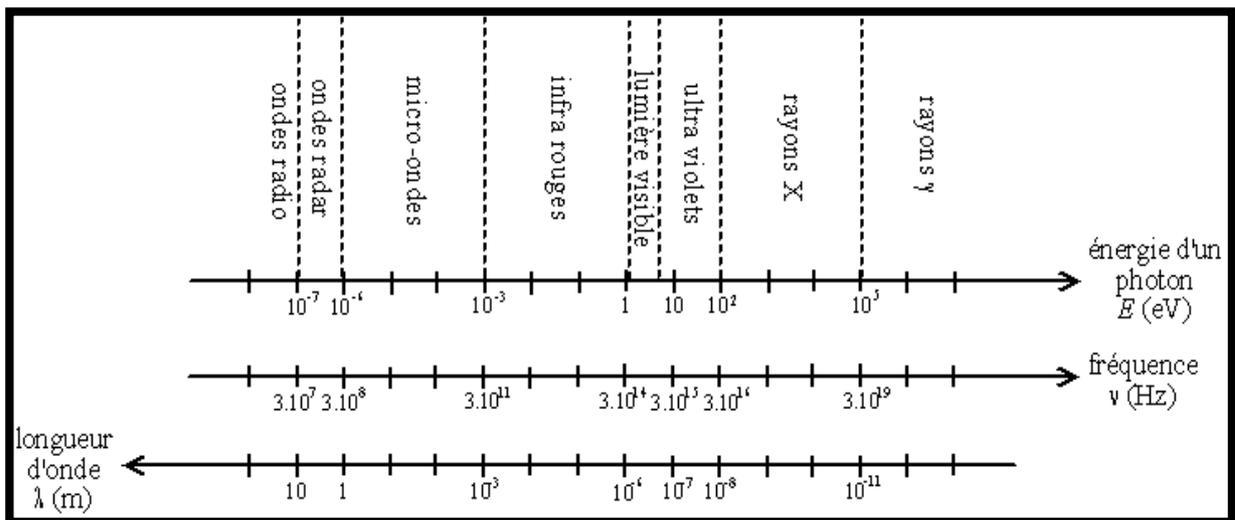


figure I-1 : Spectre des ondes électromagnétiques

On voit que :

- l'énergie contenue dans les photons X (plusieurs keV) est bien plus grande que celle des photons lumineux ; elle est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes ;
- la longueur d'onde des rayons X (quelques angströms) est bien plus petite que celle de la lumière ; elle est de l'ordre de grandeur des distances entre les atomes dans les cristaux, les cristaux peuvent donc diffracter les rayons X.

Pour produire des rayons X, on utilise en général un tube de Coolidge : le rayonnement est provoqué par le freinage d'électrons, on parle de «rayonnement continu de freinage» ou *Bremsstrahlung* en allemand.

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et tomographie (*scanner*). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique.

Une première utilisation des rayons X pour l'analyse chimique est l'analyse élémentaire par fluorescence X ; cette technique permet de savoir quels sont les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne dit pas comment sont organisés ces atomes, sous quelle forme chimique ils sont.

La diffraction des rayons X permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, on peut distinguer les différentes alumines (oxydes d'aluminium) bien qu'elles aient tous exactement la même composition élémentaire. Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c.-à-d. principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques.

Une forme cristallographique donnée d'un composé chimique est appelée une «phase». En fait, le terme de phase est plus large et regroupe une quantité de matière homogène, ayant les mêmes caractéristiques physiques et chimiques. La méthode d'analyse s'appelle donc «identification (ou recherche, ou reconnaissance) de phases».

Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

Propriétés des rayons X

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

- ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote) ; ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds) ;

C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner) : ils traversent la chair et sont arrêtés par les os ;

- ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère;

de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient ;

- l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux;

ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) ;

- du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ;

ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes, une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures mais aussi des cancer ; les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique, être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être contraignantes si l'appareil est bien "étanche" aux rayons X).

I.3 - LES METHODES D'ANALYSES PAR DIFFRACTION X

L'analyse par diffraction des rayons X [4] ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

1.3.1 - Diffraction X sur monocristal

Un monocristal [5] est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique.

Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses (gemmes). Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de « monocristal ». Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de « polycristaux ».

La diffraction des rayons X par les cristaux [6-7] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calculs, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.

Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal [8] munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. Le goniomètre le plus utilisé est le modèle à 3 cercles avec berceau d'Euler. Le berceau d'Euler (cercle χ) entraîne une tête goniométrique TG sur laquelle est fixé le cristal. Ce berceau tourne autour de l'axe principal AP du système, axe qui est normal à la direction du faisceau incident RX. La rotation du berceau autour de AP définit l'angle ω et la rotation autour de l'axe de la tête goniométrique définit l'angle Φ . Le détecteur tourne autour de AP dans le plan équatorial. L'angle entre le faisceau primaire et l'axe du détecteur est 2θ .

L'angle 2θ est nul quand le détecteur est aligné avec le faisceau primaire ; χ est nul quand l'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe principal ; ω est nul quand le plan du berceau est perpendiculaire au faisceau. L'origine des Φ est arbitraire. En principe les rotations χ et Φ suffisent pour placer un nœud réciproque dans le plan équatorial en position de diffraction. Mais à cause des problèmes d'encombrement stérique, la rotation ω est indispensable.

Les 4 mouvements (figure I-2) sont commandés par des moteurs pilotés par le programme informatique de gestion de l'appareil.

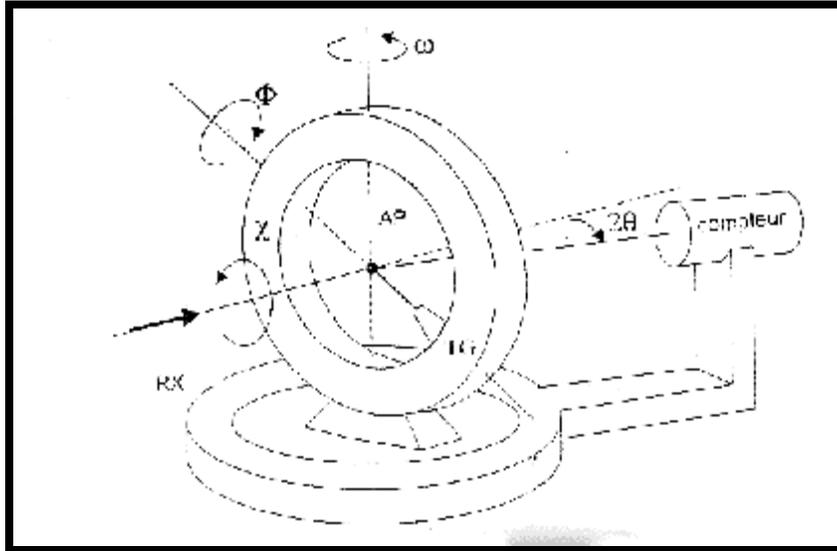


Figure I-2 : goniomètre à 3 cercles avec berceau d'Euler

Un autre type de goniomètre est aussi utilisé (**géométrie kappa**). La fabrication de ce modèle est plus simple et il y a plus de place disponible pour placer un système de régulation thermique de l'échantillon.

La démarche suivie lors de l'étude d'un cristal avec ces dispositifs comporte les étapes suivantes :

- ✓ collage de l'échantillon sur la tête goniométrique et centrage optique dans le faisceau,
- ✓ recherche aléatoire de taches de diffraction. À partir des données collectées on détermine l'orientation du cristal (matrice d'orientation) et on fait une estimation des paramètres de maille,
- ✓ affinement des paramètres de la maille. Les valeurs calculées dans l'étape précédente permettent de définir *a priori* les directions de diffraction. Les directions calculées pour des valeurs importantes de θ et pour un nombre convenable de taches sont testées et affinées. À la fin de l'opération on dispose de valeurs précises des paramètres de maille et de la matrice d'orientation,
- ✓ enregistrement de l'intensité des taches de diffraction.

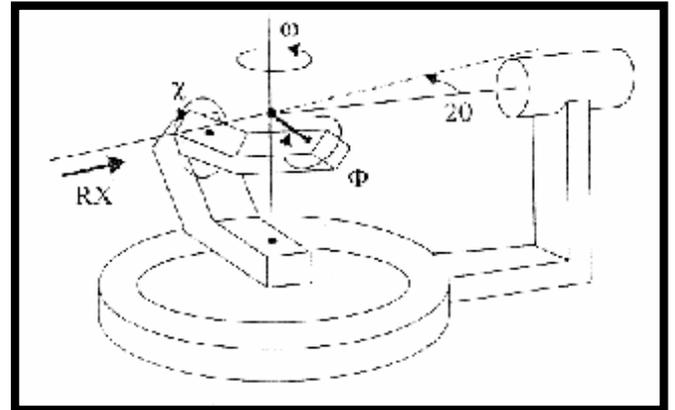


Figure I-3 : Diffractomètre Nonius 4 cercles à géométrie Kappa

1.3.2 - Diffraction X sur poudre

La méthode de diffraction par poudre [9] a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis.

La technique s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres constitue un puissant moyen d'identification [8]. Dès les années 1930, un fichier des données a été constitué (système de Hanawalt). Ce fichier a ensuite été repris vers 1940, puis développé par le groupement de l'«American Society for Testing and Materials» (A.S.T.M) et publié sous forme de volumes puis de fiches cartonnées et enfin de microfiches.

En 1970, la base de données comportait environ 30 000 entrées et 44 000 en 1986. Une organisation internationale appelée «Joint Committee for Powder Diffraction Standards» (JCPDS) met à jour, distribue le fichier et des programmes informatiques d'exploitation. Le fichier est maintenant contenu sur un «CD-ROM» qui assure la compacité du stockage et un accès rapide et facile aux informations.

Avec les outils informatiques actuels, il est très facile de comparer le spectre d'une poudre, enregistré avec un diffractomètre automatique, avec ceux de la base de données et d'identifier ainsi un composé ou un mélange de composés.

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés [8]. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

∅ Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- de déceler la présence d'impuretés.
- de tester la cristallinité du matériau...

∅ Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ .
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- des mélanges de poudres, des solutions solides.
- la présence d'un éventuel désordre structural.
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

1.3.3 - Fluorescence X

a) Principe

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) [3] est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N est délicate.

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité.

Un des grands problèmes de cette technique est la prise en compte des «effets de matrice». En effet, plusieurs échantillons contenant la même quantité d'aluminium Al (par exemple) ne donneront pas le même signal, car l'environnement des atomes d'Al (la matrice) absorbe plus ou moins le signal, ou bien peut au contraire amplifier ce signal. Il faut donc utiliser des algorithmes informatiques basés sur les phénomènes physiques pour pouvoir calculer les concentrations.

L'idée de la technique en elle-même date de 1912 (Henry Moseley), mais il a fallu attendre les années 1950 pour avoir les premiers spectromètres commerciaux. Par ailleurs, il fallu attendre les années 1980 pour avoir des logiciels d'exploitation des résultats permettant de prendre en compte de manière exacte les effets de matrice ; les équations sont connues depuis 1955 (J. Sherman), mais il manquait les algorithmes d'optimisation et la puissance de calcul informatique. Entre-temps, des méthodes de correction dites «empiriques» des effets de matrice ont été développées, mais elle ne sont valables que pour des gammes d'étalonnage restreintes, c.-à-d. si tous les échantillons sont à peu près semblables.

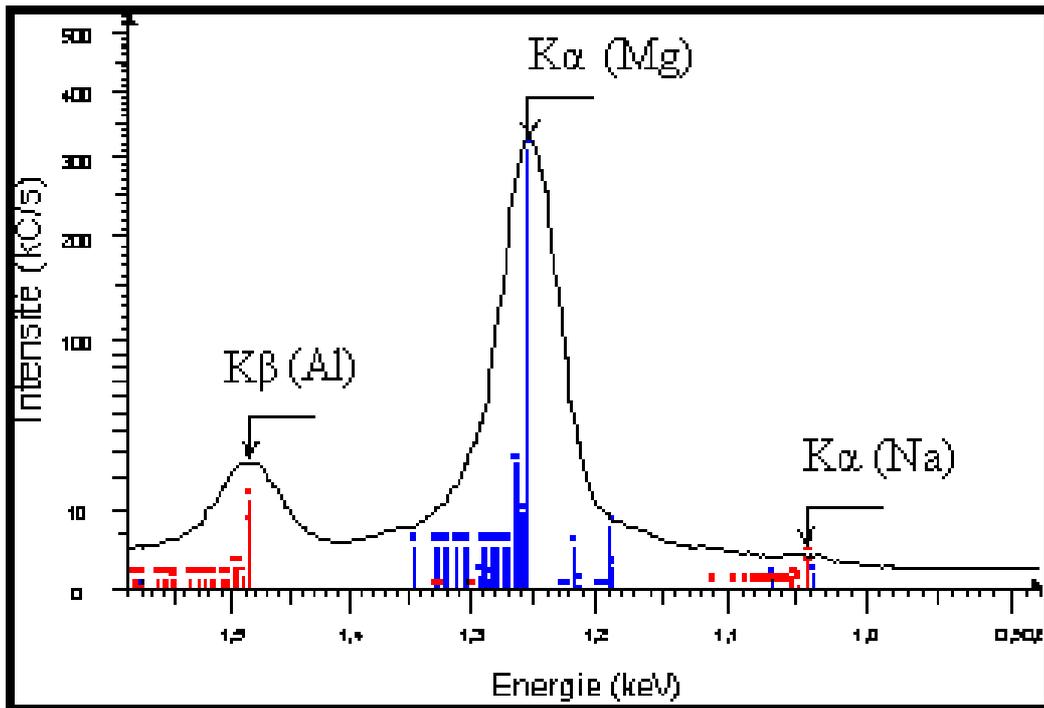


Figure I-4 : Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon

b) Absorption

Les rayons X sont absorbés par la matière. Quand les rayons X pénètrent dans l'échantillon, ils sont atténués, essentiellement absorbés par effet photoélectrique. L'absorption dépend de la nature de l'échantillon :

- plus la matière est dense, plus les rayons X sont absorbés ;
- plus les atomes sont lourds (numéro atomique Z grand), plus les rayons X sont absorbés ;
- de manière générale, plus l'énergie du photon est faible, plus il est absorbé.

c) Les éléments légers

Les éléments légers (faible numéro atomique) ne sont pas mesurables par fluorescence X, et ce pour deux raisons :

- ils produisent peu de rayons X (faible rendement de fluorescence) ;
- ils produisent des rayons X de faible énergie, qui sont vite absorbés.

d) Les échantillons

Les échantillons peuvent se présenter sous plusieurs formes, et peuvent nécessiter, ou pas, une préparation spéciale avant d'effectuer la mesure.

Certains échantillons sont naturellement pulvérulents, ou bien sont broyés pour la mesure, on obtient une poudre fine dont l'épaisseur varie de 10 à 100 μm . On prépare alors une pastille qui serve à analyser les éléments à l'état de trace.

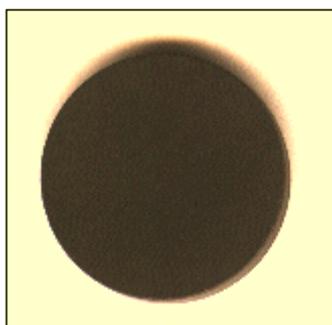


figure I-5 : une pastille

La précision de mesure de fluorescence X suppose que l'on a un échantillon homogène, donc en général, ces mesures ne donnent qu'un résultat qualitatif, c.-à-d. que l'on sait quels éléments sont présents, mais sans pouvoir garantir la précision des concentrations.

En *analyse quantitative* [8], l'analyseur et le détecteur sont positionnés sur la réflexion d'une raie de l'élément étudié. Les intensités, mesurées sur une série d'échantillons peuvent être converties en concentrations de l'élément.

En *analyse qualitative* [8], on donne à l'analyseur et au détecteur une rotation uniforme et on enregistre les intensités diffusées. Il suffit d'identifier les raies caractéristiques pour identifier les éléments contenus dans l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ron Jenkins, *J. Chem. Educ.*, 78 (2001) 601.
- [2] Martijn Fransen, Faster X-ray powder diffraction measurements, (2002) p:42-49.
- [3] www.chez.com/deuns/sciences/fluor/fluor.html.
- [4] Joël KRIER et Norbert BROLL, ENSAIS Laboratoire Métallurgie, Corrosion, Matériaux,
24 Boulevard de la Victoire 67000 STRASBOURG.
- [5] Enrico Giannini, Qu'est ce qu'un MONOCRISTAL? Université de Genève, Faculté des Sciences, Département de Physique de la matière condensée : enrico.giannini@physics.unige.ch.
- [6] C. Jelsch, M. Teeter, v. Lamzin, v. Pichon-Pesme, R. H. Blessing and C. Lecomte. Accurate Protein crystallography at ultra high resolution: valence Electron distribution in crambin. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 97 (2000) 3171-5176.
- [7] V, S. Lamzin, R. S. Morris, Z. Douer, K. S. Wilson and M. Teeter, *J. Biol. Chem.*, 274 (1999) 20753-20755.
- [8] Jean-Jacques Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, (2000).
- [9] J.Ian Langford and Daniel Louër, *Rep. Prog.Phys.*, 59 (1996) 131-234.

CHAPITRE II

DIFFRACTION PAR LES POUDRES

METHODES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II.1 - INTRODUCTION

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. Quelques généralités seront rappelées dans cette partie, ainsi que les concepts, définitions et outils qui seront utilisés dans la suite du mémoire.

II.2 - LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES

II.2.1 - Définition d'une poudre

La poudre qui est utilisée dans une expérience de cristallographie [1] peut effectivement être une substance solide divisée en très petites particules homogène, mais il peut aussi bien s'agir d'une pièce de métal, de céramique, ou de polymère. Les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide. Une poudre idéale, pour une expérience de diffraction, est constituée d'un grand nombre de petites cristallites qui sont désorientés les uns par rapport aux autres. Dans ce cas, il y'a toujours quelques cristallites qui ont l'orientation requise pour diffracter.

Pour des mesures précises d'intensité diffractée des rayons X, la taille des particules doit être petite, de l'ordre de 10 μm ou même moins si possible. Une taille trop petite engendre, néanmoins, un élargissement de raie de diffraction, phénomène préjudiciable à l'évaluation précise des positions de raies.

II.2.2 - Conditions géométriques de la diffraction des rayons X

Un solide polycristallin est un agrégat de grains constitués de cristallites généralement assimilés au domaine de matière qui diffractent les rayons X de manière cohérente. D'un point de vue géométrique [2], la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire hkl ne se produit que si la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin\theta_0 = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents, θ_0 l'angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl) , λ la longueur d'onde du rayonnement X et n l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle θ_0 . D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la condition de Bragg est vérifiée. Dès lors un diagramme de diffraction devrait être une succession de pics de Dirac localisés aux angles $2\theta_0$.

II.2.3 - Conditions de diffraction

Les conditions idéales de diffraction par un domaine de cohérence peuvent se résumer dans les points suivants :

- (i) un ordre tridimensionnel parfait existant dans la totalité du volume diffractant ;
- (ii) des dimensions du cristal infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant en positions adjacentes ;
- (iii) appareillage parfait, dépourvu d'aberrations ;
- (iv) un faisceau de rayons X strictement monochromatique.

Si ces conditions sont vérifiées l'intensité diffractée est représentée par une distribution de Dirac [3].

En pratique, les conditions géométriques de diffraction ne sont jamais satisfaites car l'ordre est toujours perturbé par la présence de défauts, la dimension des cristallites ne peut être infinie et enfin l'appareillage introduit inévitablement sa contribution, en particulier par la dispersion du faisceau incident. Comme conséquence, les pics dont il est question ci-dessus ne sont pas des pics de Dirac mais ils ont toujours une forme qui ressemble à une courbe gaussienne.

✓ *les aberrations instrumentales*

Les aberrations instrumentales [4] ne sont jamais négligeables et influent sur la position et la forme des raies de diffraction.

a) Zéro du goniomètre

La première source de décalage possible est un mauvais réglage de l'appareil. Il faut donc ajuster avec précision le zéro du goniomètre. Si le goniomètre est mal réglé, cela se traduit par un décalage uniforme, c.-à-d. que tous les pics de toutes les phases sont décalés de la même quantité, d'un bout à l'autre du diffractogramme.

b) Hauteur de l'échantillon

Lorsque l'on a un diffractomètre de Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon doit se trouver à un niveau précis. Si cette surface se trouve au-dessus ou en-dessous, alors, l'angle de déviation 2θ du faisceau diffère de l'angle calculé par l'appareil à partir de la position du tube et du détecteur (dans le cas d'un θ - θ , à partir de la position du porte-échantillon et du détecteur dans le cas d'un θ - 2θ).

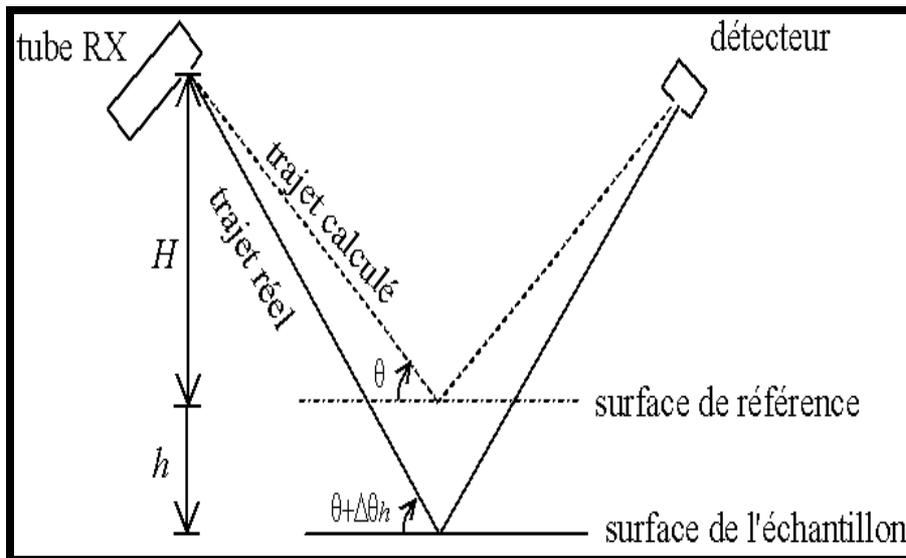


figure II-1: Ecart sur la position du pic lorsque l'échantillon n'est pas à la bonne hauteur

Les pics seront décalés d'une valeur $\Delta 2\theta$ par rapport à leur position attendue, et cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même :

$$\Delta 2\theta = -2.\cos(\theta).h/R$$

Où h est l'erreur de hauteur et R est le rayon du goniomètre.

c) Ouverture angulaire

Le détecteur à une certaine ouverture angulaire, il n'est pas infiniment fin ; cette ouverture angulaire est limitée par une fente de réception. La largeur de la fente de réception du détecteur produit donc un élargissement des pics.

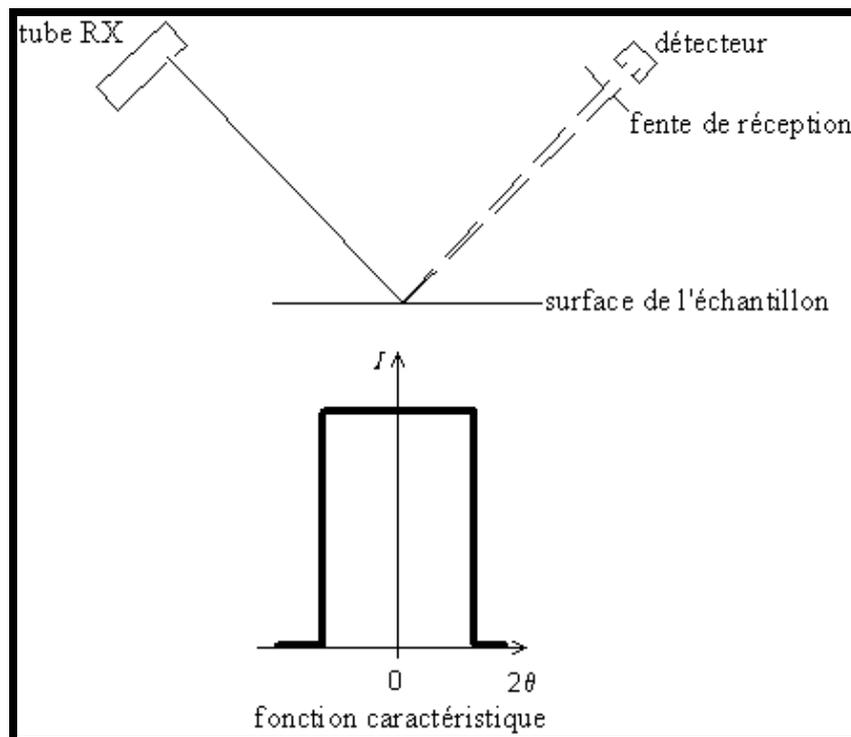


figure II-2 : Ouverture angulaire du détecteur

d) Divergence horizontale

On éclaire l'échantillon avec un faisceau divergent. Pour qu'il converge parfaitement sur le détecteur, il faudrait un échantillon courbe. Comme l'échantillon est plan, on n'a qu'une divergence approchée. Ceci se traduit par une dissymétrie du pic, qui s'étale vers les faibles angles.

Pour limiter la zone bombardée par les rayons X (et éviter d'avoir un signal ne provenant pas de l'échantillon), on limite la divergence horizontale par une fente placée entre le tube et l'échantillon, appelée «fente avant» ou «fente de divergence». Pour limiter la portion de l'échantillon "vue" par le détecteur (et éviter que celui-ci reçoive des rayons ne provenant pas de l'échantillon), on limite la divergence horizontale par une fente placée entre l'échantillon et le détecteur, appelée «fente arrière» ou «fente anti-diffusion».

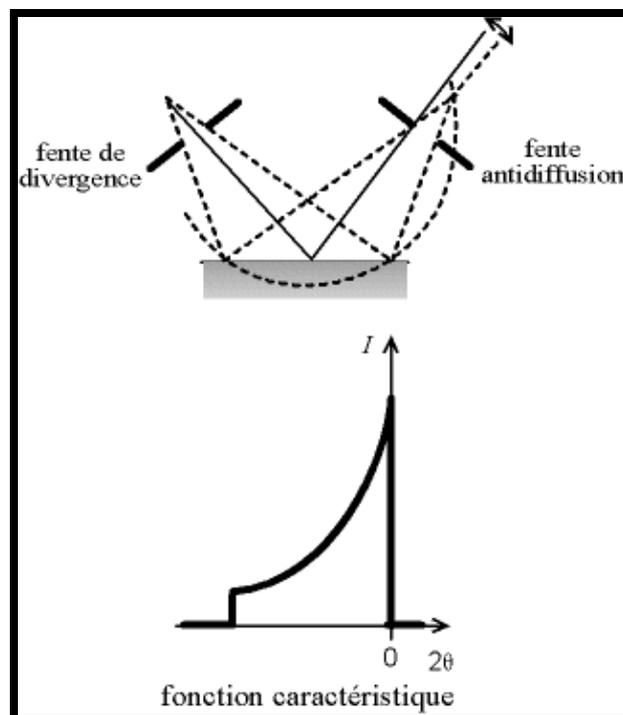


figure II-3 : Dissymétrie du pic induite par la divergence horizontale du faisceau

e) Divergence axiale

Afin d'augmenter l'intensité, le faisceau du tube n'est pas cylindrique, il a une section rectangulaire d'une largeur d'environ 1 cm, (on éclaire une plus grande surface). Les rayons peuvent donc se croiser, l'intensité reçue n'a donc pas forcément été déviée par l'angle 2θ affiché par le goniomètre. Il s'ensuit une dissymétrie du pic vers les faibles angles. On peut limiter cet effet en utilisant un collimateur, appelé «fentes de Soller», placé avant l'échantillon : ce sont des lames de cuivre qui absorbent les rayons divergents.

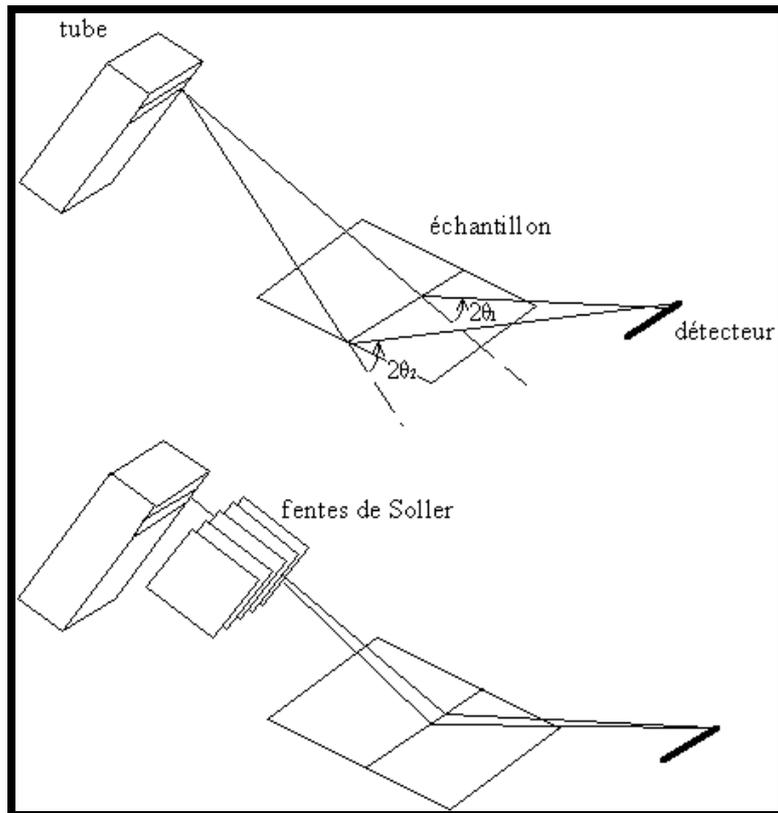


figure II-4 : Correction de la divergence axiale par un collimateur avant

Cette divergence axiale, limitée par les fentes de Soller avant et arrière, a pour fonction caractéristique une courbe en j .

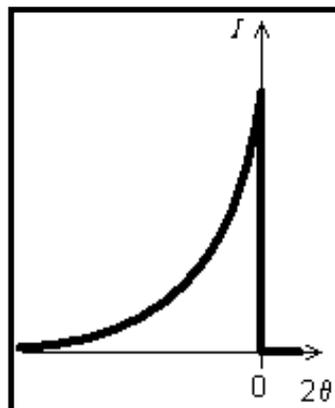


figure II-5 : Fonction caractéristique de la divergence axiale

f) Taille des cristallites

Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Concernant la taille des grains : par définition, une poudre doit présenter au faisceau X un très grand nombre de grains dans toutes les orientations. La taille optimale des grains est de l'ordre du micron, chose très difficile à réaliser. Le minimum est de broyer son échantillon à la main, de le tamiser à l'aide d'un tamis calibré à $63\ \mu$ ou moins (tous les échantillons ne s'y prêtent pas facilement et il est extrêmement difficile de faire passer manuellement un échantillon à travers un tamis encore plus fin). Même le broyage manuel, peut avoir des effets néfastes sur la qualité cristalline de l'échantillon (mais ce n'est quand même pas fréquent).

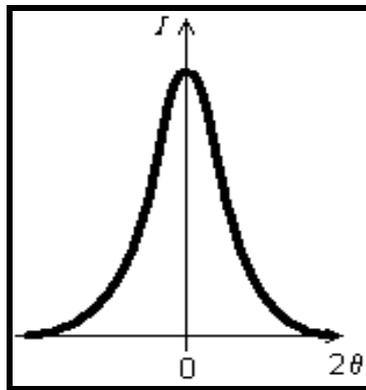


figure II-6 : Fonction caractéristique de la taille des cristallites dans l'échantillon

g) Absorption des rayons X par l'échantillon

L'échantillon absorbe plus ou moins les rayons X selon la densité et la composition chimique du matériau. Si le matériau est peu absorbant, alors les rayons X pénètrent profondément. La diffraction d'une couche profonde va donner un petit pic décalé, car c'est comme si l'on avait une erreur de hauteur.

On va donc avoir au total une superposition de pics voisins, dont la hauteur décroît lorsque l'on s'éloigne du sommet. Ceci provoque une dissymétrie des pics vers les faibles angles. Cet effet est négligeable sur les échantillons très absorbants.

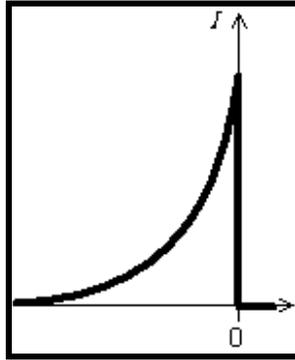


figure II-7 : Fonction caractéristique de l'effet d'absorption des rayons X par l'échantillon

II.3 - ORIGINE DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

La position d'un pic est déterminée à l'aide de la relation de Bragg. Le profil de raies de diffraction observé, $h(x)$, est en fait fonction de deux composants : $f(x)$ représentant les imperfections structurales de l'échantillon et $g(x)$ due aux aberrations instrumentales et au domaine spectral utilisé. La résultante $h(x)$ est exprimée par le produit de convolution suivant :

$$h(x)=f(x) *g(x)=\int f(y).g(x-y) dy.$$

II.4 - PARAMÈTRES CARACTÉRISTIQUES D'UNE RAIE DE DIFFRACTION

Le profil de raie de diffraction est une courbe qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ (figure II-8).

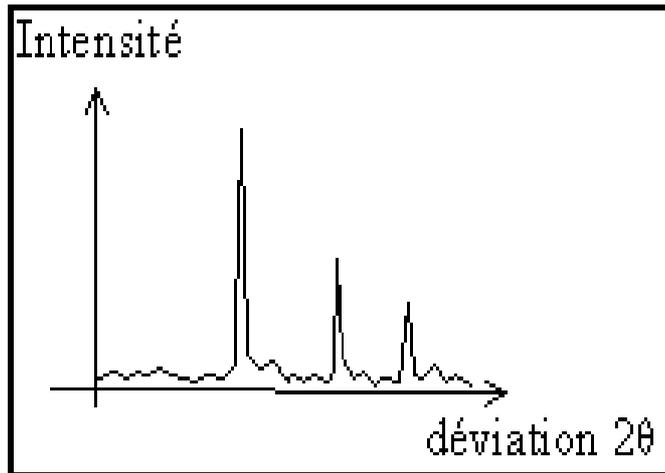


figure II-8 : Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ de déviation

La distribution d'intensité $I(2\theta)$ se définit à partir des paramètres suivants :

(i) l'intensité : elle est représentée soit par l'intensité maximale I_{\max} du profil de raie, soit par l'intensité intégrale I , au dessus du fond continu, définie par la relation :

$$I = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

(ii) la position: elle est généralement définie par l'angle $2\theta_0$ où l'intensité est maximale. Puisque le profil de raie correspond à une distribution d'intensité, la position est aussi parfois déterminée par le centre de gravité de la raie $\langle 2\theta \rangle$.

(iii) la dispersion: l'élargissement des profils de raie est mesuré à l'aide de plusieurs paramètres :

*la largeur à mi hauteur noté dans ce mémoire $FWHM$ (Full Width at Half Maximum), qui est la différence :

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$$

Où $2\theta_1$ et $2\theta_2$ sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée vaut la moitié de I_{\max} ;

*la largeur intégrale qui est le rapport de l'aire de la raie à l'intensité I_{\max} :

$$\beta = I/I_{\max} = \int I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max}$$

Elle correspond en fait à la largeur d'un rectangle de même hauteur que le profil de la raie de diffraction ;

- la variance W [5 -6], qui est la moyenne quadratique de l'écart de la position du profil par rapport au centre de gravité ;

- les coefficients A_n et B_n d'une série de Fourier représentant le profil de raie de diffraction.

(iv) la forme : cette grandeur est spécifique de la fonction utilisée lors de la modélisation du profil de raie. D'une manière générale le facteur de forme de la distribution d'intensité est défini par :

$$\phi = \text{FWHM}/\beta$$

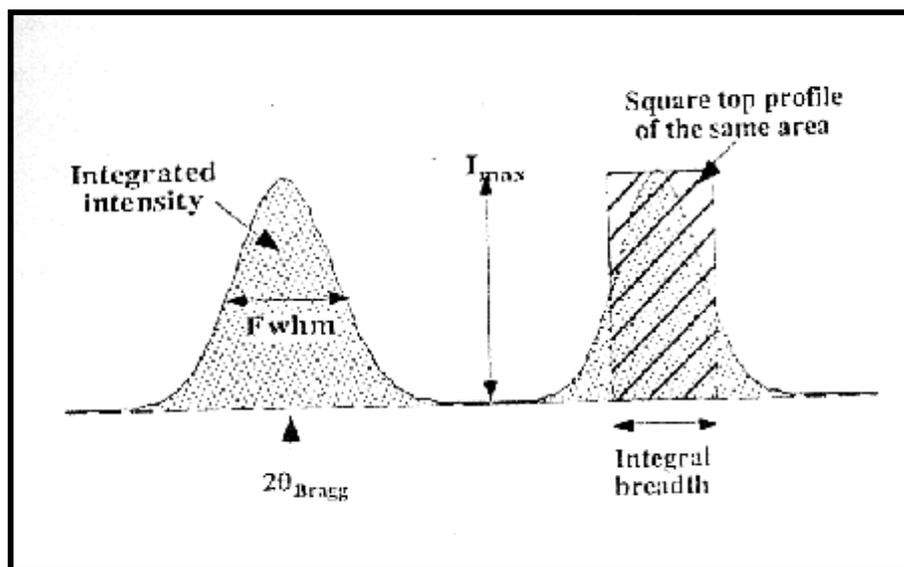


figure II-9: caractérisation d'un pic de diffraction de poudre : position, largeur et intensité.

II.5 - LES METHODES DE FITTING

Le *fitting* est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au

moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés :

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.
- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée méthode de Rietveld [7 -8]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

II.5.1 - Modélisation d'une raie de diffraction

Les diagrammes de diffraction ont en commun l'allure générale en « cloche » du profil des raies. Les fonctions de Gauss (ou Gaussienne) et de Cauchy-Lorentz (ou Lorentzienne) ont été initialement utilisées pour décrire analytiquement un tel profil de raie de diffraction. Ces fonctions étant rigides, d'autres fonctions plus adaptées et plus souples sont aujourd'hui utilisées. Ce sont des combinaisons de deux formes limite Gaussienne et Lorentzienne. Les fonctions les plus utilisées, notées G(x) [9-10].

$$G(x) = \exp\left(\frac{-px^2}{b_G^2}\right) \longrightarrow \text{Expression de fonction Gauss}$$

$$G(x) = \frac{1}{1 + \left[\frac{px}{b_L}\right]^2} \longrightarrow \text{Expression de fonction Cauchy- Lorentz}$$

La fonction de Pearson VII introduite par *Hall et al.* [11] est une fonction flexible dérivée d'une Lorentzienne. Le paramètre ajustable m est le facteur de forme. La fonction de Pearson VII devient une Lorentzienne quand m est égale à 1 et une Gaussienne quand m tend vers l'infini (en pratique m > 5).

$$G(x) = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{2^{\frac{1}{m}} - 1}{w^2} \right) x^2 \right]^m} \longrightarrow \text{Expression de fonction Pearson VII}$$

La fonction de Voigt proposée par *Longford* [12] est une convolution de deux distributions limites : une Lorentzienne de largeur intégrale β_L et une Gaussienne de largeur intégrale β_G .

$$G(x) = \int L(y)G(x-y)dy \longrightarrow \text{Expression de fonction voigt}$$

Elle est caractérisée par le facteur de forme $\phi_v = (\text{FWHM}_v / \beta_v)$ qui donne la fraction des deux composantes de la fonction de voigt[12-13] comme suit :

Lorentzienne	$\phi_v = 2/\pi$	=0.6366
Gaussienne	$\phi_v = 2 (\ln 2/\pi)^{1/2}$	=0.9394

La fonction pseudo-voigt a été introduite par *Wertheim et al* [14], elle correspond à une sommation des composantes Lorentzienne et Gaussienne, avec un facteur de mélange η . Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne.

$$G(x) = hL + (1-h)G \longrightarrow \text{Expression de Pseudo-voigt}$$

Les profils de raies pour lesquels le paramètre ϕ est inférieur à $\phi_L (= 2/\pi)$ sont théoriquement possibles, ils sont appelés super-Lorentzienne [14]. Les paramètres de forme η et m peuvent alors être supérieurs à 1 ou inférieurs à 1. Le caractère super-lorentzienne s'explique

par la dispersion de la distribution de tailles des cristallites dues à la présence importante de cristallites de faibles dimensions dans l'échantillon [15].

II.5.2 - Modélisation d'un diagramme de diffraction

L'intensité calculée à un angle $2\theta_i$ du diagramme, tenant compte des contributions de chaque réflexion intervenant en ce point, s'exprime comme suit :

$$y(2\theta_i) = b(2\theta_i) + \sum h_k(2\theta_i)$$

Où $b(2\theta_i)$ représente la contribution du fond continu et $h_k(2\theta_i)$ l'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion individuelle de Bragg à l'angle $2\theta_i$.

Chaque composante élémentaire peut s'exprimer par le produit de l'intensité intégrée :

$$I_k = \left[\int h(x) d(x) \right]$$

et de l'une des fonctions normalisées $G(x)$ décrites dans le paragraphe précédent. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$h_k(2\theta_i) = I_k G(2\theta_i, 2\theta_k)$$

La quantité qui est minimisée au cours de l'ajustement des paramètres de la fonction analytique au profil observé est le résidu χ^2 , obéissant à la loi de variation des moindres carrés :

$$\chi^2 = \sum \omega_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{cal}}]^2$$

Où $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$ et $y(2\theta_i)_{\text{cal}}$ sont respectivement l'intensité observée et calculée à l'angle $2\theta_i$

$$y(2q_i)_{\text{calc}} = b(2q_i) + \sum_k I_k P_k G(2q_i - 2q_k)$$

P_k fonction dérivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites.

ω_i est le facteur de pondération attribué à la $i^{\text{ième}}$ mesure d'intensité.

a- Les méthodes de décomposition

Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressant les caractéristiques de la haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, la résolution structurale par les méthodes classiques et l'affinement d'une structure, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'information sur ordinateur. Les méthodes de décomposition ont pour objet de restituer, sans faire appel à un modèle structural, les paramètres de profil des composantes de Bragg, à savoir : la position angulaire $2\theta_i$, les largeurs FWHM et β , l'intensité maximale et la forme du profil. Ces grandeurs sont restituées après utilisation du programme **PROFILE**, élaboré par la société **SOCABIM** et distribué antérieurement par *Siemens* (maintenant *Bruker*).

b- La méthode de Rietveld

Cette méthode a été proposée par Rietveld [7-8]. La méthode fut initialement développée pour l'analyse de diffraction de neutrons et puis elle a été intensivement appliquée aux données de diffraction de rayons X par Malmros et Taylor en 1977. Le domaine où elle est le plus utilisée est l'affinement à partir de données de diffraction des rayons X conventionnel ou de données de diffraction des rayons X synchrotron.

La méthode de Rietveld est désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres. Elle peut être utilisée pour plusieurs phases en même temps, dans le cas où l'échantillon en comporte plusieurs.

Cette méthode repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé sur la base d'une hypothèse structurale. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cela est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. L'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2$$

Avec S facteur d'échelle.

M_k la multiplicité de la réflexion.

L_k le facteur de Lorentz-polarisation.

F_k le facteur de structure tel que :

$$F_k = \sum_j N_j f_{oj} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

Où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées atomiques de l'atome j dans la maille.

B_j le facteur de déplacement atomique.

F_{0j} le facteur de diffusion atomique.

N_j le taux d'occupation de cet atome.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld sont :

(i) Paramètres structuraux, qui regroupent :

- les coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j des atomes j contenus dans la maille.
- les facteurs de déplacement atomique global (Q), isotrope (B_j) ou anisotrope (b_{ij}).
- le taux d'occupation N_j .
- le facteur d'échelle S .

(ii) Paramètres de profil de raies "non structuraux", relatif au diagramme :

- l'origine de diagramme (zéro).
- U, V et W paramètres de variation de la largeur à mi hauteur sont données par la relation de *caglioti et al* [16] :

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

- les paramètres de la maille.

- les coefficients q_n du polynôme décrivant le fond continu défini par l'expression suivante :

$$b(2q_i) = \sum_{n=0}^5 q_n (2q_i)^n$$

Les facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalie et d'indications sur les corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

Ø *Les facteurs d'accord de profil :*

$$R_{\text{PATTERN}} \longrightarrow R_P = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum y_{iobs}}$$

$$R_{\text{WEIGHTED PATTERN}} \longrightarrow R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum w_i [y_{iobs}]^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Goodness of Fit} \longrightarrow G_{OF} = \left[\frac{\sum w_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ø *Les facteurs d'accord de structure :*

$$R_{\text{Bragg factor}} \longrightarrow R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

$$R_{\text{structure factor}} \longrightarrow R_F = \frac{\sum_N \left| I_{\text{obs}}^{\frac{1}{2}} - I_{\text{cal}}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_N I_{\text{obs}}^{\frac{1}{2}}}$$

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

P le nombre de paramètres ajustés.

C le nombre des contraintes appliquées.

$y_{i \text{ obs}}$ et $y_{i \text{ calc}}$ 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 résidu χ^2 qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique $R_{\text{exp}} (= R_{wp} / \text{GoF})$.

II.6 -RESOLUTION STRUCTURALE *ab initio* A PARTIR DES DONNEES DE DIFFRACTION PAR LA POUDRE

II.6.1 - *préparation de l'échantillon*

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiel à l'obtention de résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [17] :

- ✓ La position des raies.
- ✓ L'intensité des raies.
- ✓ La forme des raies.
- ✓ Le fond continu

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonnes qualités, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (évité la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (Porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et fine (utilisation d'un tamis de 20 microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral), si non il est possible de corriger dans le traitement informatique les données du phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle).

La poudre est soigneusement broyée et tamisée afin de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites. Différents types de porte échantillons sont utilisés. Le plus souvent rencontré est celui où le chargement s'effectue par le côté, la poudre étant déposée entre le porte échantillon et une plaque de verre plus ou moins dépolie.

a) -Broyage

*** Broyage au mortier**

On peut utiliser différents types de broyeurs pour passer d'un matériau granuleux à une poudre la plus fine possible. La méthode la moins onéreuse - et souvent plus pratique-, est le broyage à la main... On emploie alors un mortier et un pilon de dimensions adaptées au volume à broyer. Le plus souvent, il s'agit d'un mortier en agate.



figure II-10 :broyage au mortier

*Broyeurs à billes

Les broyeurs à billes sont bien adaptés pour de petites quantités de matière (100 mg - quelques grammes). Arrive à réduire en poudre les matériaux les plus durs... Il suffit seulement d'utiliser les bols adéquats.



figure II-11 : broyeur à billes

*Bols de broyage

Les bols commerciaux sont principalement fabriqués avec de l'alumine, du carbure de tungstène ou de la zircone. Les billes utilisées doivent toujours être de même nature que leurs récipients.

Les deux types de bols utilisés pour le broyeur à billes :

- *Les bols en carbure de tungstène* avec leur billes de forte densité permettent souvent un excellent pré-broyage.

- *Les bols en zircone* permettent cependant de broyer soit des matériaux plus durs, soit de broyer plus longtemps. La finesse des grains sera effectivement proportionnelle au temps de broyage. Il faudra éviter de chauffer l'échantillon en le broyant trop longtemps sans le laisser se refroidir...

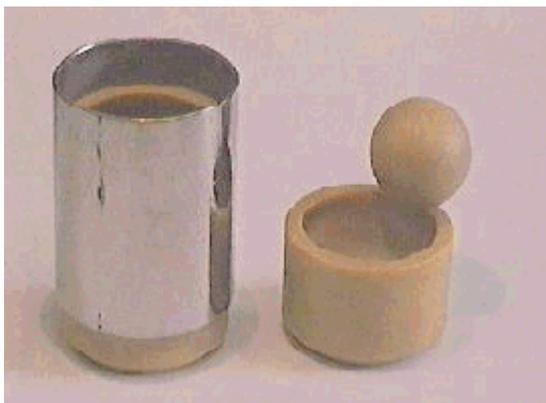


figure II-12 : bols de broyage

b)- Tamisage

***Tamisage manuel**

Le tamisage d'une poudre est sans aucun doute l'étape la plus fastidieuse dans la préparation d'une poudre de bonne granulométrie.

La méthode la moins onéreuse reste le tamisage manuel. Utilisant pour cela un jeu de tamis calibrés qui seront empilés pour retenir à chaque étage la section de grains dont le diamètre est compris entre son propre calibre et celui du dessus (ex. dessus > 250 μm > 100 μm > 50 μm > fond).



figure II-13: les tamis

Les anciens tamis (métalliques) descendaient rarement en dessous de 50 μm , mais aujourd'hui il existe des tamis bien plus fins.

*Tamisage fin

Pour obtenir des grains de taille comprise entre 5 μm et 10 μm , Il faut donc utiliser des tamis extrêmement fins. Or, plus le tamis est fin, plus son nettoyage est délicat (ultra-sons). Une autre difficulté est de faire passer les grains à travers les mailles étroites des tamis. La solution la plus courante est d'utiliser un liquide qui permettra d'assurer le transport des grains à l'aide de vibrations.

De nombreux appareils de tamisage sont pourvus d'un système électromagnétique pour remplir cette fonction.



figure II-14 : tamis fins

II.6.2 - Enregistrement des données de diffraction

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayons X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme.

II.6.3 - Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF commercialisée par ICDD [18] peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement.

II.6.4 - Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de MILLER hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. Contrairement aux données du monocristal, où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre est la projection des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale.

L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs \mathbf{d}_{hkl}^* . Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

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

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër [19]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

- § la méthode de Runge- Ito - de Wolff [20-22], basée sur la recherche de relations particulières dans le réseau réciproque. Le premier programme (ITO15 est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [23]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
- § la méthode de Werner [24] fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais –erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [25].

§ la méthode dichotomique fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër et M. Louër [26] utilisant le programme DICVOL91 écrit par Boultif et Louër [27]. Dans ce mémoire c'est le DICVOL04 [28] qui a été utilisé, c'est la version la plus récente.

Lors de l'indexation avec le programme **DICVOL04** [28], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03 (2 θ) est imposée, sont considérées. La fiabilité du résultat obtenu est jugée à partir des facteurs de qualité M_N [29] et F_N (Smith et Synder) [30] dont les expressions sont les suivantes :

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

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

Où Q_N est la valeur de $Q(=1/d^2)$ pour la $N^{\text{ième}}$ raie observée, N_{poss} le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ observée, $\langle\Delta Q\rangle$ et $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ respectivement l'écart absolu moyen entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{\text{obs}}$ et $2\theta_{\text{calc}}$. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen solution $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté.

$$F_N = \text{valeur} (\langle\Delta(2\theta)\rangle ; N_{\text{poss}}).$$

Les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualité étaient supérieures à vingt.

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme **NBS*AIDS83** [31] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espace possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. La consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) [32] permet ensuite de détecter l'existence éventuelle

d'un composé isostructural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

II.6.5 - Extraction des composantes de Bragg

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [33]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structures observés $|F_{\text{obs}}|$.

Cette opération s'effectue avec l'option '*pattern matching*' du programme FULLPROF [34], lequel est introduit dans le logiciel WinPLOTR[35]. Le programme EXTRA[36] inclut en plus des critères de largeur et de proximité de raies de diffraction lors de la procédure d'extraction[37], ce qui permet de quantifier approximativement le nombre de réflexions statistiquement indépendantes.

II.6.6 - Détermination d'un modèle structural

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale utilisée avec des données du monocristal. Les méthodes directes et la fonction de Patterson permettent de trouver, au moins, les atomes lourds. Le modèle structural est ensuite complété par des synthèses de Fourier différence et des cycles d'affinement. Les logiciels utilisés dans le présent travail ont donc été des programmes destinés à la résolution structurale à partir des données de monocristaux, SHELXS-97 et SHELXL-97 [38], mais également les programmes adaptés aux poudres, SIRPOW.92 [39] et sa version récente EXPO [40].

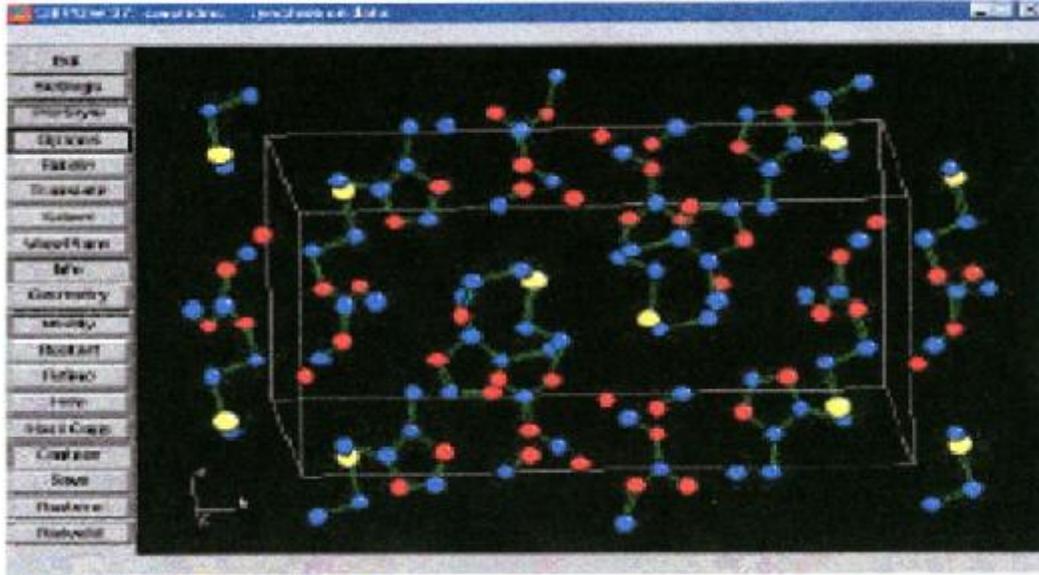


Figure II-15 : Détermination de la structure par EXPO

II.6.7 - Affinement par la méthode de Rietveld

Cette étape consiste, après avoir choisi la fonction analytique $G(x)$ la plus appropriée, à affiner successivement les paramètres de profil et les paramètres structuraux. Toutes les variables sont ensuite libérées afin d'obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle calculé. L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, dans ce travail, à l'aide du programme FULLPROF [34].

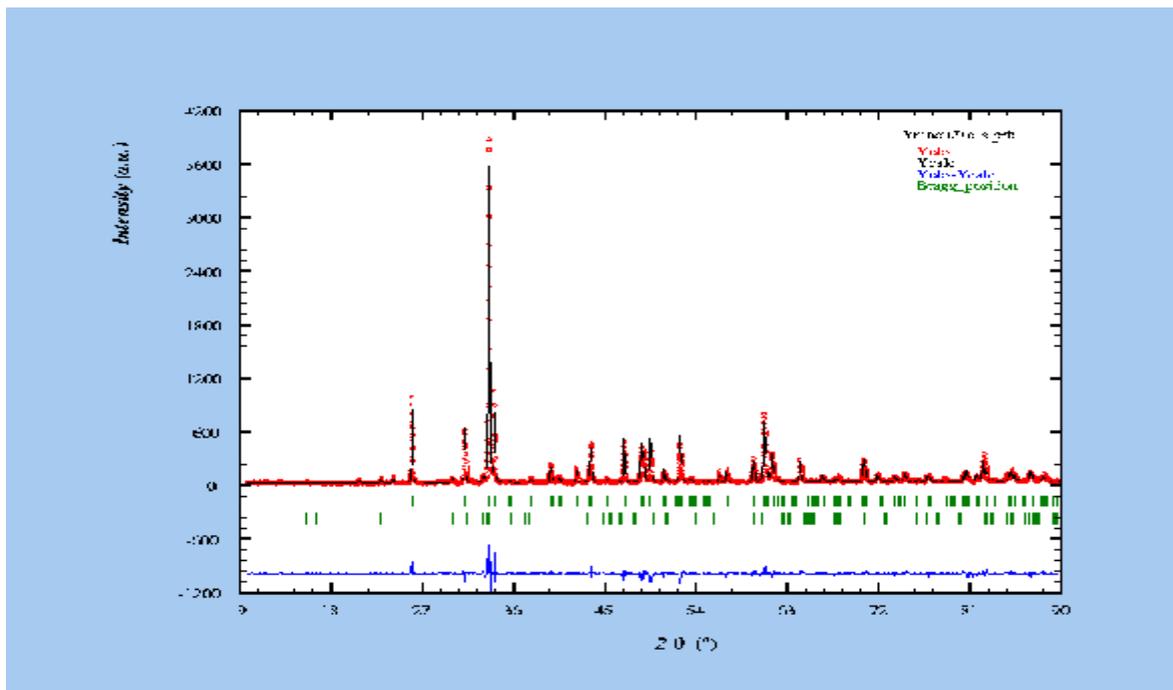


figure II-16 :Affinement de Rietveld de la structure du composé $Y_4CuMn_3O_{12}$, déterminée ab initio à partir de données de diffraction par poudre.

Enfin, les représentations graphiques ont été effectuées à l'aide des logiciels DIAMOND (Crystal Impact) et Powder Cell [41].

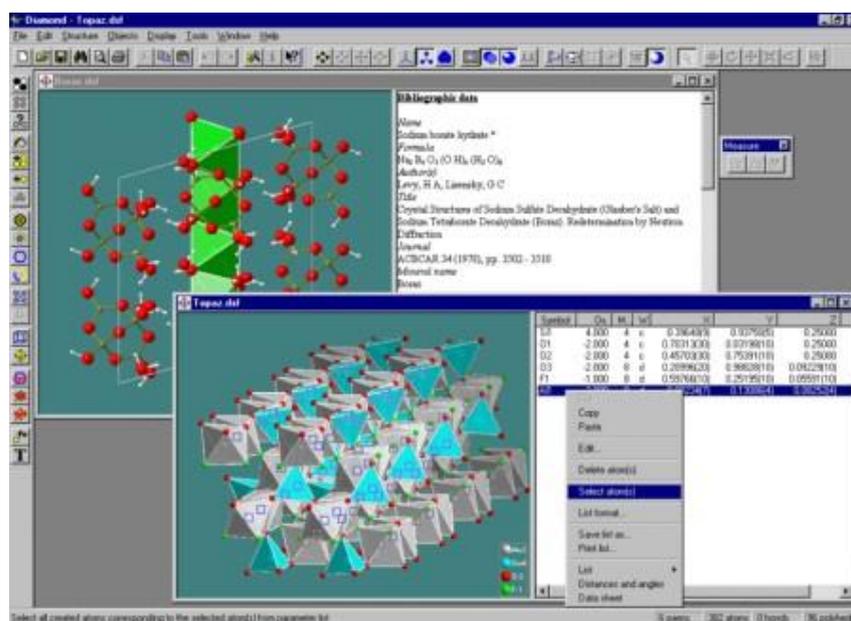


figure II-17:Représentation graphique par le logiciel DIAMOND

II.7- LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.7.1 – *Diffractomètre D500 Siemens à géométrie Bragg-Brentano*

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

- (i) La source de rayons X produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous 1200 W (40 kV, 30 mA). L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° ;
- (ii) La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur en germanium, localisé avant l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a= 124$ mm, longue distance focale $b= 216$ mm) ;
- (iii) L'échantillon plan est placé au centre du goniomètre de diamètre 401 mm ;
- (iv) Un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions permet l'acquisition des données. La fente d'analyse, d'une ouverture de $0,05^\circ$, est placée à l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation, correspondant au point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .
- (v) Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction étant exploité par le logiciel DIFFRAC-AT développé par SOCABIM.

Ce diffractomètre a permis l'acquisition de toutes les données de diffraction dans les conditions normales de pression et de température. Néanmoins, l'utilisation d'une cellule étanche a servi à enregistrer, sous courant de gaz inerte, les diagrammes de composés qui pouvaient subir soit une hydratation soit une hydrolyse au contact de l'air.

Sauf mention contraire, les données de diffraction ont été acquises dans ce travail à l'aide du diffractomètre D500.

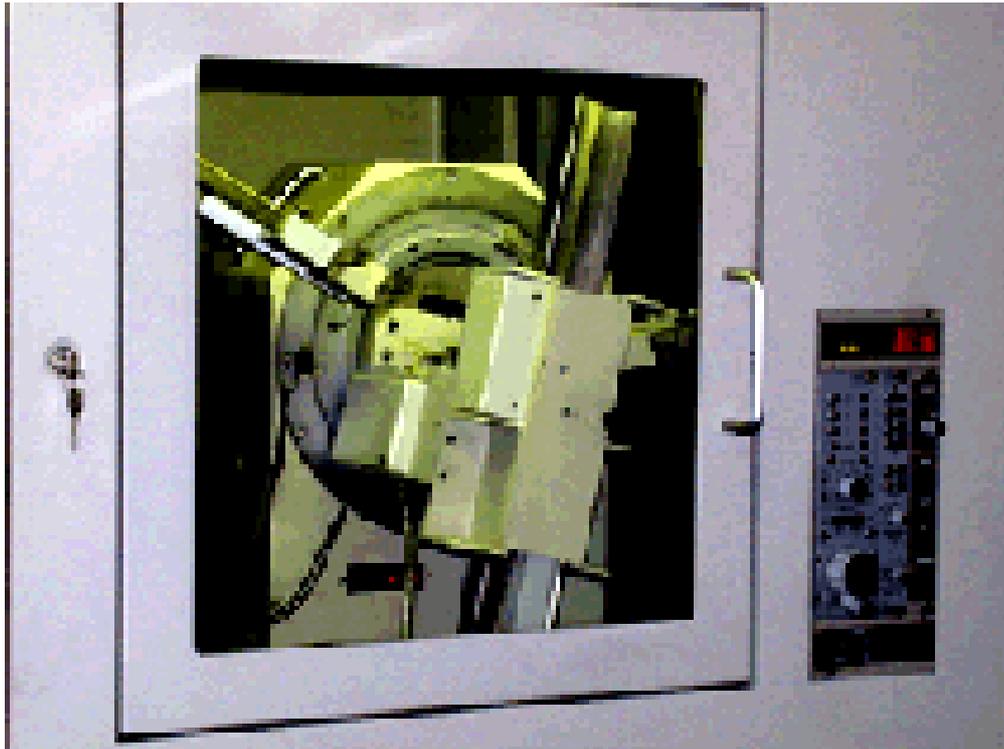


figure II-18: Diffractomètre Siemens D500 Bragg-Brentano

II.7.2 - L'analyse thermique

L'analyse thermique constitue le terme général pour désigner un ensemble de techniques ayant en commun le fait de permettre la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon.

a- Analyse thermique différentielle (ATD)

On suit à température croissante ou décroissante, l'évolution de la différence de deux températures, celle de l'échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier (e) et l'étalon (E) sont placés parallèlement dans la zone isotherme, c'est à dire sans gradient thermique d'un four électrique (figure II.19). Un trou ménagé dans l'échantillon reçoit la source (s) d'un couple thermoélectrique différentiel, l'autre

soudure (S) du couple est placée dans l'étalon. Enfin, la soudure d'un couple thermoélectrique destiné à indiquer la température de l'essai est placée également dans l'étalon (E).

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre (S) et (s) est constituée, par exemple, par un fil de platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple. Par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes A-B du couple. Les extrémités A et B du couple différentiel et C et D du couple simple sont reliés aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions, la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon et le milieu de référence en fonction de la température[42].

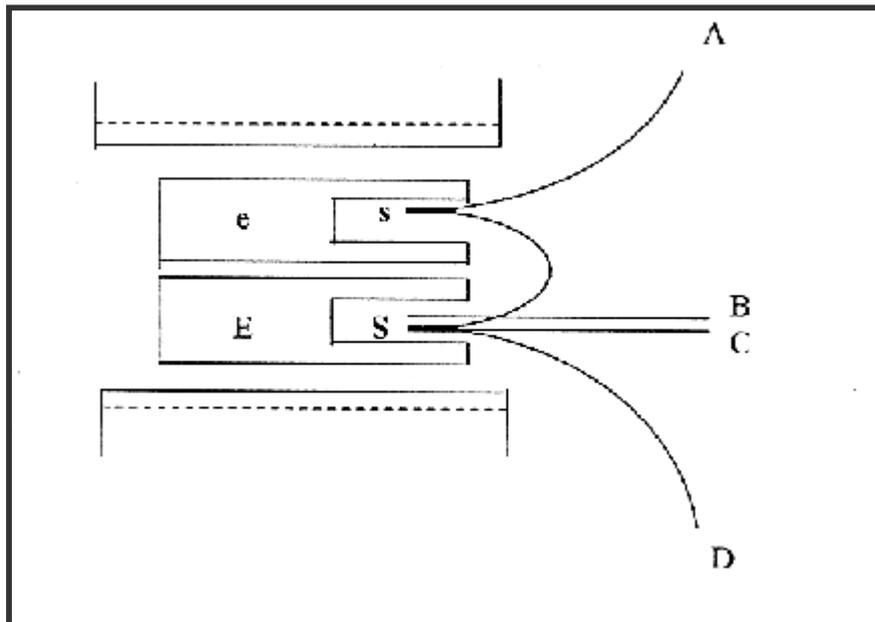


figure II-19 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle

b- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui comporte trois parties

fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement.

Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation des poids. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température T_i , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à T_f désignant la fin de la réaction (figure II-20) [43].

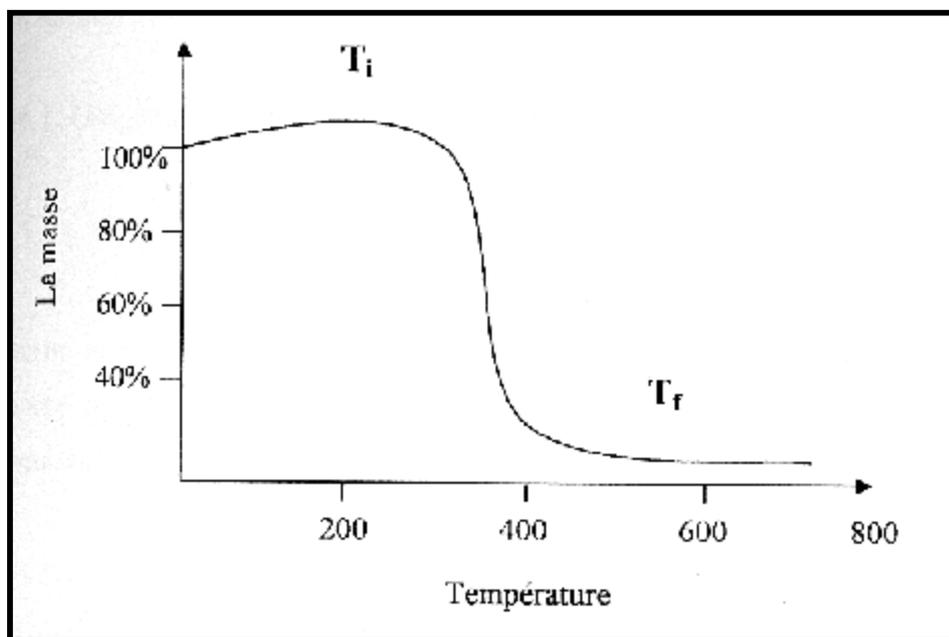


figure II-20: L'allure simple d'une courbe thermogravimétrique

c- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La méthode calorimétrique différentielle mesure la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence. Cette mesure quantitative permet par l'intégration du pic endothermique d'obtenir l'enthalpie associée à la transformation ou la réaction [44].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Bensemma, Thèse de magister, Université de Constantine, (2004).
- [2] C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [3] Klug, H.P. & Alexander, L.E., Ed John Wiley & sons, New York (1974).
- [4] www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html.
- [5] M.Tournarie, C.R. Acad. Sci. Paris, 242 (1965) 2161.
- [6] A.J.C. Wilson, « X-rays Optics», London: Methuen & Co LTD. (1962).
- [7] H.M. Rietveld, Acta Cryst., 6 (1967) 266.
- [8] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
- [9] J.I.Langford et D.Louër, Rep. Prog. Phys.,59 (1996) 131.
- [10] R. Young et D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15 (1982) 430.
- [11] M.M.Hall, V.G.Veeraghavan, H.Rubin et P.G.Winghell, J. Appl. Cryst., 10 (1977) 66.
- [12] J.I.Langford, J. Appl. Cryst., 11 (1978) 10.
- [13] T.H De Keijser, J.I.Langford, E.J.Mitteмейjer et A.B.P. Vogels, J. Appl. Cryst., 15(1982)308.
- [14] G.K.Wertheim, M.A.Butler, K.M.W et D.N.E.Buchanan, Rev. Sci. Instrum., 45 (1974) 1369.
- [15] J.Plévert et D.Louër, J.Chim. Phys., 87 (1990) 1427.
- [16] G.Caglioti, A.Paoletti et F.P.Ricci, Nucl.Instr.Meth., 35 (1958) 223.
- [17] F.Grasset, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (1998).
- [18] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File (1993) Newtown Square, P.A. (USA).
- [19] D.Louër, «Accuracy in Powder Diffraction»Ed.E.Prince J.K.Stalick, NIST Special Publ. 846(1992) 92.
- [20] C.Runge, Phys.Z., 18 (1917) 509.
- [21] T.Ito, Nature, 164 (1949) 755.
- [22] P.M.De Wolff, Acta Cryst., 10 (1957) 590.
- [23] J.W. Visser, J.Appl.Cryst., 2 (1969) 89.
- [24]P.E.Werner, Zeits.Krist.,120 (1964) 375.
- [25] P.E.Werner, L. Erikson et M.Westdahl, J.Appl.Cryst.,18 (1985) 367.
- [26] D.Louër et M.Louër, J.Appl.Cryst.,5 (1972) 271.
- [27] A.Boultif et D.Louër, J.Appl.Cryst., 24 (1991) 987.

- [28] A.Boultif et D. Louër, *J.Appl.Cryst.*, 37 (2004) 724-731.
- [29] P.M.DeWolff, *J.Appl.Cryst.*, 1 (1968) 108.
- [30] G.S.Smith et R.L.Synder, *J.Appl.Cryst.*, 12 (1979) 60.
- [31] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).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).
- [32] International Centre for Diffraction Data (ICDD), NIST CDF data base (1994) Newton Square, P.A. (USA).
- [33] A.Le Bail, H.Duroy et J.F.Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 447.
- [34] J.Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), P.127.
- [35] J.Rodriguez-Carvajal et T.Roisnel, Commission on Powder Diffrac., Inter.Union of Crystallo.,Newsletter 20 (1998) 35.
- [36] A.Altomare, M.C.Burla, Cascarano G., Giacovazzo C., A.Guagiardi, A.G.G.Moliterni et G.Polidori, *J.Appl.Cryst.*, 28 (1995) 842.
- [37] A.Altomare, M.C.Burla, M.Camali, G.Cascarano, A.Guagiardi, A.G.G.Moliterni, G.Polidori et Spagna, *J.Appl.Cryst.*, 32 (1999) 115.
- [38] G.M.Sheldrick, (1997). SHELXS-97.Program for the solution of Crystal Structures. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. Université Göttingen, Allemagne.
- [39] A.Altomare, G.Cascarano, C.Giacovazzo, A.Guagiardi, M.C.Burla, G.Polidori et M.Camali,*J.Appl.Cryst.*, 27 (1994) 435.
- [40] A.Altomare, M.C.Burla, M.Camali, G.L.Carrozzini, C.Giacovazzo, A.Guagiardi, A.G.G.Moliterni, G.Polidori et R.Rizzi, *J.Appl.Cryst.*, 32 (1999) 339.
- [41] W.Kraus et J.Nolze, *Powder. Diffrac.* 13 (1998) 256.
- [42] J.Bernard, Amichel, J.Phalibert et J.Tallot, *Métallurgie Générale*, (1991).
- [43] J.Lynch, *Analyse Physico-chimique des Catalyseurs Industriels*, (2001).
- [44] P.Lepartouer, *Analyse Thermique et Calorimétrie*, (2000).

CHAPITRE III

*LA CHIMIE DES OXALATES DE PLOMB,
LANTHANE ET DE STRONTIUM*

III.1 - INTRODUCTION

Alors que la synthèse des céramiques PZT à partir de précurseurs à base d'oxalates connaît un intérêt croissant [1-2], il semble que peu d'attention ait été portée sur la synthèse et l'étude des oxalates mixtes de plomb, lanthane et de strontium.

Ce chapitre exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base de Pb, La et Sr.

III.2 - LES OXALATES DE PLOMB

a- 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 également 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 :

$a=5,557(1) \text{ \AA}$, $b= 6,9772(1) \text{ \AA}$, $c=5.5726 (1) \text{ \AA}$, $\alpha= 109,554(1)^\circ$, $\beta=113.610(1)^\circ$, $\gamma=88,802(1)^\circ$.

b- 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 : $a=5,557(1) \text{ \AA}$, $b=6,9772(1) \text{ \AA}$ et $c=5,5726(1) \text{ \AA}$. 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 : $a=6,008(1)\text{\AA}$, $b=6,671(1)\text{\AA}$, $c=8.493(1)\text{\AA}$, $\alpha = 74.70(1)^\circ$, $\beta =74.33(1)^\circ$ et $\gamma =80,98(1)^\circ$.

c- L'oxalate nitrate de plomb dihydraté $Pb_2 (C_2O_4) (NO_3)_2, 2H_2O$

c.1- Première méthode de préparation

H.L.Choi et *al.* [7] ont obtenu ce composé en ajoutant une solution de $Pb (NO_3)_2$ à une solution d'acide oxalique dans l'éthanol et ont met le mélange obtenu sous agitation pendant 4 semaines à 5°C. Il cristallise dans le système monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a=10,613(2) \text{ \AA}$, $b= 7,947(2) \text{ \AA}$, $c=6,189(1) \text{ \AA}$, $\beta =104,48(1)^\circ$.

c.2- Deuxième méthode de préparation

Dans un premier temps, 5.10^{-3} mole de nitrate de plomb $Pb (NO_3)_2$ a été dissout [8] dans une solution contenant 30ml d'eau et 8ml de nitrate de titanyl $TiO (NO_3)_2$ de concentration 0,12M.

L'addition, goutte à goutte d'une solution d'acide oxalique de concentration 0.5M à la solution précédente maintenue à température ambiante, a provoqué l'apparition d'un précipité. Ce dernier a ensuite été filtré puis séché à température ambiante. Ce composé est monoclinique de paramètres de maille : $a= 10.623(2) \text{ \AA}$, $b= 7.9559 (9) \text{ \AA}$, $c= 6.1932 (5) \text{ \AA}$, $\beta= 104.49 (1)^\circ$.

La structure de $Pb_2 (C_2O_4) (NO_3)_2, 2H_2O$, déterminée *ab initio* à partir des données de la diffraction par la poudre, est formée par un empilement de bicouches résultant de la condensation de polyèdres déformés PbO_{10} , où chaque oxygène des différents groupes fonctionnels joue un rôle important dans la formation et la cohésion de la structure bidimensionnelle.

La déshydratation du précurseur conduit à une phase anhydre amorphe $Pb_2 (C_2O_4) (NO_3)_2$ qui cristallise au chauffage. L'indexation du diagramme de diffraction de cette phase cristalline a montré qu'elle était de symétrie monoclinique. L'étude thermodynamique de cette déshydratation a par ailleurs mis en évidence la très forte implication des molécules d'eau dans la structure.

d- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexahydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$

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 :

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

e- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium octahydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$

L'oxalate mixte a été obtenue[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 : $a = 22.426(4) \text{ \AA}$, $b = 11.559(2) \text{ \AA}$, $c = 8.855(1) \text{ \AA}$.

f- Chlorure oxalate de plomb $Pb_2Cl_2(C_2O_4)$

En premier temps, une solution 'A' a été préparée [10] en dissolvant $5 \cdot 10^{-3}$ mole de $Pb(NO_3)_2$ dans 5ml d'une solution concentrée d'acide nitrique diluée par 30ml d'eau. Une deuxième solution 'B' a été obtenue par dissolution de 15ml d'une solution de $TiCl_4$ de concentration 0.5 mole.l^{-1} , dans une solution contenant 25ml d'une solution d'acide oxalique de concentration 0.5M et 10ml d'une solution d'ammoniaque de concentration 1M, le pH final de cette solution étant compris entre 1 et 2. La solution 'A' a été portée sous agitation à 60°C , ensuite la solution 'B' a été ajoutée goutte à goutte à cette dernière jusqu'à l'obtention d'un précipité qui a été filtré sous vide puis séché à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 5.9411(3) \text{ \AA}$, $b = 5.8714(4) \text{ \AA}$, $c = 9.4212(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.232(4)^\circ$.

III.3 - LES OXALATES DE LANTHANE

a- L'oxalate de lanthane decahydraté $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$

a.1- Première méthode de préparation

Une solution contenant un mélange de 1% d'acide oxalique et 1% de nitrate de lanthane a été acidifiée avec l'acide nitrique et ajoutée goutte à goutte à l'eau distillée maintenue à environ 50°C (l'addition de 100ml de la solution à 100 ml de l'eau prend environ 2heures).

Les cristaux obtenus [11] ont été filtrés immédiatement. Ce composé est monoclinique de paramètres de maille : $a= 11.91 (1) \text{ \AA}$, $b= 9.66 (3) \text{ \AA}$, $c= 10.47 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 119(2)^\circ$.

a.2- Deuxième méthode de préparation

Dans un premier temps, deux solutions aqueuses qui contiennent successivement : 0.1 M de nitrate de lanthane hexahydraté $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acros) et 1M d'acide oxalique dihydraté $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Merck), ont été mises dans deux burettes différentes. Dans chaque étape, un volume de 0.2cm^3 de chaque solution doit être ajouter sous agitation continue jusqu'au volume total de 40cm^3 . Le précipité blanc obtenu [12] a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé est monoclinique de paramètres de maille : $a= 11.351(7) \text{ \AA}$, $b= 9.589(3) \text{ \AA}$, $c=10.454(4) \text{ \AA}$, $\beta = 114.498(2)^\circ$.

b- L'oxalate mixte de lanthane et de potassium monohydraté $La(H_2O)_2K(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$

Il était obtenu [13] par addition de 2mmol de nitrate de lanthane hexahydraté (Aldrich, No.33, 197) à 5mmol d'acide oxalique qui ont été dissous dans 20 ml d'acide nitrique concentré. Une solution d'hydroxyde de potassium a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale où le pH de la solution égale à 8. Le précipité obtenu a été filtré à chaud "pour éviter la formation de nitrate de potassium" et séché à température ambiante. Ce composé est monoclinique avec les paramètre de maille : $a=22.033(1) \text{ \AA}$, $b= 7.6003 (5) \text{ \AA}$, $c= 6.6418(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.814(6)^\circ$.

c- L'oxalate mixte de lanthane et d'ammonium monohydraté La (H₂O)₂(NH₄)(C₂O₄)₂.H₂O

Il était obtenu [13] par addition de 2mmol de nitrate de lanthane hexahydraté (Aldrich, No.33, 197) à 5mmol d'acide oxalique qui ont été dissous dans 20 ml d'acide nitrique concentré. Une solution d'ammoniaque a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale où le pH de la solution égale à 8. Le précipité obtenu a été filtré à chaud "pour éviter la formation de nitrate d'ammonium " et séché à température ambiante. Ce composé est monoclinique avec les paramètres de maille : a=22.130(4) Å, b= 7.774 (1) Å, c= 6.655(2) Å, β = 105.28 (2) °.

III.4 - LES OXALATES DE STRONTIUM

a- L'oxalate de Strontium Sr (C₂O₄)

Dans une bombe hydrothermale, un mélange : d'oxalate de Fer (II) dihydraté (0.198 g, 1.34mmol), chlorure de strontium hexahydraté (4.246 g, 15.9mmol) et de l'eau distillée (10 cm³), a été chauffé à 240°C pendant 2 heures. Après un refroidissement lent de 0.1°C/min et un lavage avec de l'eau distillée (300cm³), les cristaux de SrC₂O₄ [14] ont été rassemblés par filtration et séchage à température ambiante. Un cristal rose saumon très pale a été sélectionné et résolu à partir des données de la diffraction des rayons X. Il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille : a =57.341(2) Å, b =56.012(1) Å, c=58.267(3) Å, β=95.41 (3) °.

b - L'oxalate d'acide de strontium Sr (HC₂O₄). $\frac{1}{2}$ (C₂O₄).H₂O

Le composé a été obtenu [15] par un mélange de deux solutions contenant respectivement : 0.2M de Sr (NO₃) et 1M de H₂C₂O₄.2H₂O. La synthèse a été exécutée dans un thermostat sous agitation continue. La solution obtenue est restée pour une demi-heure avant d'être filtrer avec un papier filtre milliporeux de 0.2 μm. La poudre blanche a été séchée en air. Ce composé est monoclinique avec les paramètres de maille : a= 6.341(1) Å, b= 16.880(2) Å, c= 5.7798 (8) Å, β= 97.60 (1) °.

c- L'oxalate mixte de Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO(C₂O₄)₂.5H₂O

Dans un premier temps, deux solutions aqueuses qui contiennent successivement : " 0.7 M d'acide oxalique dihydraté H₂C₂O₄.2H₂O (Merck)" et " 0.05 M de nitrate de baryum Ba(NO₃)₂ (Aldrich), 0.079 M de nitrate de strontium Sr(NO₃)₂ (Merck) et 0.124 M d'oxy-nitrate de titane TiO(NO₃)₂" ont été mises dans deux burettes différentes.

Dans chaque étape, un volume de 0.2ml de chaque solution doit être ajouté sous agitation continue jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc obtenu [16] a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

Ce composé à une solution monoclinique avec des paramètres de maille suivants : a= 13.965(1) Å, b= 13.811(2) Å, c=13.306(2) Å et β = 92.05 (1) °.

La solution de TiO(NO₃)₂ a été préparée par dissolution du gel fraîchement préparé, issu de l'ajout de TiCl₄ 0.5 M (99.9% , Acros) à une solution d'ammoniac de concentration 1M, dans une solution d'acide nitrique de concentration 7 M, le pH final étant compris entre 1 et 2.

d- L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté Sr₂ Zr (C₂O₄)₄.11H₂O

Ce composé [17] a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm.

Après, la solution de nitrate de strontium de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de Sr₂ Zr (C₂O₄)₄.11H₂O ont été formés lentement à l'intérieur du gel.

Ce composé à une solution quadratique avec des paramètres de maille suivants : a = 16.139(4) Å, c = 18.247(6) Å.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.H.Choy Y.S.Han et S.J.Kim, *J.Mater.Chem.*, 7[9] (1997) 1807.
- [2] K.Rama, A.V.Prasada Rao et S.Komarneni, *Mat.Lett.*, 28 (1996) 463.
- [3] F.Grases et Y.Ruiz et A.Costa-Bauza, *J.Colloid and Interface Science*, 155 (1993) 265.
- [4] A.N.Christensen, D.E.Cox et M.S.Lehmann, *Acta Chem.Scand.*, 43 (1989) 19.
- [5] A.Virovets, D.Y.Naumov, E.V.Bodyrena et N.N.Podbrezskaya, *Acta Cryst.*, C49 (1993) 1882.
- [6] H.Sheng-Hua, W.Ru-Ji et T.C.W.Wak, *J.Cryst.Spectro Res.* 2 [2] (1990) 99.
- [7] H.L.Chois, N.Ishizawa, N.Enomoto et Z-e. Nakagawa, *Powder Diffraction* 11 [1] (1996) 7.
- [8] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, P.Bérnard-Rocherullé, D. Louër, *Solid State Science*, 3 (2001) 847-858
- [9] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, M.Louër, and D. Louër, *Chem.Mater.*, 12 (2000) 2324-2333.
- [10] C.Boudaren, M.Louër, J.-P.Auffrédic and D. Louër, *Powder Diffraction* 18[3] (2003) 205-213.
- [11] Wylie, A. W., *J. Chem. Soc.*, (1947) 1687.
- [12] G.Vanhoyland, R.Nouwen, M.K.Van Bael, J.Yperman, J.Mullens, L.C.Van Poucke, *Thermochim. Acta*, 354 (2000) 145-151.
- [13] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, and D. Louër, *J. Solid State Chem.*, 150 (2000) 81- 95.
- [14] Daniel J. Price, Annie K. Powell, Paul T. Wood, *Polyhedron*, 18(1999) 2499–2503.
- [15] G. Vanhoyland, F. Bourée, M.K.Van Bael, J.Mullens, and L.C. Van Poucke, *J. Solid State Chem.*, 157 (2001) 283-288.
- [16] G.Vanhoyland, S.Hoste, M.K.Van Bael, J.Mullens, and L.C. Van Poucke, *Powder diffraction*, 16[2] (2001) 107-109.
- [17] B.Chapelet-Arab, G.Nowogrocki, F.Abraham, S.Grandjean, *J.Solid State Chem.*, 177 (2004) 4269-4281.

CHAPITRE IV

*ETUDE STRUCTURALE,
THERMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE
DU COMPOSÉ $Pb La_2 (C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$*

IV.1- INTRODUCTION

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par la poudre consistent en une liste d'intensités collectées dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld.

La détermination *ab initio* des structures cristallines à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor considérable ces vingt dernières années. Ceci peut s'expliquer par la conjonction des progrès réalisés dans le domaine de la résolution instrumentale, des méthodes de modélisation, des procédures d'indexation et de l'usage banalisé de la méthode de Rietveld.

Les phases mixtes étudiées dans les années récentes ont permis de montrer que leur chimie et cristallographie s'inscrivent parfaitement dans les recherches modernes reposant sur la conception de nouveaux matériaux à partir de la chimie douce. L'essentiel des travaux présentés dans ce mémoire est consacré à l'étude de précurseurs à base d'oxalate mixtes de plomb dont la décomposition thermique fournit des oxydes mixtes.

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, l'indexation du diagramme et la résolution structurale *ab initio* à partir des seules données de diffraction par la poudre de la nouvelle variété d'oxalate mixte de plomb et de lanthane $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La décomposition thermique et l'étude spectroscopique de ce composé, sont relatées dans la seconde partie.

IV.2- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

IV.2.1- Préparation de $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, 1 mole de nitrate de plomb $\text{Pb} (\text{NO}_3)_2$ (99 % pure de Riedel-de Haën) et 1 mole de nitrate de Lanthane Hexahydraté $\text{La} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de Labosi) ont été dissous dans une solution contenant 20 ml d'eau distillée. Sous agitation et chauffage à 82°C, une solution d'acide oxalique de concentration 0,5 mol.l⁻¹ a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg- Brentano. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine 5°-120° avec un pas de 0.02 (2θ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure IV-1). Ainsi, ce type d'enregistrement, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de *ab initio*, nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure [1].

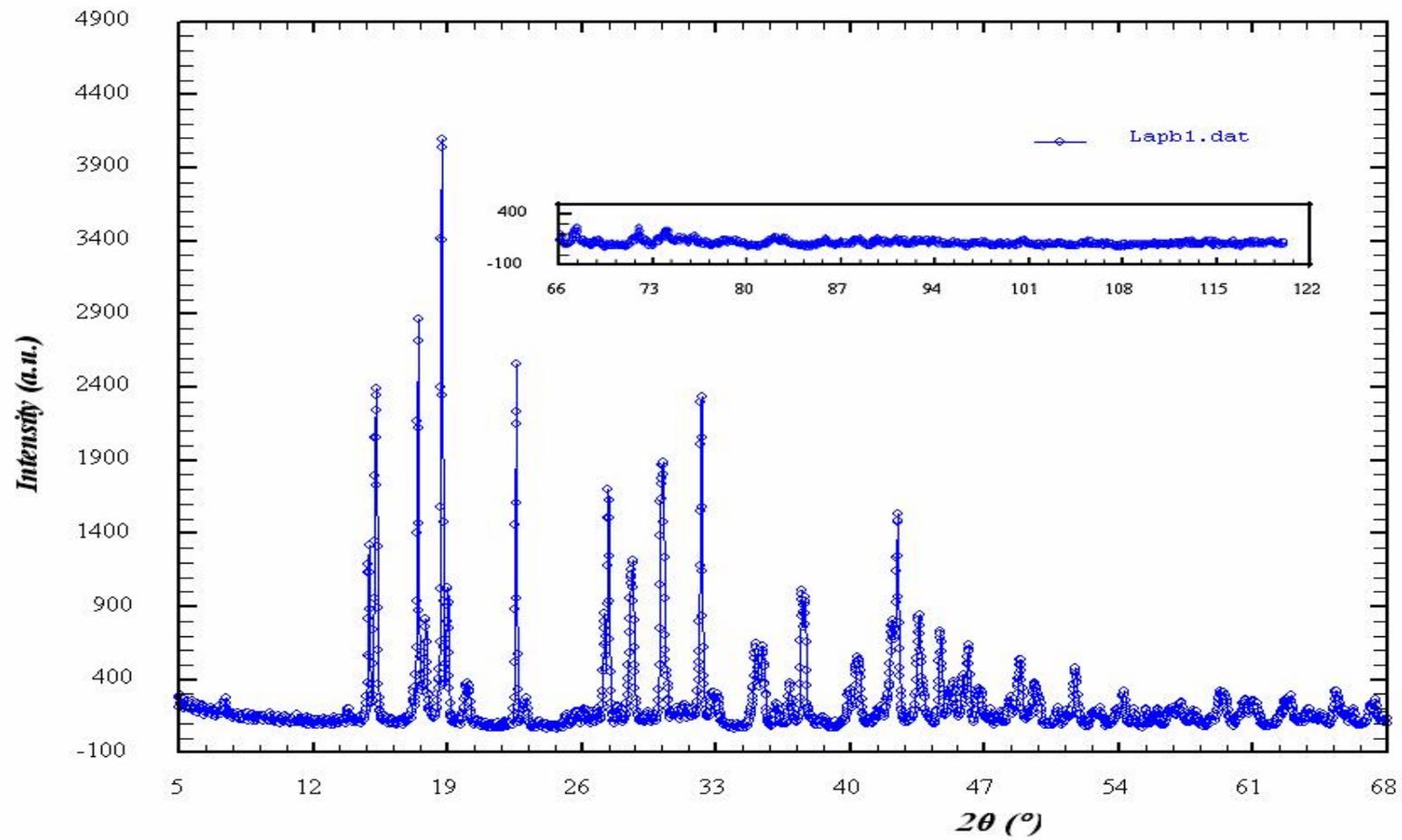


Figure IV-1 : Spectre de diffraction du composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2- 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 $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est illustré sur la figure IV-2.

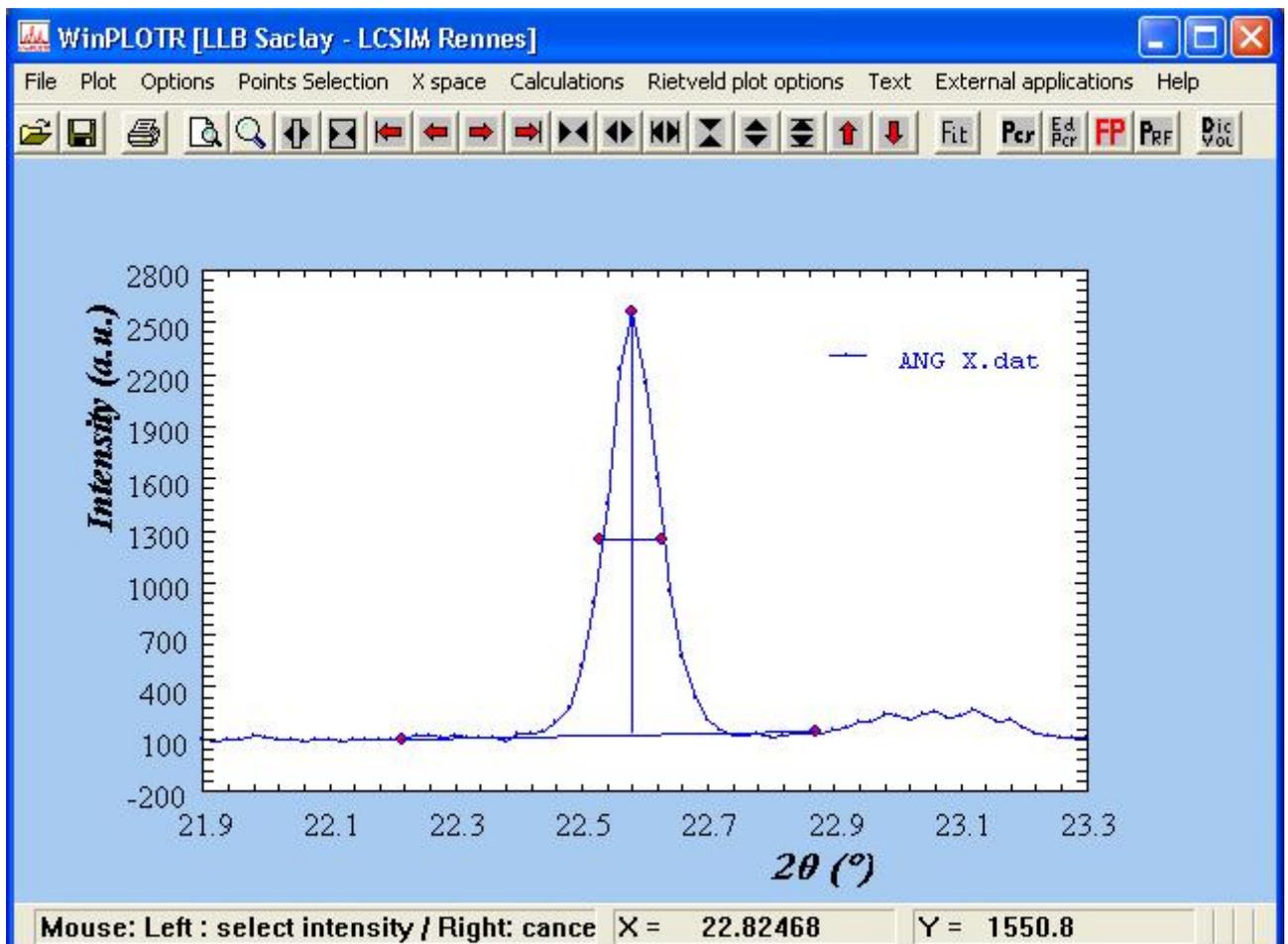


figure IV-2 : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

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

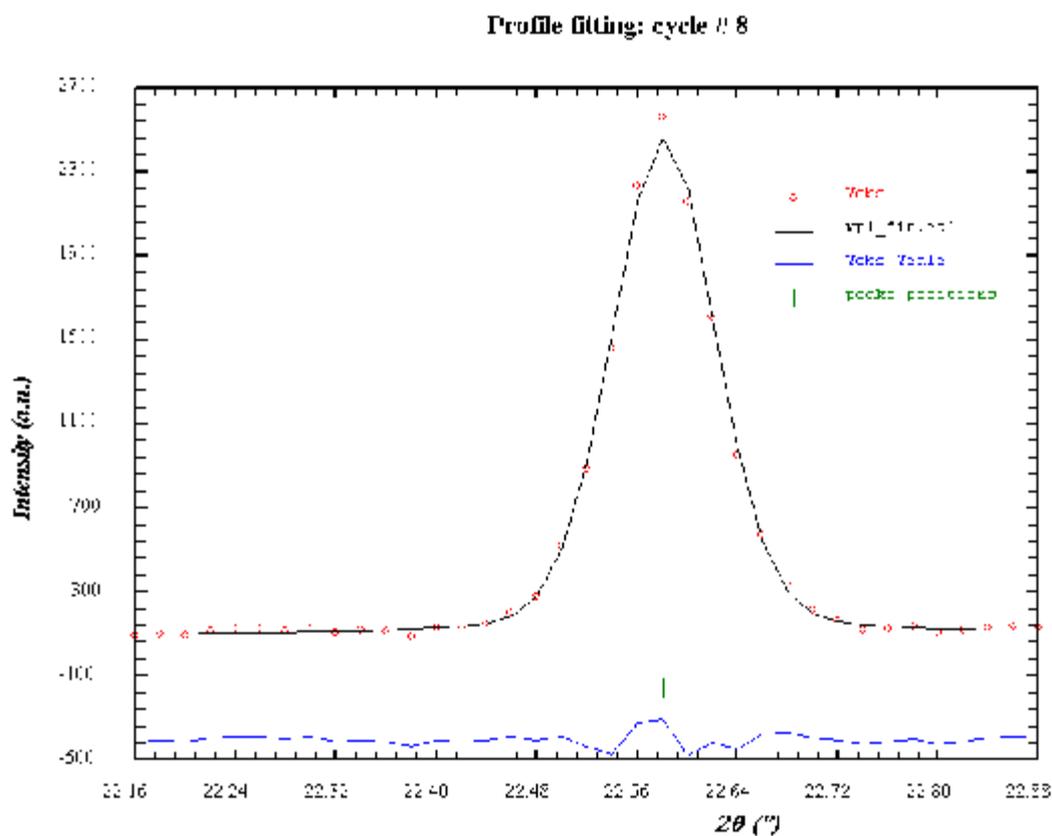


figure IV-3 : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

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
7.429	10	3.5	4.0
14.911	146	4.8	6.8
15.276	399		
17.470	344	2.3	2.6
18.709	483	7.3	10.8
19.005	139		
20.053	121	9.9	12.3
22.581	277	3.8	5.0
25.188	11	6.1	7.8
27.179	86	3.8	5.5
27.392	235		
28.604	333	5.0	6.3
30.206	500	10.6	14.6
32.230	448	3.4	5.4
35.078	151	5.0	7.1
35.436	129		
37.478	130	3.7	5.2
37.639	118		
39.953	46	5.5	7.1
40.385	162		
42.205	183	6.4	8.3
42.467	215		
43.581	290	6.4	8.7
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rp=5.5	Rwp=7.4

IV.2.3- 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.... (Tableau IV-2). Le fichier de sortie *.out montre les détails des résultats de l'indexation (Annexe Tableau I).

L'indexation du diagramme de poudre du composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [3] a conduit à une solution orthorhombique de paramètres : $a = 11.843(3) \text{ \AA}$, $b = 7.857(2) \text{ \AA}$, $c = 6.616(2) \text{ \AA}$ et $V = 615.63 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M_{21} = 29$ et $F_{21} = 39$ (**0,0095 ; 58**). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = 11.868(2) \text{ \AA}$, $b = 7.865(1) \text{ \AA}$, $c = 6.639(3) \text{ \AA}$ et $V = 619.6(2) \text{ \AA}^3$. 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"(Annexe Tableau II) 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 $M(20) = 16$ et $F(21) = 22$ (**0.0178 ; 54**). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : Pnmm. Le tableau IV-3 rassemble les résultats de l'affinement par NBS*AIDS83 du composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

La solution obtenue a été utilisée pour la recherche d'éventuelles phases isostructurales dans la base de données NIST-CDF, recherche qui s'est avérée vaine. Les données de diffraction par la poudre ont été utilisées pour résoudre *ab initio* la structure de $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

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

Fichier d'entrée .in
PbLaC2O4
21 2 0 0 0 1 0 0
30. 30. 30. 0. 4000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. 1 0 1
7.429
14.911
15.276
17.470
18.709
19.005
20.053
22.581
25.188
27.179
27.392
28.604
30.206
32.230
35.078
35.436
37.478
37.639
40.385
42.467
43.581

Tableau IV-3: Indexation du diagramme de diffraction X du composé $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

N	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL	2θ_{OBS}	2θ_{CAL}	Δ2θ
1	11.8679	11.8900	1 0 0	7.429	7.443	0.014
2	5.9340	5.9365	2 0 0	14.911	14.917	0.006
3	5.7938	5.7954	1 0 1	15.276	15.280	0.004
4	5.0730	5.0722	0 1 1	17.470	17.467	-0.003
5	4.7369	4.7390	2 1 0	18.709	18.717	0.008
6	4.6647	4.6659	1 1 1	19.005	19.010	0.005
7	4.4242	4.4243	2 0 1	20.053	20.054	0.001
8	3.9324	3.9344	0 2 0	22.581	22.593	0.012
9	3.5341	3.5328	3 1 0	25.188	25.179	-0.009
10	3.2779	3.2784	2 2 0	27.179	27.183	0.004
11	3.2537	3.2533	1 2 1	27.392	27.389	-0.003
12	3.1196	3.1182	3 1 1	28.604	28.591	-0.013
13	2.9614	2.9564	1 1 2	30.206	30.153	-0.053
14	2.7760	2.7752	4 1 0	32.230	32.220	-0.010
15	2.5599	2.5561	1 3 0	35.078	35.025	-0.053
16	2.5365	2.5311	0 2 2	35.436	35.358	-0.078
17	2.3980	2.3977	2 3 0	37.478	37.474	-0.004
18	2.3884	2.3879	1 3 1	37.639	37.629	-0.010
19	2.2307	2.2316	4 2 1	40.385	40.401	0.016
20	2.1295	2.1269	4 1 2	42.467	42.413	-0.054
21	2.0757	2.0751	3 3 1	43.581	43.567	-0.014
M (21)				29		
F (20)				39		

IV.2.4-Détermination et affinement de la structure de $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

IV.2.4.a-Résolution structurale

La structure a été résolue *ab initio* à partir des données du diagramme de poudre. Le logiciel EXPO [5] a fourni un premier jeu de positions atomiques des deux atomes lourds Pb et La, et les positions des atomes de carbone et d'oxygène ont été déterminées par plusieurs calculs de Fourier différence à l'aide du programme SHELXL97 du logiciel WINGX [6].

IV.2.4.b-Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé, à l'aide du programme FULLPROF [7] et la représentation graphique a été effectuée à l'aide du logiciel DIAMOND [8]. Une fois que les paramètres de profil de raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder.

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage du zéro.
- Paramètres de maille.
- Positions atomiques.
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- Taux d'occupation atomique.

L'affinement se fait en présence de deux fichiers*.dat et *.pcr.

- Fichier *.dat : Contient les données de mesure (Annexe Tableau III).
- Fichier *.pcr : Contient les paramètres de maille, le groupe d'espace, type d'atome et ce qui concerne l'enregistrement, les formes des raies...etc. (Annexe Tableau IV).

L'affinement de la structure $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ a été effectué à l'aide du programme FULLPROF [7] sur le domaine angulaire 5-120° (2 θ). Les profils des raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-voigt.

Les coefficients U, V et W ont été initialement calculés à partir des valeurs de FWHM définies pour quelques raies de diagramme de poudre. Le fond continu a été évalué dans un premier temps point par point, puis affiné par un polynôme de cinq degré. L'affinement final de la structure a porté sur les paramètres suivants : un facteur d'échelle, 29 positions atomiques, 4 paramètres de déplacement atomique isotropes (les atomes de même nature ont été affectés du même facteur), l'origine angulaire du diagramme, 3 paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti, 5 coefficients polynomiaux définissant le fond continu, 2 variables décrivant la dépendance angulaire du facteur de forme η pour la fonction pseudo-voigt, 3 paramètres de maille et un paramètre d'orientation préférentielle. L'affinement des 49 paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité de profil $R_p=17.6\%$, $R_{wp}=23.3\%$ et de structure $R_B=15.1\%$ et $R_F=6.37\%$.

Le diagramme représenté sur la figure IV-4, montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé. Les détails de l'affinement de Rietveld sont donnés dans le tableau IV-4.

Dicvol solution: 1 (Automatic generated PCR file)

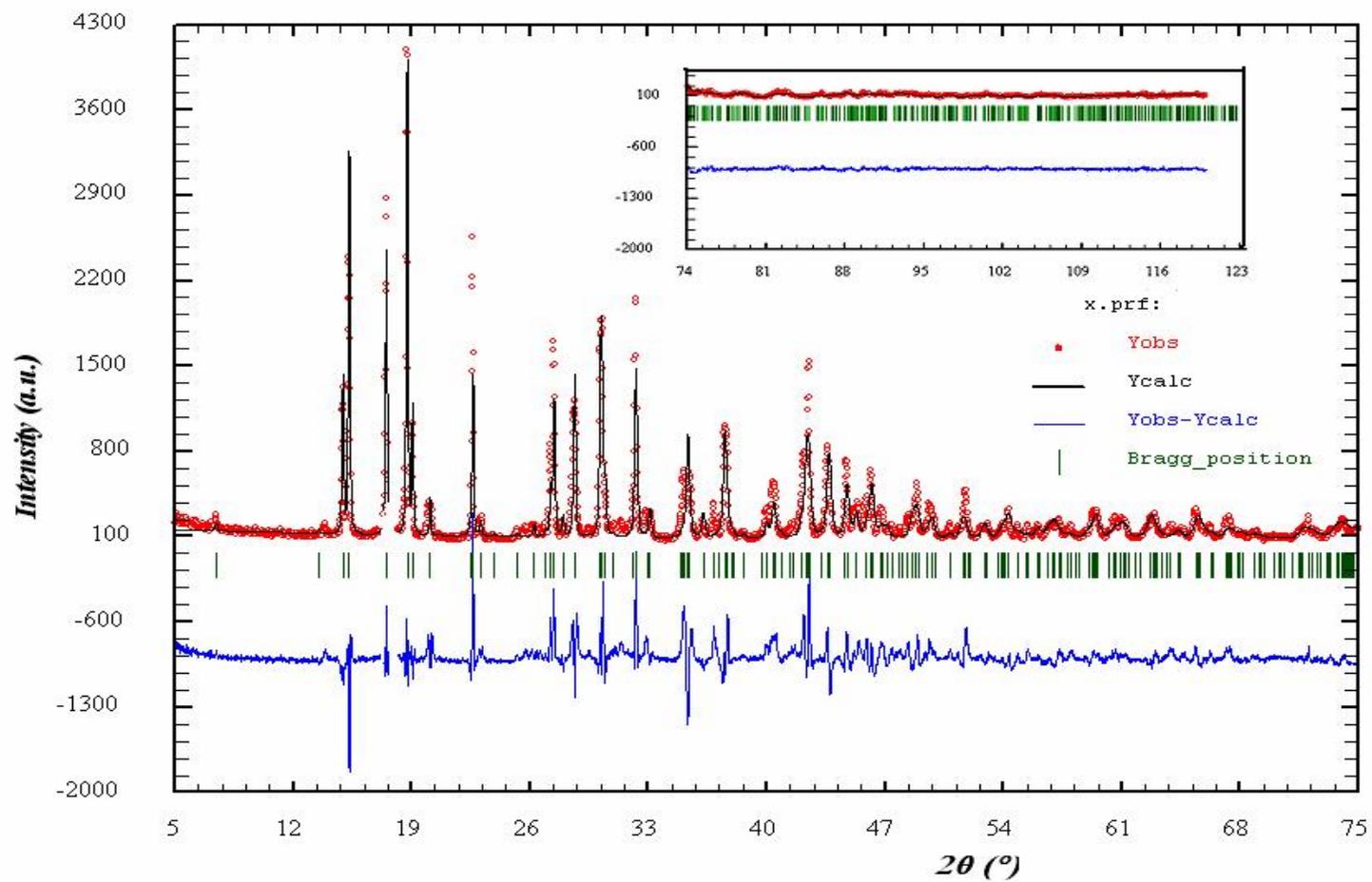


figure IV-4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

Tableau IV-4 : Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure de $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ par la méthode de Rietveld.

Formule chimique	$PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$
Système cristallin et groupe spatial	Orthorhombique, P nmm
a (Å)	11.868(2)
b (Å)	7.865(1)
c (Å)	6.639(3)
V (Å ³)	619.6 (2)
Z	8
M ₂₀	16
F ₂₁	22
Radiation (Å)	1.5405981
Domaine angulaire 2θ (°)	5 – 120
Pas (°2θ)	0.02
Nombre de réflexions	546
Nombre de paramètres structuraux	34
Nombre de paramètres de profil	15
Nombres d'atomes par unité asymétrique	13
R _F %	6.37
R _B %	15.10
R _p %	17.60
R _{wp} %	23.30
R _{exp} %	7.45

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope sont indiqués dans le tableau IV-5. Le tableau IV-6 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison déterminées par le programme Bondstr.

**Tableau IV-5 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé
*PbLa₂(C₂O₄)₄.9H₂O***

ATOMES	x	y	Z	Biso (Å ²)
Pb	0.3213 (6)	0.75000	0.25000	0.1 (2)
La	0.8319 (9)	0.75000	0.9471 (9)	6.14 (7)
C1	0.348 (1)	0.428(2)	0.908(8)	9.0 (4)
C2	0.241 (2)	0.526(4)	0.982(4)	9.0 (4)
O1	0.5483 (8)	0.598(5)	0.119(3)	9.2 (3)
O2	0.392(3)	0.571(2)	0.932(6)	9.2 (3)
O3	0.165(2)	0.535(9)	0.122(2)	9.2 (3)
O4	0.142(1)	0.55 (1)	0.048(1)	9.2 (3)
Ow1	0.874(7)	0.75000	0.25000	4.0*
Ow2	0.052(6)	0.75000	0.75000	4.0*
Ow3	0.038(2)	0.640(3)	0.166(4)	4.0*
Ow4	0.388(5)	0.75000	0.938(7)	4.0*
Ow5	0.559(7)	0.75000	0.25000	4.0*

(*) Les atomes d'oxygène des molécules d'eau ne sont pas affinés

Tableau IV-6 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Groupement Oxalate					
C1 -C2 ^I	1.56 (3)				
C1 -O1 ^{II}	1.26 (2)	C1 ^I -C2-O3 ^I	144.8(3)	C2 ^I -C1-O1 ^{II}	156.6(3)
C1 -O2 ^I	1.25 (2)	C1 ^I -C2-O4 ^I	159.7(3)	C2 ^I -C1-O2 ^I	82.2(3)
C2 -O3 ^I	1.29 (3)				
C2 -O4 ^I	1.27 (3)			O1 ^{II} -C1-O2 ^I	75.5(3)
Coordination du plomb					
Pb -O2 ^{III}	2.67(4)				
Pb -O2 ^{IV}	2.67(4)	O2 ^{III} -Pb-O3 ^V	107.7(2)	O3 ^V -Pb-O3 ^{III}	79.4(3)
Pb -O2 ^V	2.67(4)				
Pb -O2 ^{VI}	2.67(4)	O3 ^{VI} -Pb-O3 ^{IV}	79.4 (3)	O3 ^{IV} -Pb-O2 ^{VI}	107.7(2)
Pb -O3 ^{III}	2.65(5)				
Pb -O3 ^{IV}	2.65(5)	O2 ^{IV} -Pb-Ow5 ^I	71.6(2)	Ow5 ^I -Pb-O2 ^V	71.6(2)
Pb-O3 ^V	2.65(5)				
Pb-O3 ^{VI}	2.65(5)	Ow4 ^{VII} -Pb-Ow5 ^I	69.0(3)	Ow5 ^I -Pb-Ow4 ^I	69.0(3)
Pb-Ow4 ^I	2.22(5)				
Pb-Ow4 ^{VII}	2.22(5)			Ow4 ^{VII} -Pb-Ow4 ^I	138.0(4)
Pb-Ow5 ^I	2.82(9)				
Coordination du Lanthane					
La-O3 ^{VIII}	2.28 (7)	Ow1 ^{IX} -La-O4 ^{II}	91.3 (3)	O3 ^{VIII} -La-Ow1 ^{IX}	101.3 (3)
La-O3 ^{II}	2.28 (7)				
La-O4 ^{VIII}	2.39 (7)	O3 ^{II} -La-O3 ^{VIII}	156.9 (5)	O3 ^{II} -La-Ow1 ^{IX}	101.3 (3)
La-O4 ^{II}	2.39 (7)				
La-Ow1 ^{IX}	2.09 (2)			O4 ^{VIII} -La-Ow1 ^{IX}	91.3 (3)

Codes de Symétrie : **I** : x, y, z ; **II** : 2-x, 1-y, 2-z ; **III** : -1+x, y, z ; **IV** : -1+x, 1.5-y, 2.5-z ; **V** : -1+x, 1.5-y, z ; **VI** : -1+x, y, 2.5-z ; **VII** : x, 1.5-y, 2.5-z ; **VIII** : 2-x, 0.5+y, 2-z ; **IX** : 1+x, y, z.

IV.2.5- Description de la structure

La figure IV-5 est une vue stéréoscopique de la structure montrant clairement son caractère tridimensionnel.

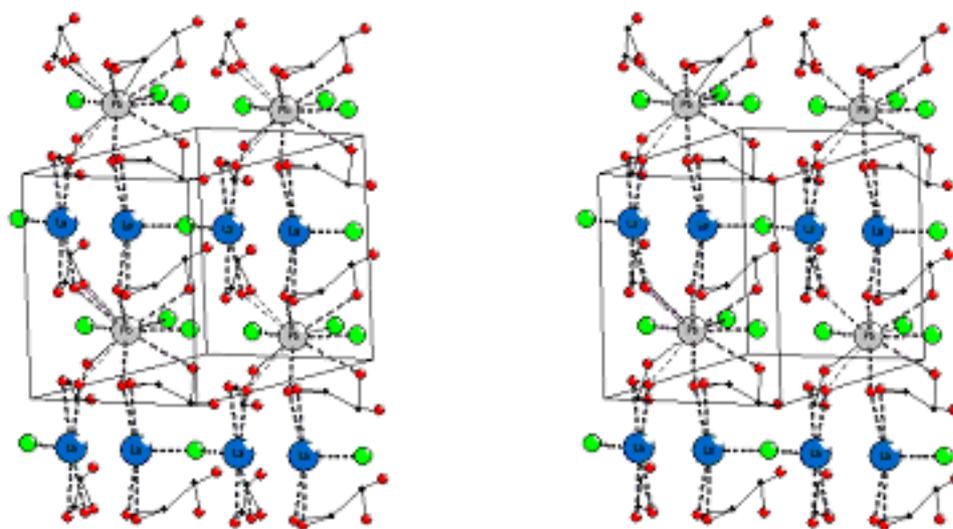


Figure IV-5 : Vue stéréoscopique de la structure de $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

IV.2.5.a-Environnement des atomes de Plomb

La coordinence du plomb est égale à onze. Cet atome est entouré par huit atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements oxalate bidentates (figure IV-7) et trois atomes d'oxygène de molécules d'eau ($Ow4^I$, $Ow4^{VII}$, $Ow5^I$), formant ainsi un polyèdre représenté sur la figure IV-6.

Les distances Pb-O varient entre 2.22 (5) Å et 2.82 (9) Å, la distance moyenne étant égale à 2.60 Å.

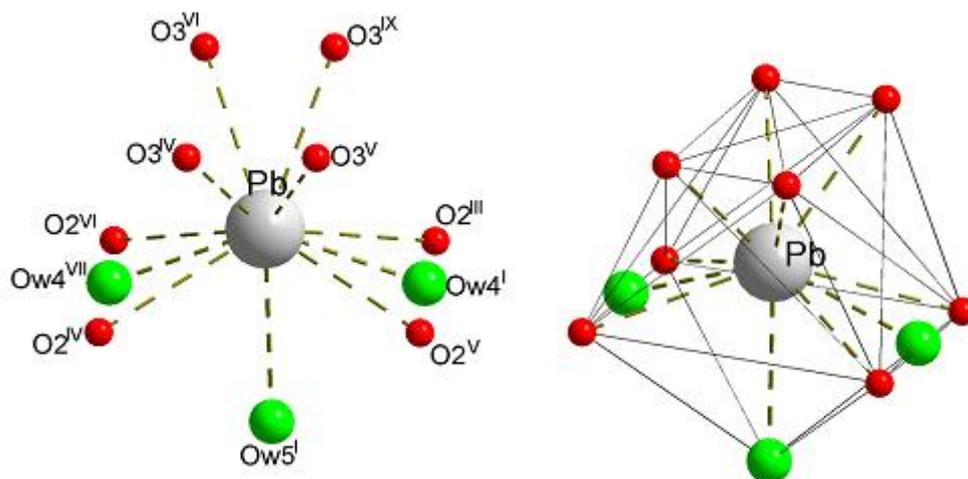


Figure IV-6 : Environnement de l'atome de plomb dans la structure de $Pb La_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

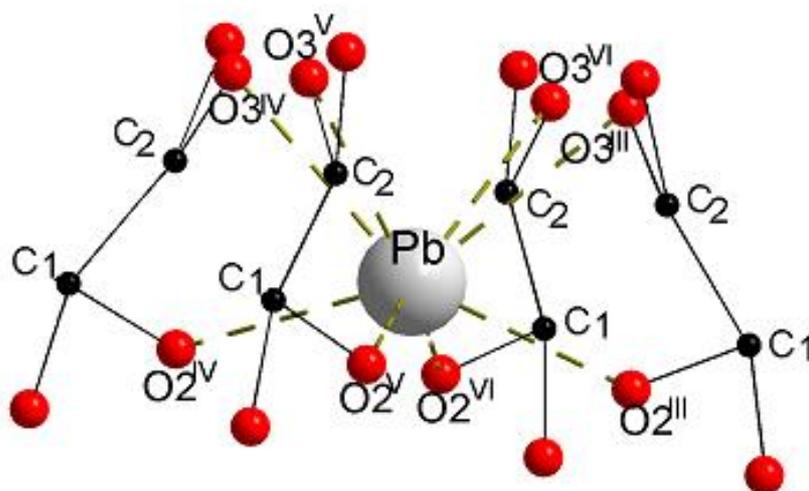


Figure IV-7 : Environnement de l'atome de plomb par quatre groupements oxalate dans la structure de $Pb La_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

IV.2.5.b-Environnement des atomes de Lanthane

La coordinence du Lanthane est égale à cinq. Cet atome est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalate bidentates (figure IV-9) et un atome d'oxygène de molécule d'eau Ow1 (figure IV-8). Les distances La-O varient entre 2.09 (2) Å et 2.39 (7) Å, la distance moyenne étant égale à 2.29Å.

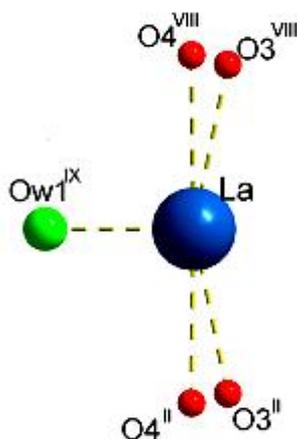


Figure IV-8 : Environnement de l'atome de Lanthane dans la structure de $Pb La_2(C_2O_4)_4.9H_2O$

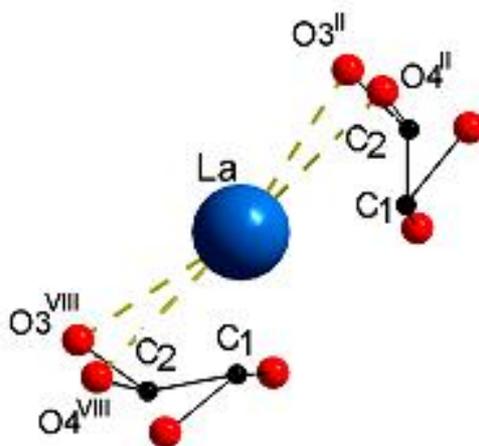


Figure IV-9 : Environnement de l'atome de Lanthane par deux groupements oxalate dans la structure de $Pb La_2(C_2O_4)_4.9H_2O$

IV.2.5.c- Le groupement oxalate

Le groupement oxalate relie le plomb et le Lanthane de manière bidentate (figure IV-7 et IV-9). La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C- O est de 1.27 Å et la distance moyenne C-C est de 1.56 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [9].

IV.2.5.d- Les molécules d'eau

Les molécules d'eau Ow4 et Ow5 sont liées à l'atome de plomb, la molécule Ow1 est liée à l'atome de Lanthane. Ces molécules d'eau correspondent à 4 molécules H₂O dans l'unité formulaire. Les molécules Ow2 et Ow3 ne sont pas reliées aux autres atomes et qui ne sont pas représentées sur les figures précédentes, ces molécules portent le nombre de molécules d'eau dans l'unité formulaire à neuf.

IV.2.5.e- Enchaînements des polyèdres

La structure tridimensionnelle de Pb La₂ (C₂O₄)₄.9H₂O est constituée de deux couches parallèles à l'axe a, formées de polyèdres PbO₁₁ (figure IV-10) et LaO₅ (figure IV-11). Ces couches sont connectées entre elles par les groupements oxalates (figure IV-12).

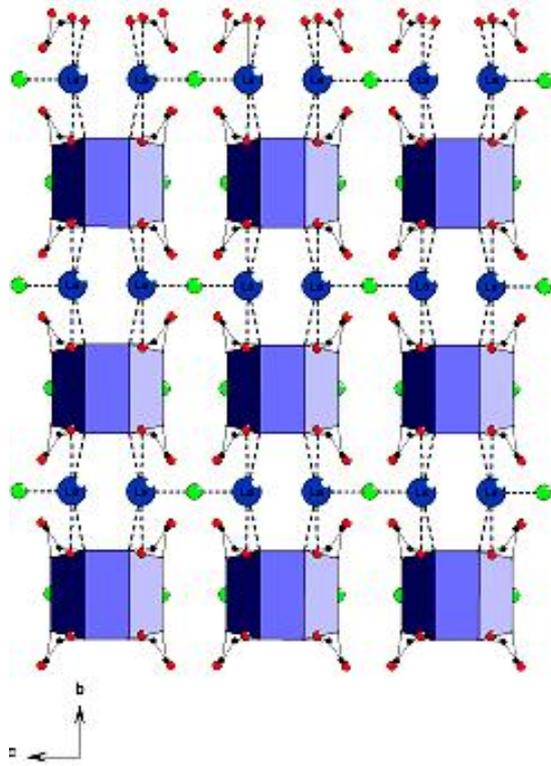


figure IV-10 : Enchaînements des polyèdres de PbO_{11} selon l'axe a

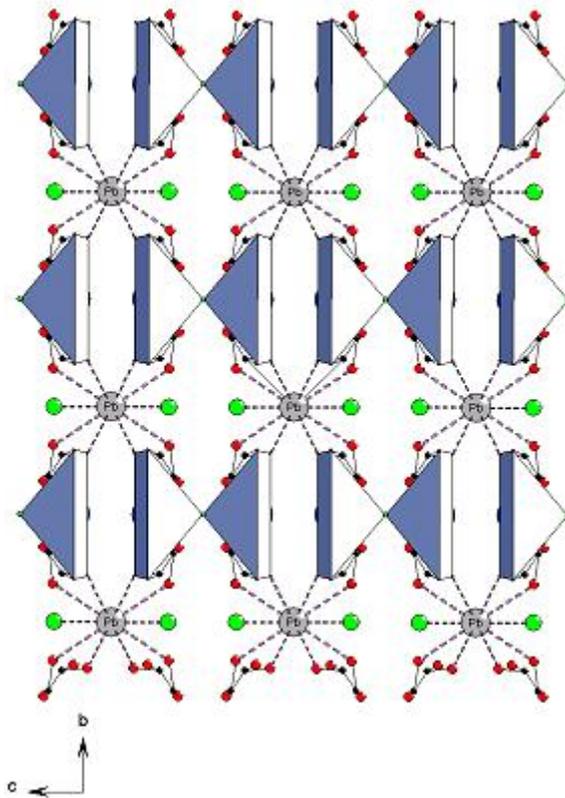


figure IV-11 : Enchaînements des polyèdres de LaO_5 selon l'axe a

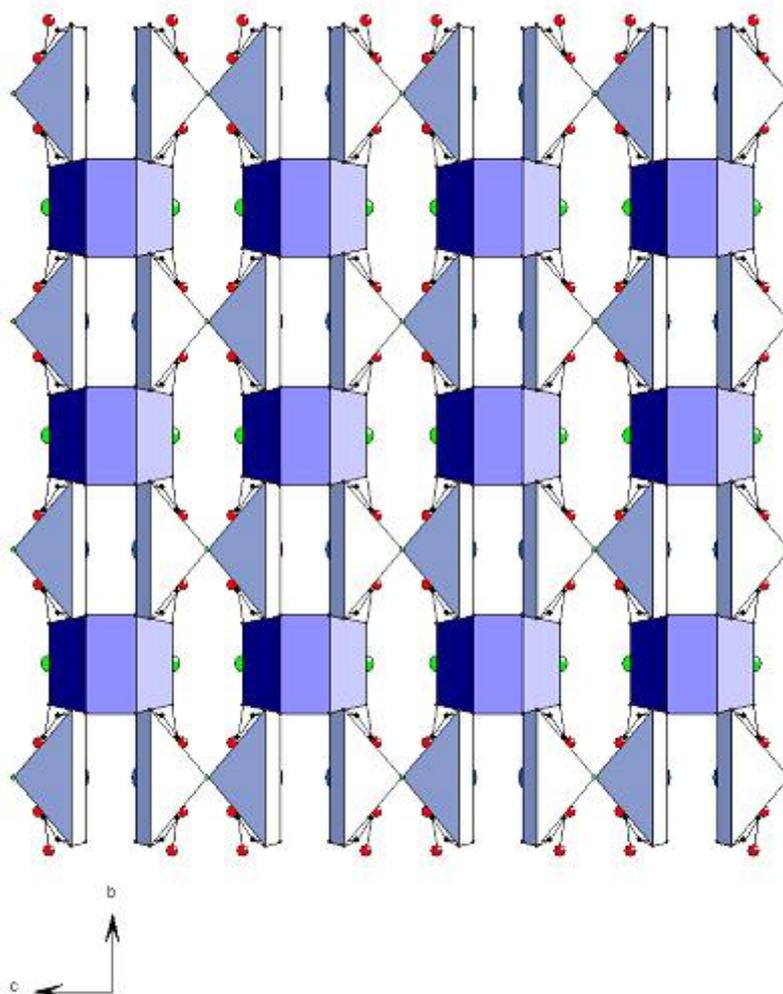


figure IV-12 : Projection de la structure $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ sur (b,c)

IV.3- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les méthodes spectroscopiques utilisées dans cette étude sont la spectroscopie Infra Rouge (IR) et la fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*). Le recours à ces deux méthodes d'analyses, dans une étape préliminaire de l'investigation, a permis de caractériser sommairement le produit obtenu.

Le spectre Infra Rouge, 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'enregistrement des spectres de fluorescence X pour le composé obtenu, est effectué sur le spectromètre Philips Magix Pro [10] de notre Laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'environnement et des Mesures physico-chimiques, du Département de Chimie de l'Université Mentouri de Constantine, permettant l'analyse qualitative et semi-quantitative des éléments du tableau de Mendeleïev du Bore à l'Uranium.

IV.3.1-Caractérisation par IR

La spectroscopie infrarouge IR est une méthode spectroscopique utilisée pour mettre en évidence les groupements fonctionnels et les types de liaisons dans les molécules organiques et inorganiques. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée *infrarouge moyen* c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

Si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences ν_{vib} . On obtient alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. C'est pourquoi la spectroscopie IR est qualifiée de spectroscopie d'absorption.

Les bandes seront analysées selon leurs :

- Position (cm^{-1})
- Intensité (faible, moyenne, forte)
- Forme (large ou étroite)

Mais l'identification complète de la molécule est très rare.

Donc, l'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé. La figure IV-13 représente le spectre Infra Rouge du composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

****Interprétation du spectre***

Le spectre du composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (figure IV-13) présente une large zone d'absorption à 3346.3cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau. Il est caractérisé aussi par :

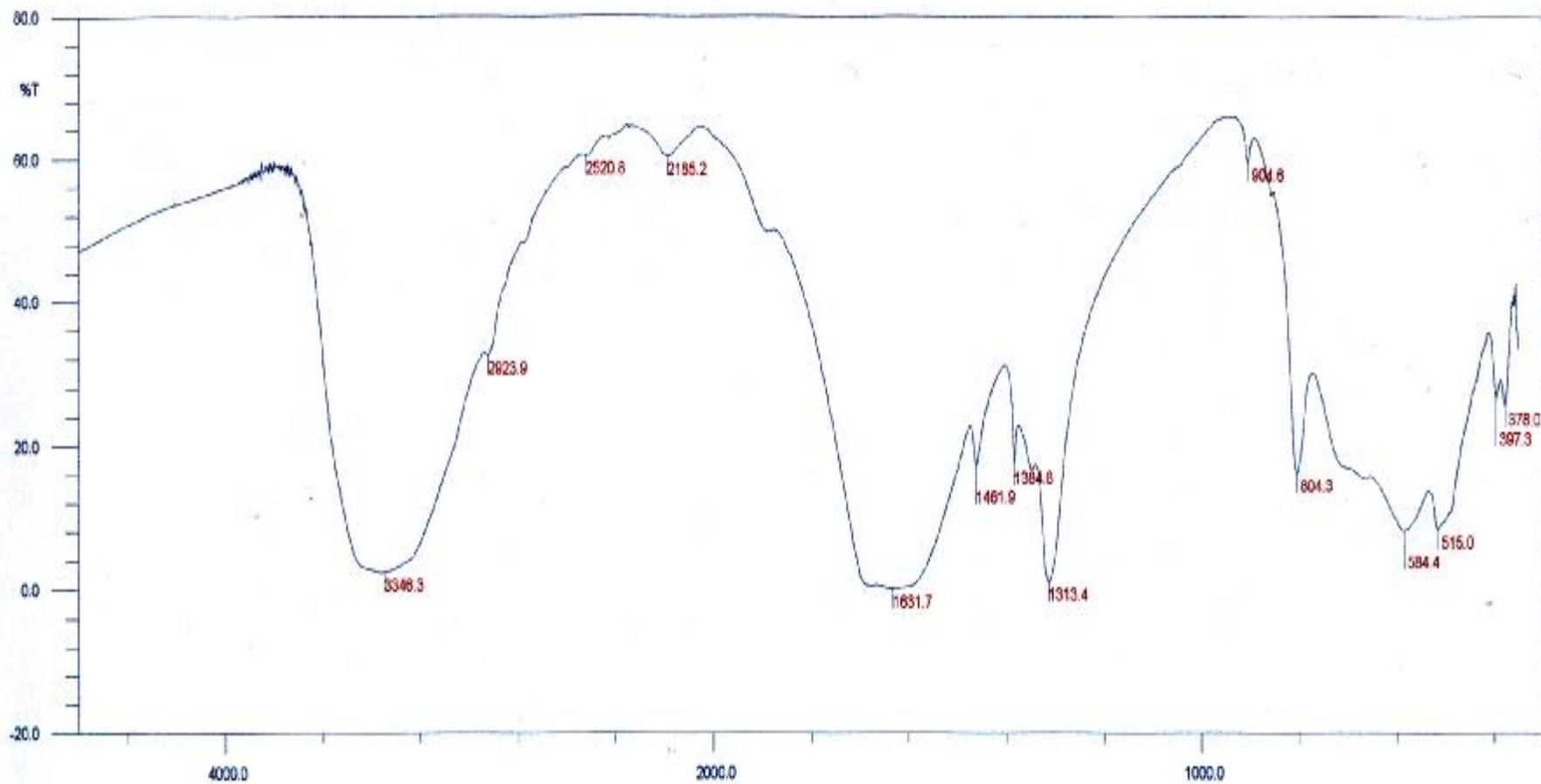


Figure IV-13 : Spectre Infra Rouge du Composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

- une forte absorption ν (C=O) vers 1631.7cm^{-1} qui confirme la présence des groupements oxalates.
- deux bandes de déformation δ (OH) à 1461.9 et 1384.8cm^{-1} correspondent aux molécules d'eau.
- un pic de vibration ν (C-O) à 1313.4cm^{-1} qui confirme aussi la présence des groupements oxalates.

Tableau IV-7 : Les Bandes IR (cm^{-1}) du composé $\text{Pb La}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

ν (cm^{-1})	Mouvements
3346.3	ν (OH)
1631.7	ν (C=O)
1461.9	δ (OH)
1384.8	
1313.4	ν (C-O)

IV.3.2- Caractérisation par fluorescence X

La fluorescence X est une méthode spectroscopique puissante couramment utilisée par l'ensemble des chimistes et des biologistes. C'est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique.

Les figures (IV-14) et (IV-15) représentent simultanément les spectres de fluorescence X du Plomb et de Lanthane du composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

La poudre a été comprimée sous forme de pastille à l'aide de la presse hydraulique, puis placée directement dans un porte échantillon. Et enfin, l'échantillon est analysé par le

spectromètre Philips Magix Pro [10] qui est lié à un ordinateur via une interface, dans lequel est implanté deux programmes permettant la mesure des Intensités diffractées et leurs énergies, il s'agit du programme IQ+[11].

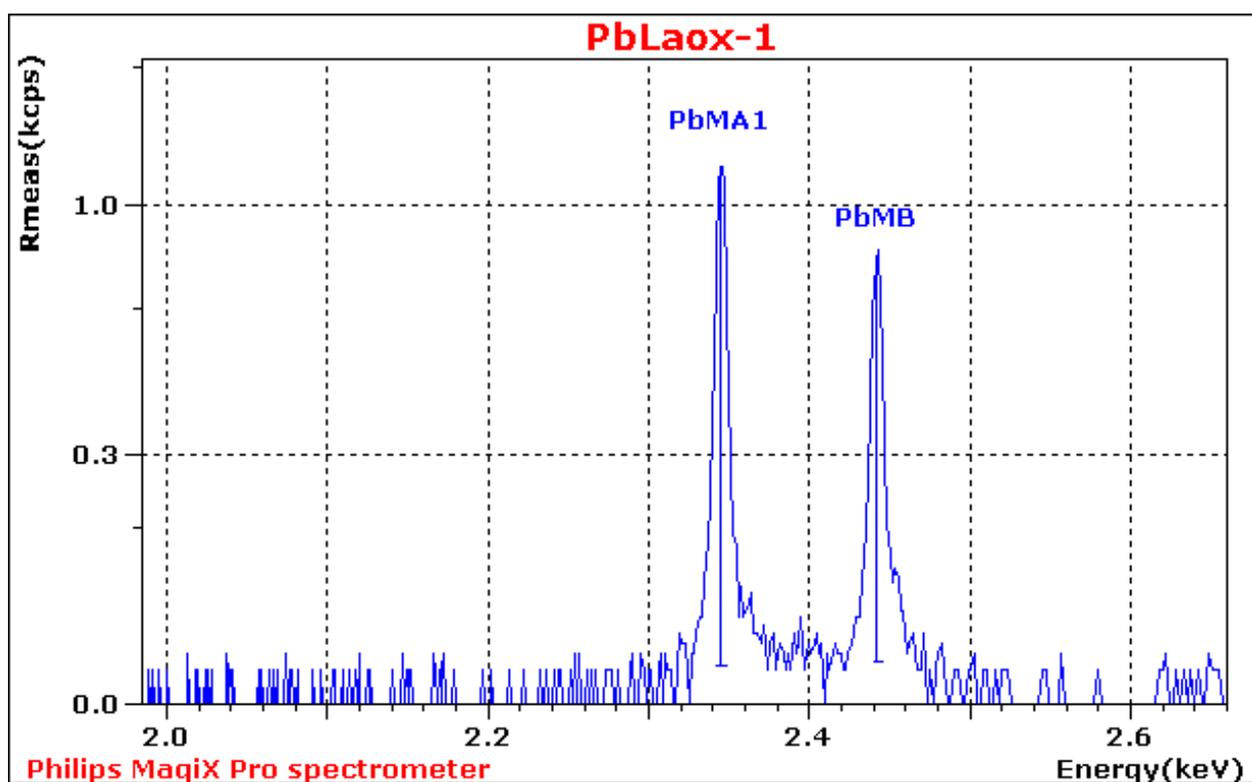


Figure IV-14 : Spectre de fluorescence X de Plomb du Composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

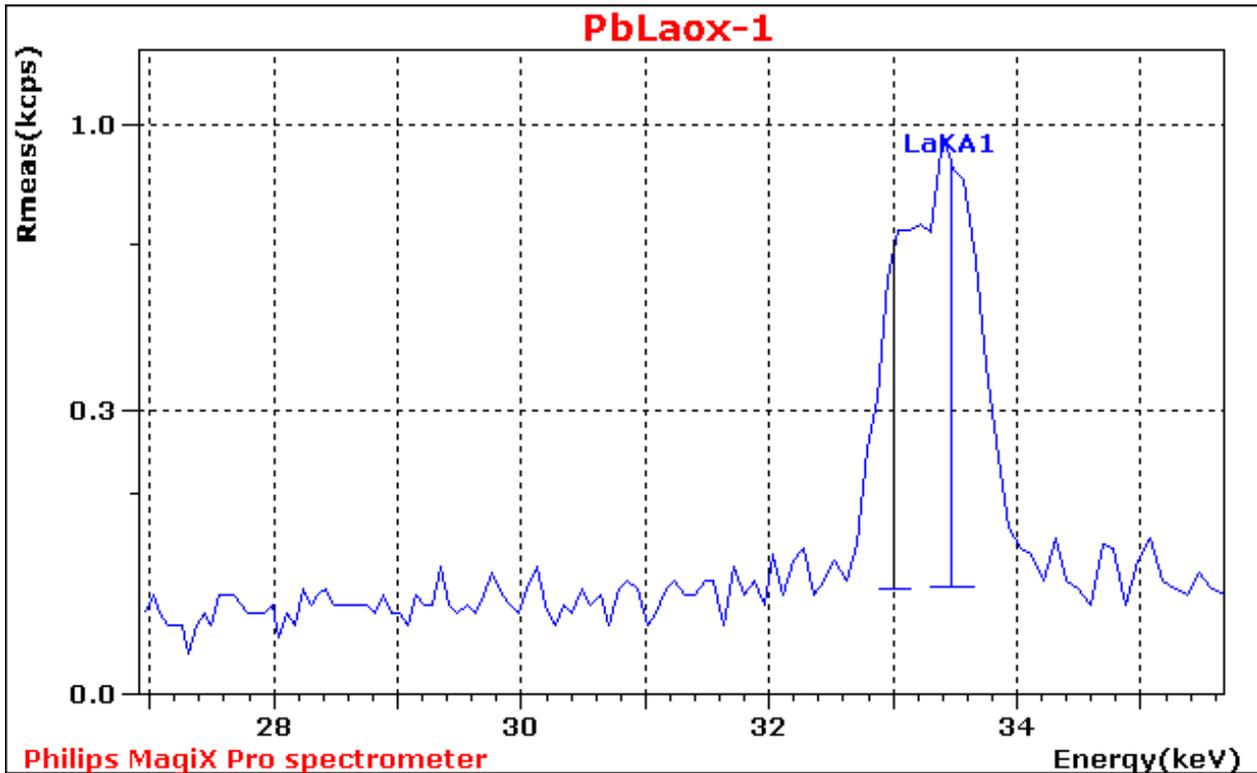


Figure IV-15 : Spectre de fluorescence X de Lanthane du Composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon a permis de déterminer les éléments chimiques le constituant. Les atomes excités par rayonnement X, réémettent leurs raies de fluorescence caractéristiques.

Sur le spectre de l'échantillon, on note deux raies caractéristiques $M\alpha_1$ et $M\beta$ qui sont attribués au plomb et une raie caractéristique $K\alpha_1$ qui est attribué au Lanthane. Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau suivant :

Elément	Concentration%
La	53.868
Pb	46.132

IV.4- ETUDE THERMIQUE

L'étude thermique du composé $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC). Ces deux techniques ont aidé d'accumuler le maximum d'information sur ce composé.

IV.4.1-L' analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique adaptée à l'étude des variations de masse, l'allure d'une courbe thermogravimétrique dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse d'échauffement ou de refroidissement) [12].

La courbe du composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée au laboratoire de cristallographie de l'Université de Rennes I à l'aide d'une thermobalance Themoflex RIGAKU. La figure IV-16 représente la courbe Thermogravimétrique (TG) de ce composé qui a été réalisée sous courant d'air et avec une vitesse de chauffage $10^\circ\text{C}/\text{h}$ dans un domaine de température compris entre 17 et 700°C .

L'examen rigoureux de la courbe Thermogravimétrique montre en effet deux stades de perte de masse, le premier stade apparaît à 150°C qui correspond à une perte de masse de 12,89%, qui est en accord avec le départ de 7 molécules d'eau et la formation du composé dihydraté $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de diffraction par la poudre du composé dihydraté montre que ceci est presque amorphe (figure IV-17).

Le second stade a un effet fort est se situant à $T=360^\circ\text{C}$, les pertes de masse totales observées à cette température ($\frac{\Delta m}{m}\% = 28\%$) sont en accord avec la formation d'un mélange de : PbO et de La_2O_3 .

Le diagramme de diffraction représenté dans la figure IV-18 obtenu à partir de l'échantillon issu de l'ATG à 700°C a été enregistré à température ambiante. L'interrogation de la base de données PDF2 (ICDD.1999) [13] a permis de montrer sans ambiguïté que les trois raies caractéristiques situées à : $27.939^\circ (2\theta)$, $32.370^\circ (2\theta)$ et à $46.452^\circ (2\theta)$ correspondent à la variété de l'oxyde de plomb PbO (PDF2, N° de fiche : 27-1201), et les deux autres raies observées à $38.448^\circ(2\theta)$ et $44.644^\circ(2\theta)$ correspondent à la variété de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (PDF2, N° de fiche : 40-1279).

Ces résultats confirment donc que le produit final qui a été obtenu après un chauffage de 700°C est un mélange composé de deux oxydes simples : PbO et La_2O_3 .

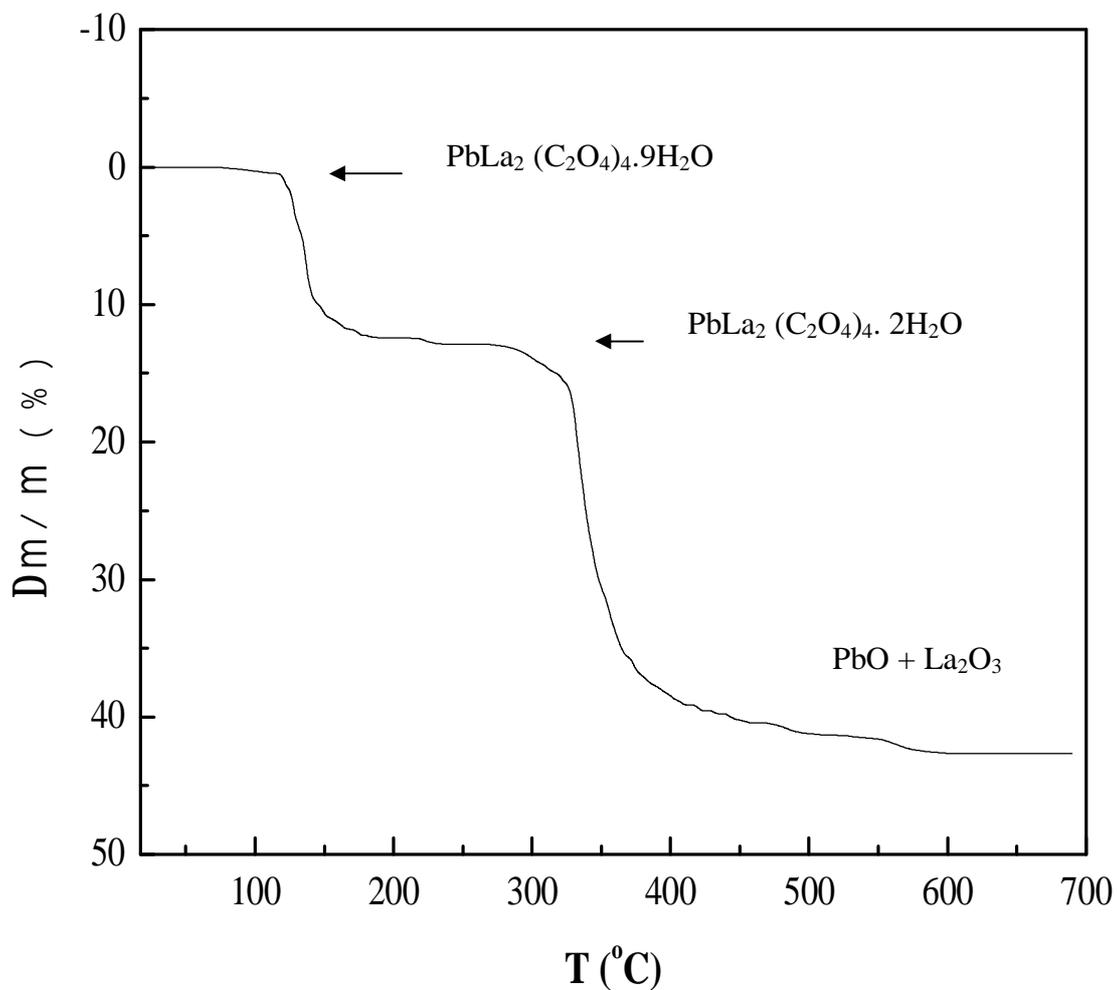


figure IV-16 : Courbe Thermogravimétrique de $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sous air (vitesse de chauffage : $10^\circ\text{C} / \text{h}$)

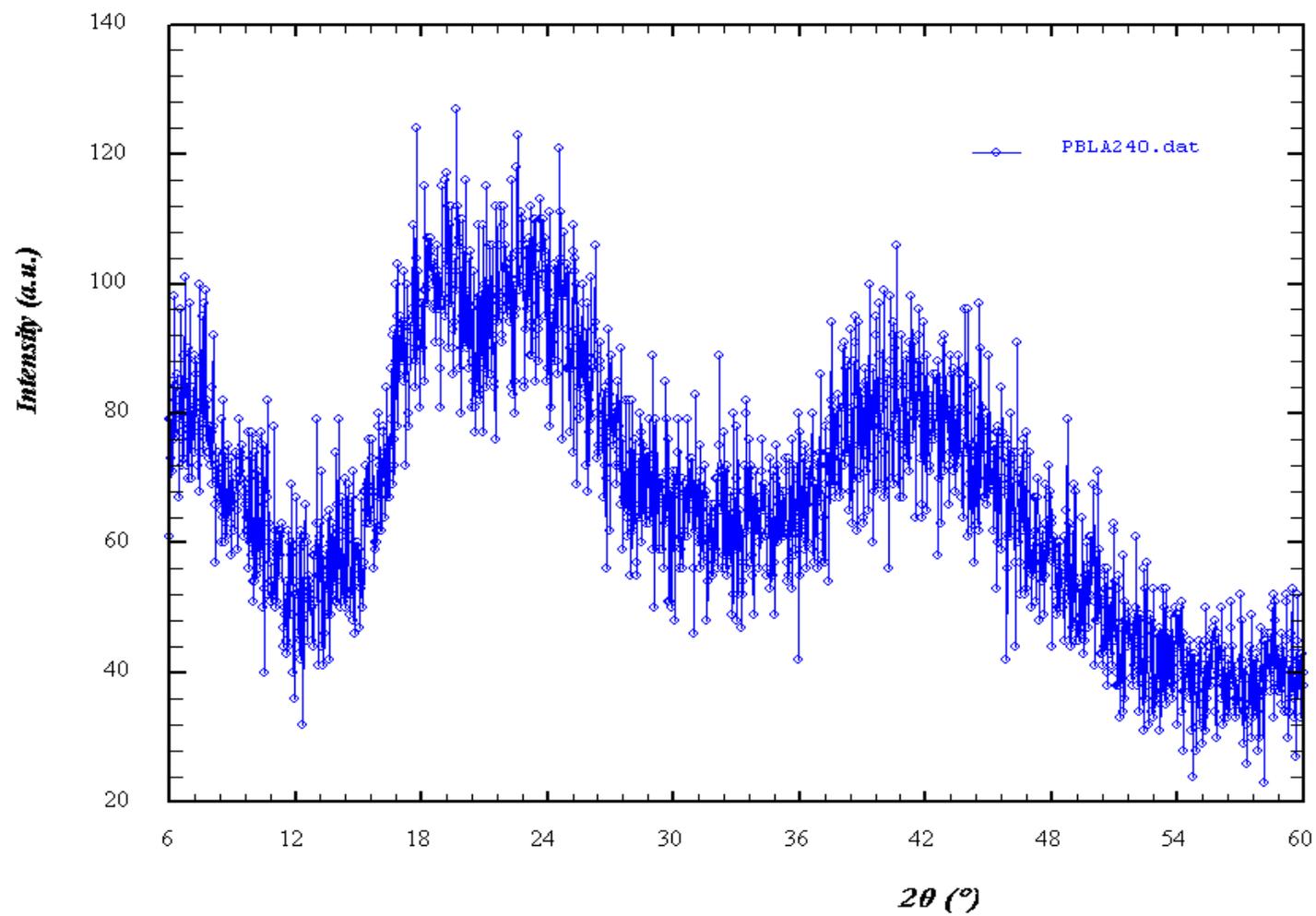


Figure IV-17 : Le diagramme de diffraction par la poudre du composé dihydraté $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

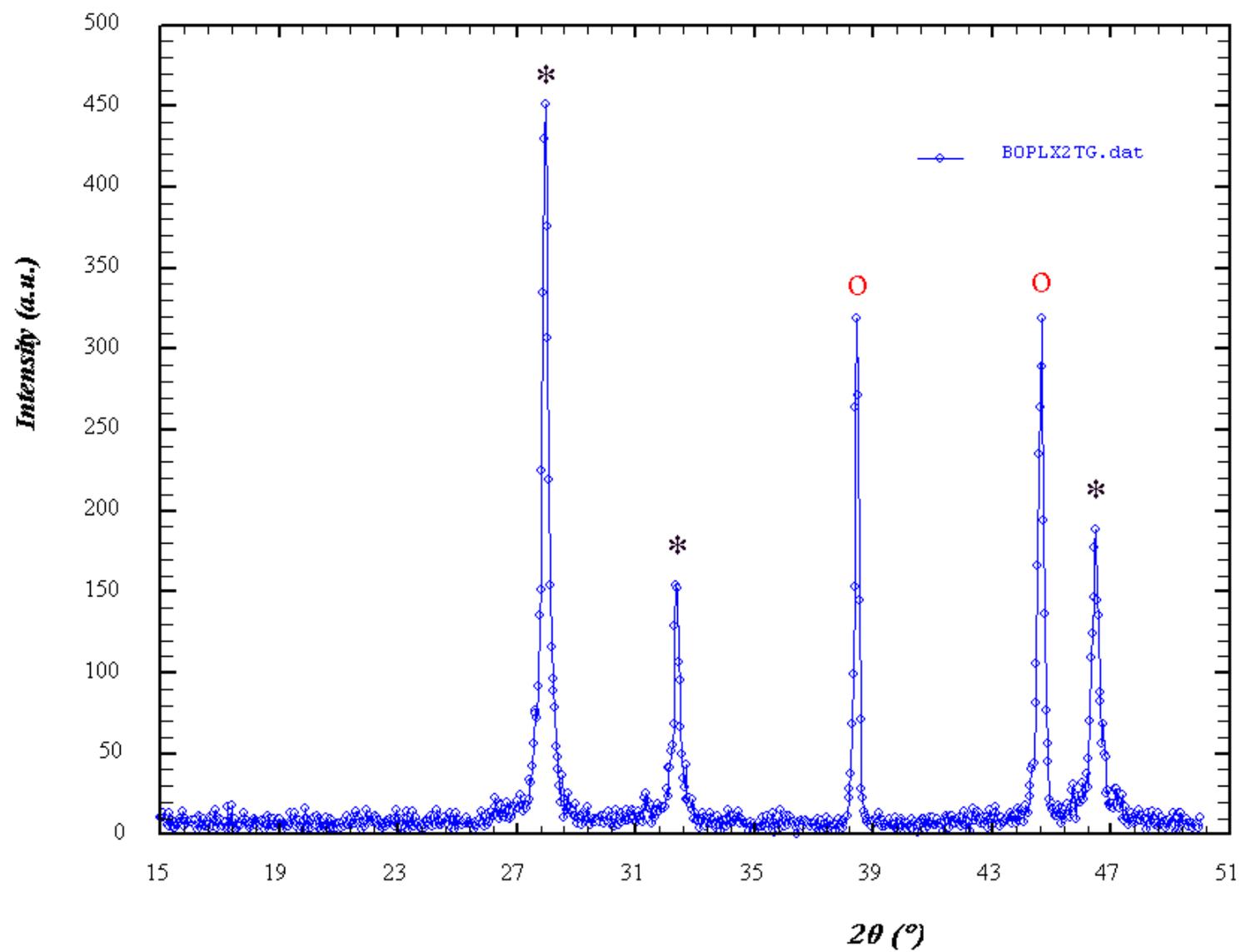


Figure IV-18 : Diagramme de diffraction de l'échantillon issu de l'ATG à 700°C : * PbO , \circ La_2O_3

IV.4.2-L' analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Technique permettant la détermination des variations d'énergie causées par des réactions ou autres processus qui s'effectuent lorsqu'un échantillon est chauffé ou refroidi selon un programme de température déterminée.

Les mesures sont faites par rapport à un milieu de référence placée dans le même environnement que l'échantillon [14]. Si un matériau subit une réaction (un changement de structure, oxydation, réduction, fusion, etc.) et quand on fait varier sa température, on observe, souvent, une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement (réaction exothermique) ou une absorption (réaction endothermique) de chaleur [12].

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), l'appareil de type DSC enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base.

La courbe du composé $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée au Laboratoire de Transformation de Phases, du Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine, à l'aide d'une appareil SETARAM DSC 131. La figure IV-19 représente la courbe DSC de ce composé qui a été réalisée sous courant d'air et avec une vitesse de chauffage $5^\circ\text{C}/\text{h}$.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC), montre un pic au-dessous de la ligne de base (réaction endothermique) à environ $T = 180^\circ\text{C}$, très probablement due à la formation du composé dihydraté $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un deuxième pic qui se situe au-dessus de la ligne de base (réaction exothermique) à environ $T = 360^\circ\text{C}$ est relative à la destruction des groupements oxalates et à la production d'oxydes simples PbO et La_2O_3 .

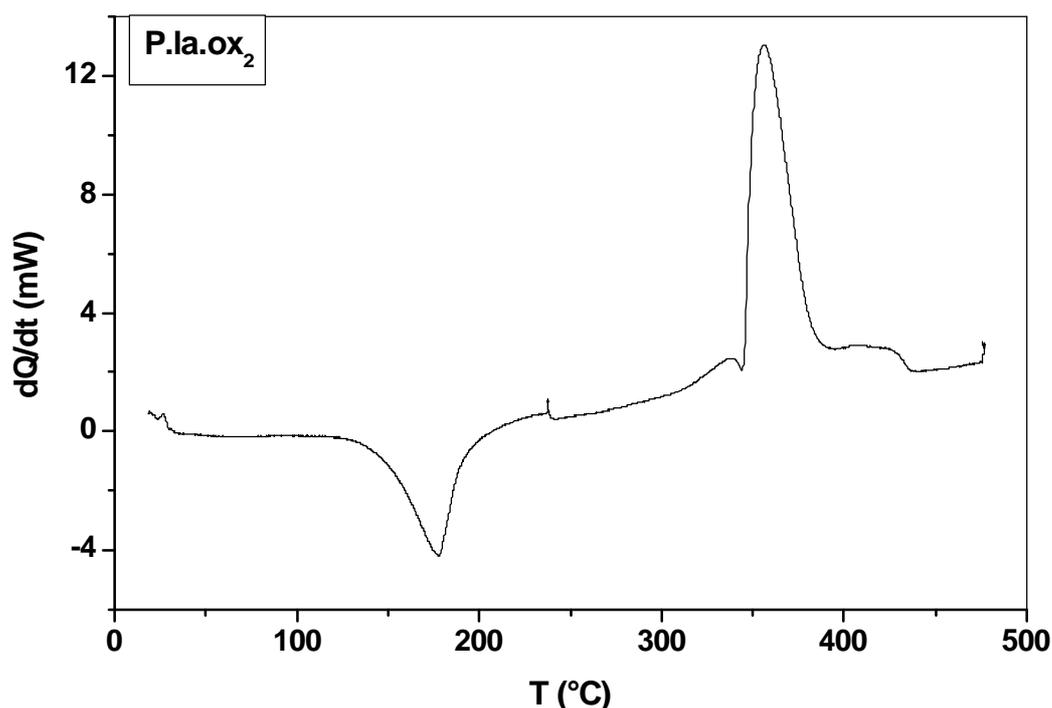
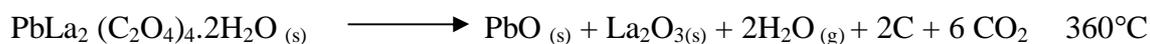
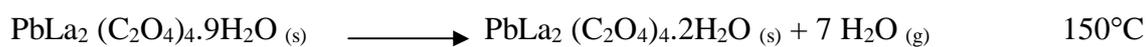


Figure IV-19 : Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du composé
 $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

En conclusion, la séquence des transformations qui ont lieu à la suite de l'étape de déshydratation du précurseur est la suivante :



CONCLUSIONS

Une nouvelle variété d'oxalate mixte de Plomb et de Lanthane $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de symétrie Orthorhombique a été synthétisée selon un mode opératoire original.

Cette structure a été déterminée *ab initio* à partir des données de la diffraction par la poudre. Elle est tridimensionnelle avec les atomes de Plomb en coordination 11 et les atomes de

Lanthane en coordinence 5, et qui contient 9 molécules d'eau. Bien que 4 molécules d'eau soient liées dans la structure, les autres n'ayant pu être localisées.

L'utilisation de la Spectroscopie Infra Rouge (IR) a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence du groupement oxalate et les molécules d'eau, et l'analyse par fluorescence X a permis de déterminer la présence du Plomb et du Lanthane.

L'analyse thermique du composé $\text{Pb La}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ réalisée par l'ATG et la DSC a conduit à la conclusion que la réaction prépondérante de la première étape est la formation du composé dihydraté $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La seconde étape conduit aux oxydes simples de PbO et La_2O_3 .

Malgré les progrès effectués (à la fois dans l'enregistrement et l'analyse des données) et l'explosion du nombre de logiciels développés, résoudre une structure par diffraction sur poudres reste donc un travail long et délicat, qui est loin d'être devenu routinier. Combiner les données de diffraction avec les informations chimiques et d'autres résultats expérimentaux est sûrement la solution pour résoudre certaines étapes de la détermination structurale, lever certaines ambiguïtés et évaluer de façon critique la structure finale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Pannetier, Diffraction par les Matériaux Polycristalline, (1995).
- [2] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35.
- [3] A.Boultif et D. Louër, J.Appl.Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [4] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).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).
- [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 (1999) 339.
- [6] L.J. Farrugia., WINGX version 1.64.036, J.Appl.Cryst., 32 (1999) 837-838.
- [7] J.Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), P.127.
- [8] K.Brandenburg, M.Berndt, Diamond (version 2.1 e), Crystal Impact, Bonn,(2001).
- [9] D.Y.Naumav, N.V. Poderezskaia, E.V.Boldyreva et A.V.Virovets, J.Struc.Chem., 37 (1996) 480.
- [10] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF Spectrometers, by Philips Analytical B.V.Almelo, The Netharland.
- [11] Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).
- [12] R. Makhloufi, Thèse de magister, Université de Biskra, (2000).
- [13] International Centre for Diffraction Data, PDF Database, Newtown Square, PA.
- [14] C.Boudaren, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Constantine (2002).

CHAPITRE V

*ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE
ET
SPECTROSCOPIQUE DES OXALATES
MIXTES DE PLOMB ET DE STRONTIUM
 $Pb Sr (C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$*

V.1 - INTRODUCTION

Etudier un composé, c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques, qui deviennent indirectement accessibles devant le grand pouvoir de pénétration des rayons X à travers la matière cristalline. Une telle étude fine à l'échelle atomique a permis de faire une image plus précise de la structure de la matière et a servi de base à plusieurs méthodes de détermination des structures moléculaires, qui nécessite deux grandes étapes :

- Ø La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.
- Ø La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Dans ce travail deux nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium [1-2] $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'une de symétrie cubique et l'autre de symétrie hexagonal, ont été synthétisées selon un mode opératoire original. L'affinement de ces deux composés n'a pas pu être effectué à cause du nombre de réflexions qui a été insuffisant.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude cristallographique de ces deux variétés et la seconde partie est relative à leurs études spectroscopique.

V.2 - METHODE DE SYNTHESE

Deux nouveaux composés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium ont été obtenus suivant le même mode opératoire, la différence c'est qu'ils ont été synthétisés à deux températures différentes.

Dans un premier temps, 1 mole de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99% pure de Riedel-de Haën) et 3 moles de nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck p.a.) ont été dissous dans une solution contenant 10 ml d'eau distillée. Sous agitation continue, la solution du premier composé (Composé I : $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(c)}$) a été synthétisée à température ambiante, le deuxième composé (Composé II : $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(H)}$) a été portée à $T=83^\circ\text{C}$. Une solution d'acide oxalique de concentration 0.5 mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte aux deux solutions précédentes jusqu'à précipitation totale. Les deux précipités blancs, ont été dissous par l'acide nitrique concentré HNO_3 (Merck p.a.). L'évaporation de la solution à température ambiante a conduit à l'obtention des cristaux incolores qui se présentent sous forme de plaques hexagonales à la surface de la solution. Les cristaux ont été nettoyés avec de l'eau distillée, de l'éthanol et, enfin, ont été séchés à l'air.

V.3 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'enregistrement des intensités des deux variétés s'est effectué sur un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS MACH 3 muni d'une anticathode au Molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été réalisée à température ambiante.

Le tableau ci-dessous (tableau V-1), résume les données cristallographiques des deux composés ainsi que les conditions d'enregistrement.

Tableau V-1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des deux variétés.

	PbSr(C ₂ O ₄) ₂ . nH ₂ O _(C)	PbSr(C ₂ O ₄) ₂ . nH ₂ O _(H)
Système Cristallin	Cubique	Hexagonal
a (Å)	7.7977 (1)	11.0044 (2)
b (Å)	7.7977 (1)	11.0044 (2)
c (Å)	7.7977 (1)	13.4894 (3)
Volume (Å ³)	474.13 (3)	1414.70 (1)
Z	2	7
Diffractomètre	ENRAF NONIUS MACH 3	
Groupe d'espace probable	P m $\bar{3}$ m	P 622
Radiation $\lambda_{K\alpha}$ Mo (Å)	0.71073	
Monochromateur	Graphite	
Mode de balayage	$\omega/2\theta$	
Nombres de réflexions Enregistrées	253	425
Limite d'enregistrement en θ	1-30	1-25

Plusieurs tentatives de résolution structurale des cristaux Pb-Sr ont été entreprises à partir des données sur monocristal. Plusieurs calculs successifs de Fourier n'ont malheureusement permis de trouver que les positions des atomes lourds Pb et Sr.

V.4 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les méthodes spectroscopiques utilisées sont : la spectroscopie Infra Rouge (IR) et la fluorescence X.

V.4.1- Caractérisation par fluorescence X

Les analyses ont été réalisées sur le spectromètre Philips Magix pro [3] de notre laboratoire. Les cristaux ont été placés directement dans un porte-échantillon. Les spectres ont été traités avec le logiciel IQ+ [4]. L'analyse par fluorescence X de ces deux composés a permis de déterminer les éléments chimiques les constituants.

Les spectres de fluorescences X de ces deux composés sont presque identiques. On note huit raies caractéristiques L_1 , $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_4$, $L\beta$, $L\beta_3$, $L\beta_5$, $L\gamma_1$ qui sont attribués au plomb et trois raies caractéristiques $K\alpha$, $K\beta$, $K\beta_2$ qui sont attribués au strontium.

Les deux figures suivantes : (V-1) et (V-2) représentent les spectres de fluorescence X du plomb et de strontium de $PbSr(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O_{(c)}$.

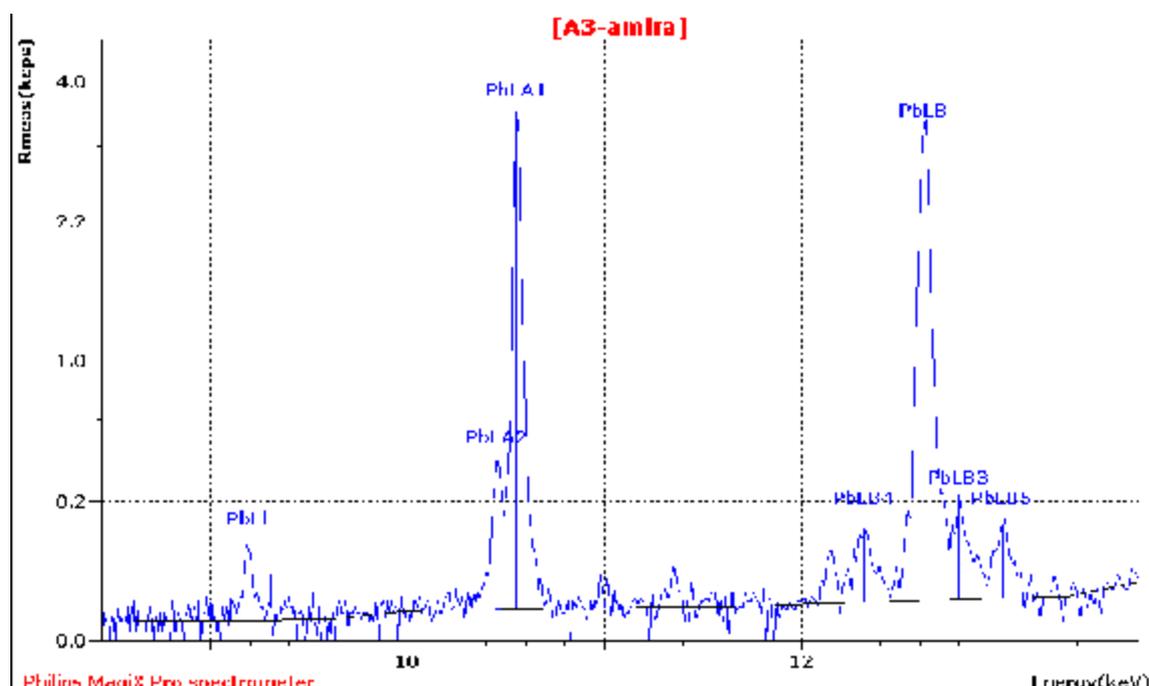


Figure V-1 : Spectre de fluorescence X de $PbSr(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O_{(c)}$ (1^{er} scan)

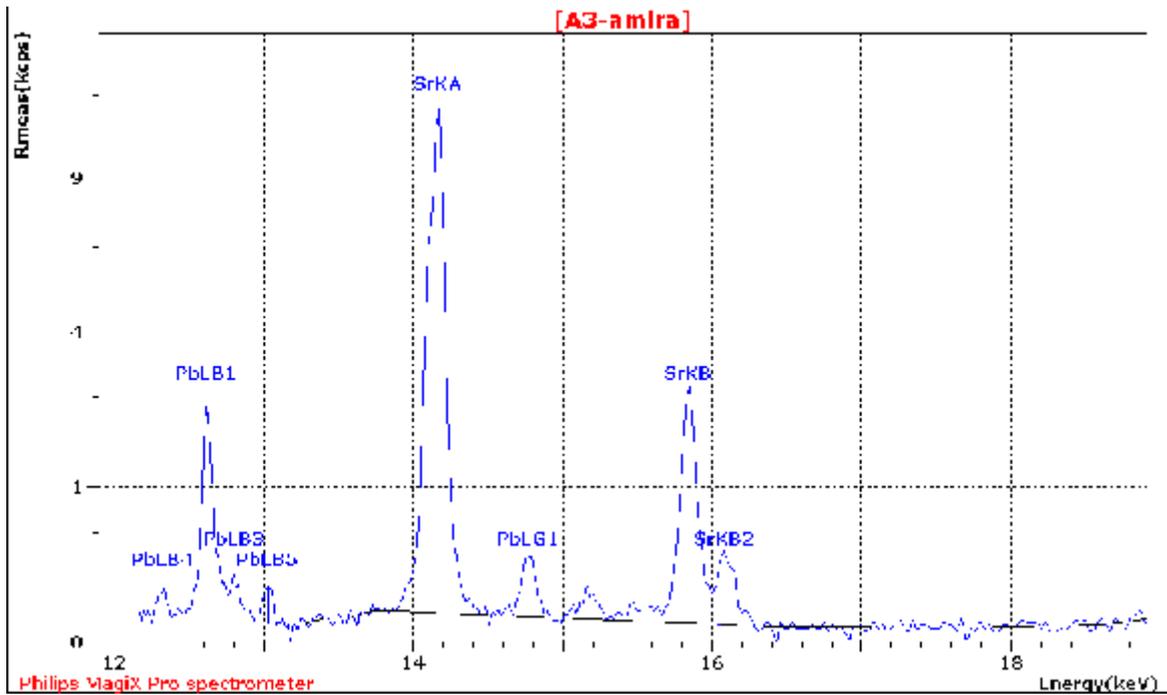


Figure V-2 : Spectre de fluorescence X de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ ($2^{\text{ème}}$ scan)

Les figures (V-3) et (V-4) représentent les spectres de fluorescence X du plomb et du strontium de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(H)}$.

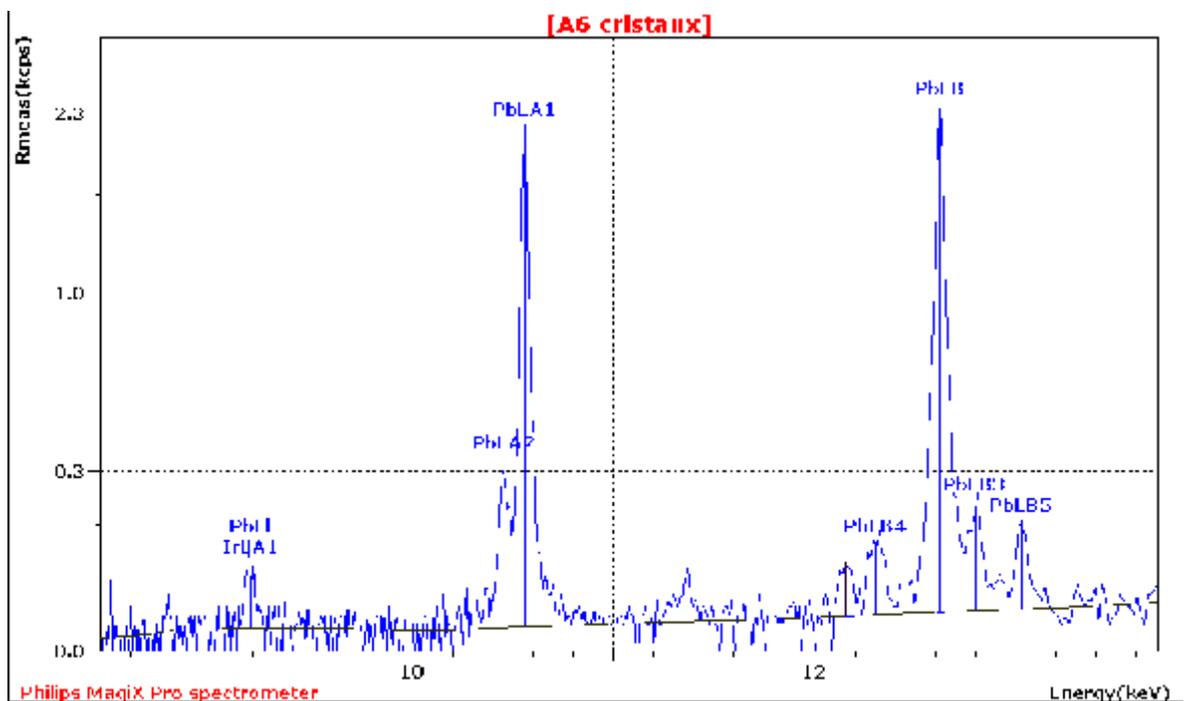


figure V-3 : Spectre de fluorescence X de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(H)}$ (1^{er} scan)

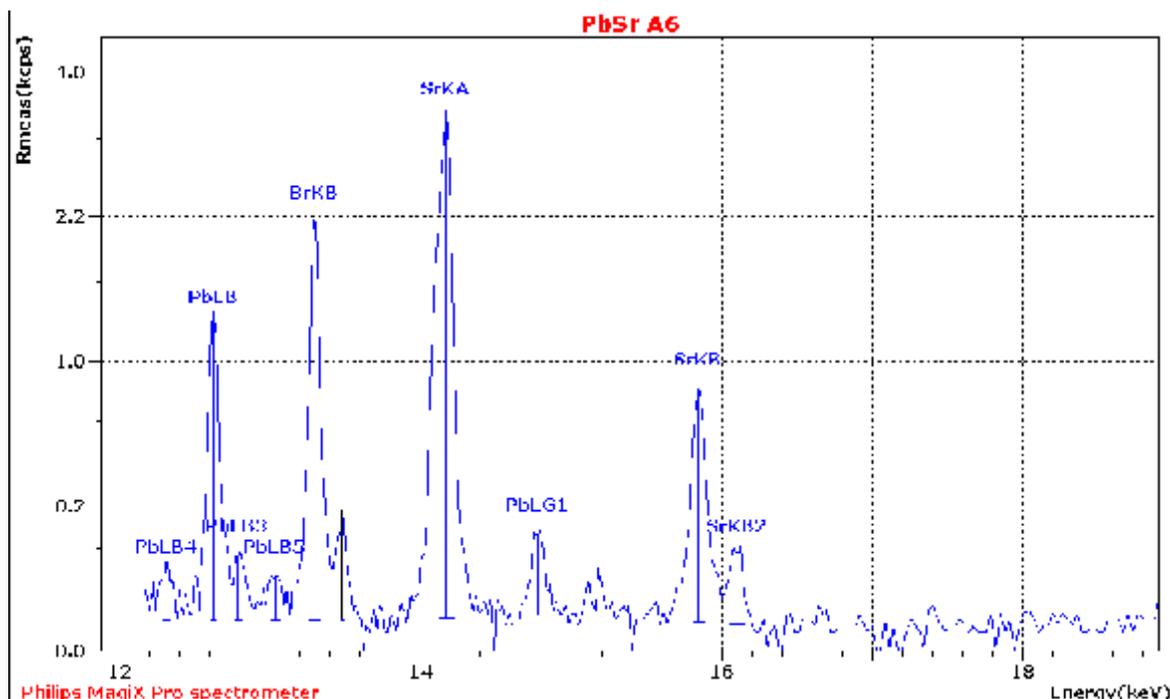


Figure V-4 : Spectre de fluorescence X de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{H})}$ (2^{ème} scan)

Les résultats de l'analyse sont consignés dans les deux tableaux suivants :

$\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$			$\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{H})}$		
Elément	Pb	Sr	Elément	Pb	Sr
Concentration (%)	39.89	59.97	Concentration (%)	31.25	66.65

V.4.2- Caractérisation par Infra Rouge (IR)

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques des deux composés synthétisés. Les figures (V-5) et (V-6) représentent simultanément les spectres IR de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$ et $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{H})}$, et les résultats de l'interprétation sont représentés dans les tableaux (V-2) et (V-3) respectivement.

* *Interprétation du spectre IR de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$*

Le spectre de ce composé présente neuf pics d'absorptions de 3849 jusqu'à 3417 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau. Il est caractérisé aussi par :

- 3 pics d'absorptions ν (C=O) vers : 1703, 1649 et 1616 cm^{-1} qui confirme la présence des groupements oxalates.
- 2 pics de vibrations ν (C-O) à 1259 et 1126 cm^{-1} qui confirme aussi la présence des groupements oxalates.

Tableau V-2: Les Bandes IR (cm^{-1}) de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(c)}$

ν (cm^{-1})	Mouvements
3849.7	
3649.1	
3618.2	
3589.3	
3550.7	
3508.3	
3481.3	
3450.4	
3417.6	
1703.0	ν (OH)
1649.0	
1616.2	
1259.4	ν (C=O)
1126.4	
	ν (C-O)

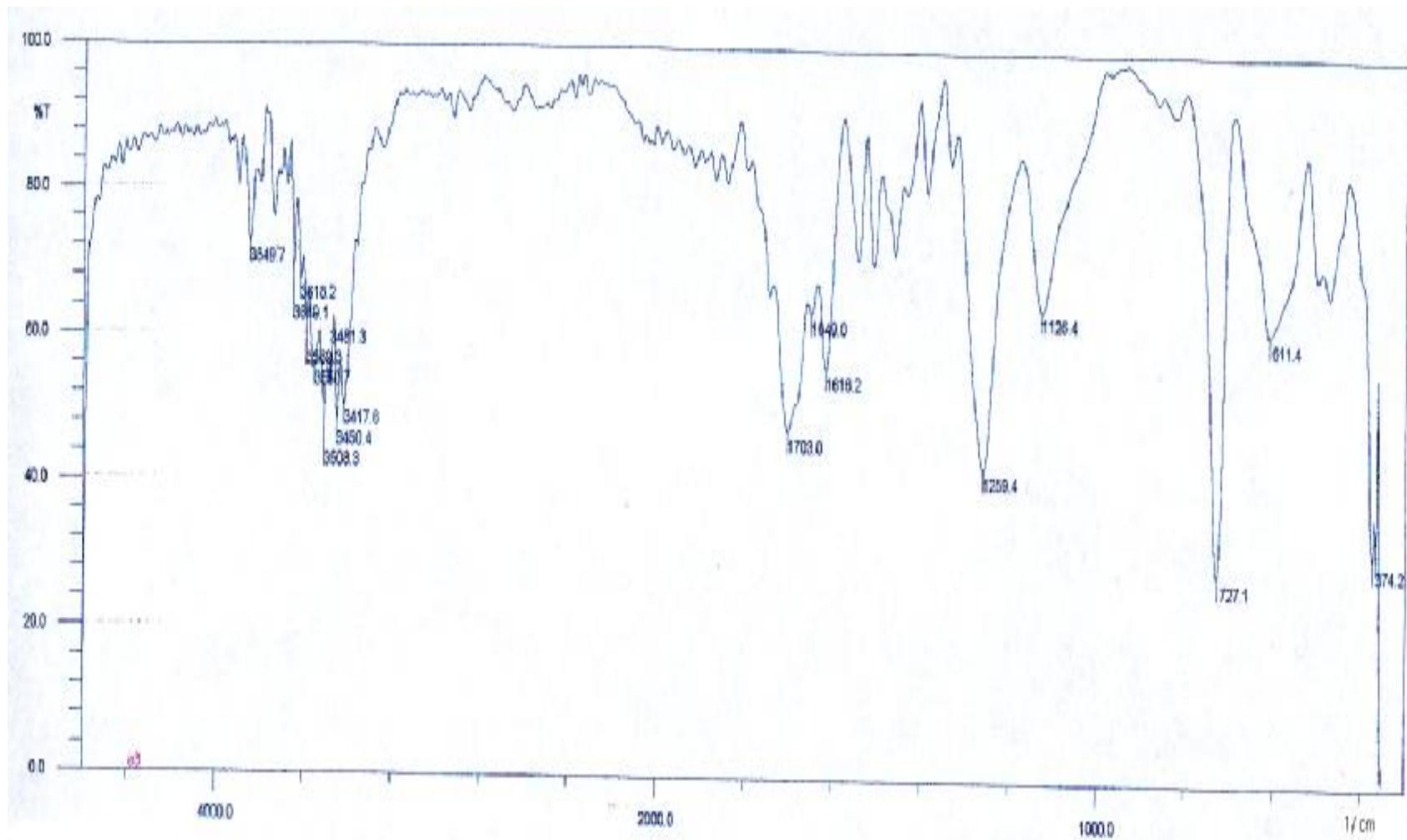


Figure V-5 : Spectre Infra Rouge de $PbSr(C_2O_4)_2.nH_2O(C)$

* *Interprétation du spectre IR du $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{H})}$*

Le spectre de ce composé présente trois pics d'absorptions à : 3408, 3446 et à 3369 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau. Il est caractérisé aussi par :

- 3 pics d'absorptions ν (C=O) vers : 1791, 1683 et 1629 cm^{-1} qui confirme la présence des groupements oxalates.
- 2 pics de déformations δ (OH) à 1442 et 1359 cm^{-1} correspondent aux molécules d'eau.
- 3 pics de vibrations ν (C-O) à 1276, 1228 et 1126 cm^{-1} qui confirme aussi la présence des groupements oxalates.

Tableau V-3: Les Bandes IR (cm^{-1}) de $\text{PbSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{H})}$

ν (cm^{-1})	Mouvements
3446.6	ν (OH)
3408.0	
3369.4	
1791.7	ν (C=O)
1683.7	
1629.7	
1442.7	δ (OH)
1359.7	
1276.8	ν (C-O)
1228.6	
1126.4	

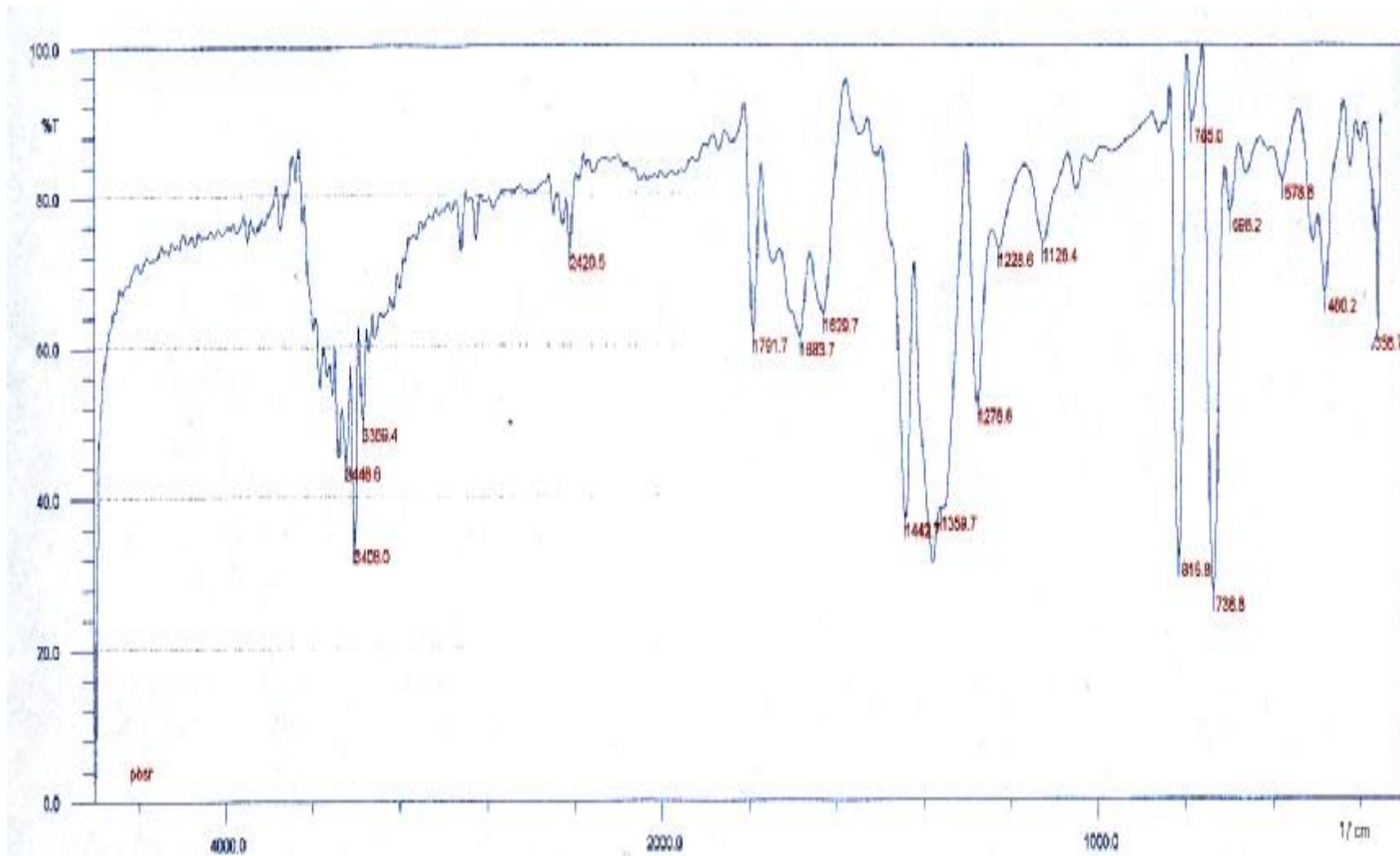


Figure V-6 : Spectre Infra Rouge de Spectre Infra Rouge de $PbSr(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O_{(H)}$

CONCLUSIONS

Deux nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium, de symétrie Cubique et Hexagonal ont été synthétisées selon un mode opératoire original. L'affinement de ces deux composés n'a pas pu être effectué à cause du nombre de réflexions qui a été insuffisant.

L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (IR) a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements oxalates et les molécules d'eau, et l'analyse par fluorescence X a permis de déterminer la présence du plomb et du strontium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Daniel J. Price, Annie K. Powell, Paul T. Wood, Polyhedron, 18(1999) 2499–2503.
- [2] G. Vanhoyland, F. Bourée, M.K. Van Bael, J. Mullens, and L.C. Van Poucke, J. Solid State Chem., 157 (2001) 283-288.
- [3] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF Spectrometers, by Philips Analytical B.V. Almelo, The Netherlands.
- [4] Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail reposait sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxalates microcristallins et monocristallins, à base de plomb associé au lanthane et au strontium. Les progrès spectaculaires de la diffraction des rayons X par la poudre, survenus au cours de la dernière décennie, constituaient un outil puissant pour élucider les structures et étudier les propriétés thermiques de telles phases se présentant sous forme microcristalline. Au-delà de la structure de plusieurs composés, c'est bien sûr la chimie et la cristalochimie de cette famille d'oxalates qui s'en sont trouvées transformées. Les efforts ont, pour une grande partie, porté sur l'établissement des mécanismes de décomposition thermique à l'aide des méthodes classiques d'analyse thermique (ATG et DSC) et sur l'étude spectroscopique (IR et FX).

Une nouvelle variété d'oxalate mixte de plomb et de lanthane $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de symétrie orthorhombique a été synthétisée selon un mode opératoire original. Cette structure a été déterminée *ab initio* à partir des données de la diffraction par la poudre, l'atome de plomb est en coordinence 11 et le lanthane en coordinence 5. Elle contient 9 molécules d'eau, bien que 4 molécules d'eau soient liées dans la structure les autres n'ayant pu être localisées.

L'étude thermique par l'ATG et la DSC a conduit à la conclusion que la réaction prépondérante de la première étape est la formation du composé dihydraté $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la seconde étape conduit aux oxydes de PbO et de La_2O_3 .

L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (IR) a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements oxalates et les molécules d'eau, et l'analyse par fluorescence X a permis de déterminer la présence du plomb et du lanthane.

Malgré tous les efforts déployés, les deux nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium de symétrie cubique et hexagonal n'ont pas pu être résolues à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal à cause du nombre de réflexions qui a été insuffisant. Ces deux variétés ont été analysées par la fluorescence X qui a déterminé l'existence de plomb et de strontium, et par la spectroscopie Infra Rouge (IR) qui a confirmé l'existence des molécules d'eau et les groupements oxalates.

ANNEXE

Tableau I : Données du fichier de sortie .out

1

| PbLAc2o4 |

INPUT DATA

EXPERIMENTAL 2-THETA	EXPERIMENTAL ERROR
7.429	0.030
14.911	0.030
15.276	0.030
17.470	0.030
18.709	0.030
19.005	0.030
20.053	0.030
22.581	0.030
25.188	0.030
27.179	0.030
27.392	0.030
28.604	0.030
30.206	0.030
32.230	0.030
35.078	0.030
35.436	0.030
37.478	0.030
37.639	0.030
40.385	0.030
42.467	0.030
43.581	0.030

PARAMETER LIMITS	VOLUME LIMITS
A MAXIMUM = 30.00 A	
VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3	
B MAXIMUM = 30.00 A	
VOLUME MAXIMUM = 4000.00 A**3	
C MAXIMUM = 30.00 A	

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M(21) = 10.0

MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 21 INPUT LINES: 1

**

** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **

** WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? **

**

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

19 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3

ORTHORHOMBIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 11.84322 B= 7.85712 C= 6.61585 VOLUME= 615.63

STANDARD DEVIATIONS : 0.00258 0.00178 0.00236

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0408 deg. 2-theta

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

1	0	0	11.89011	11.90829	-0.01818	7.429	7.418	0.011
2	0	0	5.93651	5.93773	-0.00122	14.911	14.908	0.003
1	0	1	5.79548	5.79109	0.00439	15.276	15.288	-0.012
0	1	1	5.07227	5.07248	-0.00020	17.470	17.469	0.001
2	1	0	4.73906	4.73919	-0.00012	18.709	18.709	0.000
1	1	1	4.66592	4.66358	0.00234	19.005	19.015	-0.010
2	0	1	4.42437	4.42119	0.00318	20.053	20.068	-0.015
0	2	0	3.93444	3.93557	-0.00113	22.581	22.574	0.007
3	1	0	3.53282	3.53314	-0.00032	25.188	25.186	0.002
2	2	0	3.27837	3.27847	-0.00010	27.179	27.178	0.001
1	2	1	3.25336	3.25310	0.00026	27.392	27.394	-0.002
3	1	1	3.11820	3.11704	0.00116	28.604	28.615	-0.011
1	1	2	2.95638	2.95638	-0.00001	30.206	30.206	0.000
4	1	0	2.77519	2.77403	0.00116	32.230	32.244	-0.014
4	1	1	2.55612	2.55845	-0.00233	35.078	35.045	0.033
0	2	2	2.53111	2.53320	-0.00209	35.436	35.406	0.030
2	3	0	2.39776	2.39774	0.00002	37.478	37.478	0.000
1	3	1	2.38787	2.38776	0.00012	37.639	37.641	-0.002
5	0	1	2.23162	2.23219	-0.00057	40.385	40.374	0.011
0	1	3	2.12690	2.12518	0.00172	42.467	42.503	-0.036
4	1	2	2.12596	2.12596	0.00094	42.487	42.487	-0.020
3	3	1	2.07508	2.07442	0.00066	43.581	43.596	-0.015

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 21

.- LINES INDEXED = 21

.- LINES CALCULATED = 58

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.6970E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.9460E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(21) = **28.7**

2.- F(21) = **38.3**(0.0095, 58)

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

125 15 2 1 1 1 1

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

--- T O T A L C A L C U L A T I O N T I M E : 0.020 SEC

DICVOL91 : USEFUL REFERENCES

* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Tableau II : Fichier de sortie PDFEAPC.OUT graphique du programme NBS*AIDS83

```

JCPDS - ICDD ** Edit Aids PC-90 ** Revision pc 90/02/28

Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:
IJOB = 0      INCODN = 0      IBK = 0
IWHO = 0      IOUT = 2       IINPUT = 0
IFRMT = 0     ITHMX = 0      ICOL = 0
IXCD = 0      IXPD = 0       IPHKL = 0
IDOLSQ = 2

.....

*** ORTHORHOMBIC***      ***      :4/ 1/21  15:04:34

0.....1.....2.....3.....4.....5.....6.....7.
11.843  7.857  6.616                      CELL 1
                                           60E C      ESDS 2
Pnmm    59B                                615.62 SG-I 3
Pnmm    59C                                615.62 SG-F 4
I                                               FLGS 5
T-2    .00 .00 1.00 / .00 1.00 .00 /-1.00 .00 .00      MATX
1.00:  .00 1.00 .00 /-1.00 .00 .00 / .00 .00 1.00      MATX C
INV    .00 -1.00 .00 / 1.00 .00 .00 / .00 .00 1.00      MATX
11.843  7.857  6.616 90.00 90.00 90.00 615.62          C-IN
6.616  7.857 11.843 90.00 90.00 90.00 615.62    32  C-RD D
7.857 11.843  6.616 90.00 90.00 90.00 .6634 .5586      C-CD E
43.771 61.732 140.257 .000 .000 .000              DOTM
1.54059      2                                PDFI F
:4/ 1/21 0 0 pc 90/02/28                        HIST K
A      B      C      Alpha  Beta  Gamma  VOLUME
RECIPROCAL CELL
.84438E-01 .12728E+00 .15115E+00 89.99999 89.99999 89.99999 .162437E-02
DIRECT CELL
11.843000 7.857000 6.616000 90.00000 90.00000 90.00000 .615622E+03
1-THETA ANGLES      THTMX = 20.0 NCYC = 2 TOLMN = .0250 TOLMX = .1000
THEMX = 22.3 DMIN = 2.030826 LAMBDA =1.5405900
3 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
OKL  K+L = 2n
OKO  K = 2n
00L  L = 2n

Cycle 1
2-Theta TOLERANCE = .20000

```

N	H	K	L	D	calc	D obs	Lambda	2-ε calc	2-ε obs	2-ε DIFF	WT
1	1	0	0			11.84300	11.89005	1.540590			
						.45855	7.42900	.02955	1.00		
2	2	0	0		5.92150	5.93648	1.540590	14.94894	14.91100	.03794	1.00
3	1	0	1		5.77584	5.79545	1.540590	15.32818	15.27600	.05218	1.00
4	0	1	1		5.06079	5.07225	1.540590	17.50988	17.47000	.03988	1.00
5	2	1	0		4.72888	4.73904	1.540590	18.74955	18.70900	.04055	1.00
6	1	1	1		4.65370	4.66589	1.540590	19.05526	19.00500	.05026	1.00
7	2	0	1		4.41231	4.42435	1.540590	20.10828	20.05300	.05528	1.00
8	3	1	0		3.52745	3.53280	1.540590	25.22681	25.18800	.03881	1.00
9	3	1	1		3.11267	3.11819	1.540590	28.65581	28.60400	.05181	1.00
LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .05528 for OBS 7											
STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .01001 with DEGREES of FREEDOM 6											

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.84264E-01	.12717E+00	.15062E+00	90.0000	90.0000	90.0000	161409E-02
R C CORRECTIONS						
-.17389E-03	-.10040E-03	-.52862E-03	.0000	.0000	.0000	*****
DIRECT CELL						
11.867440	7.863203	6.639220	90.0000	90.0000	90.0000	619.546000
D C CORRECTIONS						
.024439	.006203	.023220	.0000	.0000	.0000	3.924255

Cycle 2

2-Theta TOLERANCE = .05000

N	H	K	L	D	calc	D obs	Lambda	2-ε calc	2-ε obs	2-ε DIFF	WT	
1	1	0	0			11.86744	11.89005	1.540590	7.44317	7.42900	.01417	1.00
2	2	0	0		5.93372	5.93648	1.540590	14.91798	14.91100	.00698	1.00	
3	1	0	1		5.79412	5.79545	1.540590	15.27952	15.27600	.00352	1.00	
4	0	1	1		5.07282	5.07225	1.540590	17.46800	17.47000	-.00200	1.00	
5	2	1	0		4.73645	4.73904	1.540590	18.71930	18.70900	.01030	1.00	
6	1	1	1		4.66454	4.66589	1.540590	19.01056	19.00500	.00556	1.00	
7	2	0	1		4.42425	4.42435	1.540590	20.05345	20.05300	.00045	1.00	
8	0	2	0		3.93160	3.93442	1.540590	22.59741	22.58100	.01641	1.00	
9	3	1	0		3.53382	3.53280	1.540590	25.18057	25.18800	-.00743	1.00	
10	2	2	0		3.27745	3.27835	1.540590	27.18664	27.17900	.00764	1.00	
11	1	2	1		3.25334	3.25334	1.540590	27.39205	27.39200	.00005	1.00	
12	3	1	1		3.11946	3.11819	1.540590	28.59207	28.60400	-.01193	1.00	
13	4	1	0		2.77584	2.77518	1.540590	32.22203	32.23000	-.00797	1.00	
14	2	3	0		2.39758	2.39775	1.540590	37.48079	37.47800	.00279	1.00	
15	1	3	1		2.38809	2.38786	1.540590	37.63529	37.63900	-.00371	1.00	
LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .01641 for OBS 8												
STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .00873 with DEGREES of FREEDOM 12												

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.84274E-01	.12715E+00	.15064E+00	90.0000	90.0000	90.0000	161418E-02
R C CORRECTIONS						
.99134E-05	-.21936E-04	.17407E-04	.0000	.0000	.0000	.980217E-07

DIRECT CELL

11.866040 7.864559 6.638453 90.0000 90.0000 90.0000 619.508400

D C CORRECTIONS

-.001396 .001357 -.000767 .0000 .0000 .0000 -.037659

Cycle 3

2-Theta TOLERANCE = .05000

N	H	K	L	D calc	D obs	Lambda	2-θ calc	2-θ obs	2-θ DIFF	WT
1	1	0	0	11.86604	11.89005	1.540590	7.44405	7.42900	.01505	1.00
2	2	0	0	5.93302	5.93648	1.540590	14.91975	14.91100	.00875	1.00
3	1	0	1	5.79345	5.79545	1.540590	15.28131	15.27600	.00531	1.00
4	0	1	1	5.07284	5.07225	1.540590	17.46793	17.47000	-.00207	1.00
5	2	1	0	4.73640	4.73904	1.540590	18.71954	18.70900	.01054	1.00
6	1	1	1	4.66447	4.66589	1.540590	19.01084	19.00500	.00584	1.00
7	2	0	1	4.42373	4.42435	1.540590	20.05581	20.05300	.00281	1.00
8	0	2	0	3.93228	3.93442	1.540590	22.59346	22.58100	.01246	1.00
9	3	1	0	3.53361	3.53280	1.540590	25.18208	25.18800	-.00592	1.00
10	2	2	0	3.27772	3.27835	1.540590	27.18432	27.17900	.00532	1.00
11	1	2	1	3.25360	3.25334	1.540590	27.38977	27.39200	-.00223	1.00
12	3	1	1	3.11924	3.11819	1.540590	28.59416	28.60400	-.00984	1.00
13	4	1	0	2.77562	2.77518	1.540590	32.22473	32.23000	-.00527	1.00
14	2	3	0	2.39788	2.39775	1.540590	37.47593	37.47800	-.00207	1.00
15	1	3	1	2.38838	2.38786	1.540590	37.63047	37.63900	-.00853	1.00
16	4	2	1	2.23052	2.23161	1.540590	40.40558	40.38500	.02058	1.00

LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .02058 for OBS 16

STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .00981 with DEGREES of FREEDOM 13

A B C Alpha Beta Gamma VOLUME

RECIPROCAL CELL

.84261E-01 .12715E+00 .15063E+00 90.0000 90.0000 90.0000.161384E-02

R C CORRECTIONS

-.13390E-04-.23552E-05-.56966E-05 .0000 .0000 .0000*****

DIRECT CELL

11.867930 7.864705 6.638704 90.0000 90.0000 90.0000 619.641700

D C CORRECTIONS

.001885 .000145 .000251 .0000 .0000 .0000 .133301

Cycle 4

2-Theta TOLERANCE = .05000

N	H	K	L	D calc	D obs	Lambda	2-θ calc	2-θ obs	2-θ DIFF	WT
1	1	0	0	11.86793	11.89005	1.540590	7.44287	7.42900	.01387	1.00
2	2	0	0	5.93396	5.93648	1.540590	14.91737	14.91100	.00636	1.00
3	1	0	1	5.79384	5.79545	1.540590	15.28028	15.27600	.00428	1.00
4	0	1	1	5.07300	5.07225	1.540590	17.46741	17.47000	-.00259	1.00
5	2	1	0	4.73691	4.73904	1.540590	18.71750	18.70900	.00850	1.00
6	1	1	1	4.66470	4.66589	1.540590	19.00989	19.00500	.00489	1.00
7	2	0	1	4.42420	4.42435	1.540590	20.05368	20.05300	.00068	1.00
8	0	2	0	3.93235	3.93442	1.540590	22.59304	22.58100	.01204	1.00
9	3	1	0	3.53408	3.53280	1.540590	25.17874	25.18800	-.00926	1.00
10	2	2	0	3.27793	3.27835	1.540590	27.18262	27.17900	.00362	1.00

11 1 2 1 3.25371 3.25334 1.540590 27.38883 27.39200 -.00317 1.00
 12 3 1 1 3.11958 3.11819 1.540590 28.59095 28.60400 -.01305 1.00
 13 4 1 0 2.77601 2.77518 1.540590 32.22005 32.23000 -.00995 1.00
 14 2 3 0 2.39798 2.39775 1.540590 37.47432 37.47800 -.00368 1.00
 15 1 3 1 2.38845 2.38786 1.540590 37.62943 37.63900 -.00957 1.00
 16 4 2 1 2.23074 2.23161 1.540590 40.40136 40.38500 .01636 1.00
 LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .01636 for OBS 16
 STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .00981 with DEGREES of FREEDOM 13

A B C Alpha Beta Gamma VOLUME
 RECIPROCAL CELL
 .84261E-01 .12715E+00 .15063E+00 90.0000 90.0000 90.0000.161384E-02
 R C STNDRD ERRS
 .17127E-04 .22717E-04 .69807E-04 .0000 .0000 .0000
 R C CORRECTIONS
 -.17033E-08-.39899E-08-.72564E-09 .0000 .0000 .0000.000000E+00
 DIRECT CELL
 11.867930 7.864705 6.638704 90.0000 90.0000 90.0000 619.641700
 D C STNDRD ERRS
 .002412 .001405 .003077 .0000 .0000 .0000 .260991
 D C CORRECTIONS
 .000000 .000000 .000000 .0000 .0000 .0000 .000000

DIRECT CELL VARIANCE-COVARIANCE MATRIX ROW
 .581946E-05-.931822E-06-.176932E-05 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 1
 -.931822E-06 .197446E-05-.119343E-05 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 2
 -.176932E-05-.119343E-05 .946514E-05 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 3
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 4
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 5
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 6

DIRECT CELL CORRELATION MATRIX ROW
 1.000000 -.274895 -.238397 .000000 .000000 .000000 1
 -.274895 1.000000 -.276063 .000000 .000000 .000000 2
 -.238397 -.276063 1.000000 .000000 .000000 .000000 3
 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 4
 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 5
 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 6

<AUTHOR> <PROGRAM> OBS CALC DIFF FINL
 N D calc D obs INT H K L H K L 2Theta 2Theta 2Theta WT
 1 11.8679 11.8900 0 1 0 0C 1 0 0 7.429 7.443 .014 1.0
 2 6.5559 1 1 0 13.495
 3 5.9340 5.9365 0 2 0 0C 2 0 0 14.911 14.917 .006 1.0
 4 5.7938 5.7954 0 1 0 1C 1 0 1 15.276 15.280 .004 1.0
 5 5.0730 5.0722 0 0 1 1C 0 1 1 17.470 17.467 -.003 1.0
 6 4.7369 4.7390 0 2 1 0C 2 1 0 18.709 18.717 .008 1.0
 7 4.6647 4.6659 0 1 1 1C 1 1 1 19.005 19.010 .005 1.0
 8 4.4242 4.4243 0 2 0 1C 2 0 1 20.053 20.054 .001 1.0
 9 3.9560 3 0 0 22.456

10	3.9324	3.9344	0	0	2	0C	0	2	0	22.581	22.593	.012	1.0	
	11	3.8560						2	1	1		23.047		
	12	3.7328						1	2	0		23.818		
13	3.5341	3.5328	0	3	1	0C	3	1	0	25.188	25.179	-.009	1.0	
	14	3.3984						3	0	1		26.202		
	15	3.3194						0	0	2		26.837		
16	3.2779	3.2784	0	2	2	0C	2	2	0	27.179	27.183	.004	1.0	
17	3.2537	3.2533	0	1	2	1C	1	2	1	27.392	27.389	-.003	1.0	
	18	3.1967						1	0	2		27.887		
19	3.1196	3.1182	0	3	1	1C	3	1	1	28.604	28.591	-.013	1.0	
	20	2.9670						4	0	0		30.095		
21	2.9614	2.9564	0	1	1	2C	1	1	2	R	30.206	30.153	-.053	1.0
	22	2.9392						2	2	1		30.387		
	23	2.8969						2	0	2		30.841		
	24	2.7889						3	2	0		32.067		
25	2.7760	2.7752	0	4	1	0C	4	1	0	32.230	32.220	-.010	1.0	
	26	2.7184						2	1	2		32.922		
	27	2.7088						4	0	1		33.043		
	28	2.5712						3	2	1		34.865		
	29	2.5611						4	1	1		35.007		
30	2.5599	2.5561	0	1	3	0C	1	3	0	R	35.078	35.025	-.053	1.0
	31	2.5428						3	0	2		35.267		
32	2.5365	2.5311	0	0	2	2C	0	2	2	R	35.436	35.358	-.078	1.0
	33	2.4805						1	2	2		36.184		
	34	2.4383						0	3	1		36.832		
	35	2.4195						3	1	2		37.129		
36	2.3980	2.3977	0	2	3	0C	2	3	0	37.478	37.474	-.004	1.0	
37	2.3884	2.3879	0	1	3	1C	1	3	1	37.639	37.629	-.010	1.0	
	38	2.3736						5	0	0		37.874		
	39	2.3685						4	2	0		37.959		
	40	2.3324						2	2	2		38.570		
	41	2.2724						5	1	0		39.630		
	42	2.2554						2	3	1		39.942		
	43	2.2350						5	0	1		40.321		
44	2.2307	2.2316	0	4	2	1C	4	2	1	40.385	40.401	.016	1.0	
	45	2.2121						4	0	2		40.757		
	46	2.1853						3	3	0		41.280		
	47	2.1754						1	0	3		41.476		
	48	2.1499						5	1	1		41.991		
	49	2.1353						3	2	2		42.292		
	50	2.1302						0	1	3		42.398		
51	2.1295	2.1269	0	4	1	2C	4	1	2	R	42.467	42.413	-.054	1.0
	52	2.0967						1	1	3		43.109		
53	2.0757	2.0751	0	3	3	1C	3	3	1	M	43.581	43.567	-.014	1.0
	54	2.0734						2	0	3		43.618		

Summary of INDEXED REFLECTIONS EXCEEDING TOLERANCE = .05 and UNINDEXED LINES

d	CALC	d	OBS	INT	H	K	L	2-ThOBS	2-ThCLC	DIFF	WT
2.9614	2.9564	0	1	1	2C	30.206	30.153	-.053	1.00		

2.5599 2.5561 0 1 3 0C 35.078 35.025 -.053 1.00
2.5365 2.5311 0 0 2 2C 35.436 35.358 -.078 1.00
2.1295 2.1269 0 4 1 2C 42.467 42.413 -.054 1.00

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:

ESTIMATED RESOLUTION = .075 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 54

THEORETICAL RESOLVABLE = 50

UNIQUE OBSERVED LINES = 21

TOTAL LINES INPUT= 21

NUMBER INDEXED= 21

NUMBER UNINDEXED= 0

NUMBER FLAGGED = 0

***** FOR INDEXED LINES *****

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = -.011

with DIFF > +0.05(2-Theta) = 0

with DIFF < -0.05(2-Theta) = 4

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = 1.76

** WARNING ==>

SYSTEMATIC ERRORS INDICATED at the 95% SIGNIFICANCE LEVEL ****

M(20) = **15.6** (DLIMIT = 2.1221, # POSSIBLE = 51)

X(20) = 0

F(21) = **21.9** (DELTA 2-Theta = .0178, # POSSIBLE = 54)

Tableau III : fichier.dat pour le composé $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

		5.00	0.02	120.00			
213	283	275	291	235	236	275	249
251	264	232	228	242	238	264	198
215	241	250	244	217	239	255	218
249	205	200	227	214	216	232	217
251	201	262	222	224	240	203	199
204	185	191	190	220	215	211	228
193	174	238	202	232	210	213	192
201	216	208	189	234	191	183	192
221	208	197	209	160	177	192	177
176	187	194	190	184	187	182	179
178	189	204	207	189	186	162	165
157	183	185	192	178	171	196	203
181	186	183	146	211	172	193	159
173	221	163	181	186	169	186	180
164	189	193	183	190	187	193	234
259	251	281	239	210	199	183	159
173	161	165	174	165	170	167	156
145	168	158	136	141	172	166	157
155	158	150	169	169	167	154	144
150	177	136	156	159	130	147	141
137	146	151	142	161	156	130	138
146	143	138	137	139	128	159	148
157	177	151	167	170	123	142	139
160	140	160	152	140	152	131	138
140	151	168	115	148	137	153	143
132	147	135	122	144	131	153	158
133	151	145	138	145	153	159	140
142	141	137	149	146	116	148	145
146	155	139	135	135	141	125	141
120	121	125	149	116	153	139	171
141	128	139	125	151	140	135	129
120	139	112	117	121	133	116	135
136	134	124	148	151	132	135	128
139	119	101	134	139	114	118	141
125	108	116	143	127	127	152	121
114	134	123	143	122	122	136	122
120	99	112	109	132	130	121	119
134	125	146	115	130	112	142	142
123	142	113	127	118	123	161	121
123	123	126	113	141	106	130	137
135	118	116	126	126	109	124	102
124	117	103	106	115	108	142	108
89	118	92	125	118	137	123	133
133	110	128	132	110	121	127	110
126	95	97	123	121	99	107	118
127	92	106	108	113	110	107	113
130	111	102	119	105	117	92	107
125	118	136	99	119	124	106	111
124	115	116	104	96	124	125	107
129	112	105	93	109	115	107	114
105	115	105	112	95	149	129	118
107	103	109	115	97	106	111	126
130	133	113	101	120	119	115	109
110	115	114	105	105	130	129	117
107	134	117	102	155	150	144	164
182	190	206	206	166	168	166	135
151	152	122	135	137	144	106	130
140	129	114	114	123	111	111	122
123	125	108	114	134	124	128	132
139	132	102	137	153	126	132	141
136	117	135	130	169	126	155	183

		204	237	283	381	562	817	1137	1188
		1321	1138	882	552	371	295	243	248
		254	293	374	509	739	958	1346	1791
		2059	2343	2391	2241	2057	1728	1314	894
605	372	273	229	192	180	173	153		
		153	146	124	153	132	115	133	127
		117	118	121	125	115	116	119	149
		136	118	108	97	127	112	114	116
		111	136	134	98	125	102	105	128
		101	96	112	116	107	121	115	95
		109	101	97	119	114	123	102	128
		124	118	117	118	109	120	124	123
		127	92	140	108	119	117	147	136
		108	122	140	129	128	131	131	139
		150	139	139	134	140	152	139	172
		174	189	272	339	313	251	222	248
		279	354	431	622	936	1408	2168	2718
		2870	2117	1468	870	560	436	419	392
		357	326	349	368	371	421	444	550
		588	764	819	808	815	663	518	453
		377	313	294	257	191	211	209	183
		191	188	165	157	152	162	168	158
		140	155	147	157	165	143	187	162
		202	211	259	304	345	396	410	476
		663	1020	1576	2398	3411	4098	4043	3409
		2343	1476	934	618	478	363	374	405
		506	680	798	911	1023	1032	924	749
		588	424	346	236	172	153	149	153
		112	147	111	143	125	106	108	122
		113	98	107	115	124	121	133	124
		113	128	123	121	103	117	95	132
		114	127	126	140	138	171	169	200
		209	271	290	351	354	347	373	371
		306	382	318	331	363	316	357	319
		250	197	171	170	141	114	112	119
		120	103	87	114	107	99	106	105
		103	116	119	126	116	119	110	88
		95	90	115	102	106	85	95	91
		86	95	99	91	84	92	89	89
		89	110	92	89	76	92	79	89
		99	92	85	73	87	85	101	76
		94	78	83	88	88	74	93	103
		87	90	74	90	80	70	88	73
		107	72	88	85	74	84	79	86
		83	72	73	85	72	99	84	92
		100	122	108	102	99	82	94	99
		84	96	93	101	95	111	122	121
		112	125	105	114	109	88	126	127
		148	200	275	515	883	1458	2234	2562
		2153	1607	953	571	337	209	156	119
		125	133	106	115	128	134	127	153
		169	195	202	240	230	214	251	261
		226	238	273	236	202	206	163	135
		116	113	104	113	110	111	88	73
		78	71	75	89	77	79	87	76
		73	95	97	89	87	71	71	87
		93	108	97	115	108	113	114	94
		96	85	84	81	90	88	93	90
		68	77	86	78	83	84	80	71
		65	100	87	85	82	78	85	76
		71	78	81	78	87	71	70	76
		86	84	78	76	86	77	75	85
		75	86	79	66	81	82	81	68
		86	88	82	81	79	71	89	74
		87	72	86	92	91	119	96	125
		150	155	161	138	144	111	102	91
		93	106	96	110	94	91	94	111
		100	107	121	122	112	118	160	149
		148	148	174	150	179	184	171	141
		138	138	126	131	136	133	104	134
		153	153	158	154	151	174	160	203
		187	179	193	182	196	194	186	197
		184	189	173	186	140	124	119	111
		100	124	120	128	131	177	154	179
		162	149	139	139	126	116	116	130
		109	115	122	179	173	203	210	180
		157	135	132	154	133	135	189	230

		284	321	466	636	751	852	795	651			
		561	466	482	700	921	1177	1503	1698			
		1627	1509	1248	934	678	453	327	240			
192	174	163	119	153	118	115	111116		96	124	139	
				162	183	224	213					
		212	188	172	190	167	178	167	174			
		162	130	121	120	123	131	105	132			
		132	131	136	170	160	162	205	232			
		239	295	364	403	504	587	723	821			
		956	1055	1114	1095	1150	1115	1203	1216			
		1031	934	805	620	496	456	339	270			
		243	236	191	177	154	159	158	123			
		134	125	141	127	135	128	115	118			
		120	118	135	127	123	105	140	113			
		123	123	129	158	151	176	170	175			
		180	162	156	151	120	129	136	110			
		129	128	129	126	123	125	129	147			
		143	138	116	152	115	137	173	171			
		171	205	254	329	503	750	1050	1386			
		1619	1640	1743	1772	1871	1873	1884	1802			
		1481	1239	957	706	603	535	459	461			
		465	425	371	342	264	260	203	180			
		170	153	140	167	160	178	181	184			
		196	181	174	175	153	151	181	151			
		205	173	160	207	207	187	168	151			
		195	152	130	164	160	163	163	171			
		179	190	181	217	233	222	227	226			
		215	216	215	170	188	165	139	164			
		161	156	160	155	156	154	161	169			
		167	146	168	200	179	168	151	179			
		152	160	168	168	220	192	228	246			
		327	399	474	515	594	800	1179	1553			
		2013	2299	2333	2059	1585	1147	837	625			
		425	372	294	248	192	229	192	170			
		153	159	162	144	159	149	153	163			
		171	152	182	209	220	241	293	303			
		316	273	306	299	310	296	298	279			
		276	268	266	279	301	277	274	263			
		238	227	202	173	151	150	117	126			
		116	109	111	102	102	106	88	93			
		100	98	107	111	87	93	96	83			
		98	70	80	94	101	86	85	92			
		76	95	100	103	80	79	86	85			
		63	84	94	92	84	90	91	103			
		68	82	80	91	87	84	95	74			
		93	72	82	94	82	89	68	88			
		85	88	80	101	90	68	108	96			
		100	77	101	109	109	117	128	137			
		123	177	152	170	189	215	229	256			
		285	340	353	427	547	580	587	639			
		645	622	620	589	529	480	454	418			
		399	386	353	406	409	449	529	533			
		615	630	598	575	580	514	487	375			
		368	307	291	205	170	177	143	143			
		130	112	124	115	105	86	95	96			
		83	95	118	97	99	93	106	117			
		112	129	117	163	190	236	234	238			
		233	209	195	228	194	195	159	149			
		142	137	105	102	104	108	110	110			
		101	101	112	108	103	114	107	99			
		116	113	147	167	184	230	287	332			
		379	359	333	272	228	197	208	210			
		216	200	198	172	159	148	143	118			
		126	108	115	119	154	131	144	143			
		198	229	278	373	477	669	835	951			
		1012	987	913	765	857	861	916	970			
		941	854	784	656	464	356	240	208			
		200	187	155	169	134	160	138	163			
		145	153	141	155	137	131	129	115			
		130	103	105	104	87	100	101	102			
		100	95	98	113	111	111	92	119			
		118	117	142	139	135	129	132	142			
		137	140	146	123	136	119	122	113			
		110	102	93	103	84	74	88	94			
		93	71	92	109	103	87	90	75			
		94	83	95	108	85	89	83	75			

86	114	71	95	85	83	99	78
82	96	82	97	107	100	90	96
111	119	128	125	125	121	109	126
116	141	138	117	161	188	198	225
299	302	320	303	316	321	329	300
307	242	216	209	231	251	261	311
351	349	358	434	462	478	500	511
524	557	529	536	531	489	508	447
465	412	336	268	267	214	174	169
153	159	132	132	122	133	142	103
118	112	132	103	107	140	107	119
139	127	115	118	107	121	104	100
97	111	126	124	140	133	160	152
159	142	131	145	149	201	175	177
213	192	159	170	193	205	197	224
183	200	168	168	163	153	150	182
165	179	207	220	209	264	256	273
296	306	348	382	363	447	513	594
665	720	773	803	764	776	697	716
681	699	747	738	788	928	1144	1236
1476	1492	1535	1245	962	786	611	481
424	326	283	202	231	193	160	176
160	141	142	131	111	132	129	139
119	127	119	129	110	128	118	128
149	173	153	148	139	150	137	126
167	145	160	156	195	201	190	232
292	316	402	509	550	656	721	837
822	812	842	773	717	606	557	517
414	374	385	357	331	325	291	291
276	194	198	175	169	165	170	161
154	146	143	142	138	139	151	128
145	126	148	117	133	115	122	102
123	103	108	129	137	131	149	162
195	184	254	340	389	525	586	690
729	716	718	655	597	506	474	337
296	264	253	200	154	168	168	181
169	194	188	218	259	253	306	316
328	307	281	298	323	317	298	343
334	351	386	332	368	339	327	281
271	227	223	229	207	187	184	185
176	150	167	163	196	187	230	273
315	358	381	412	431	404	337	293
274	252	242	265	298	331	389	507
558	610	641	602	595	514	431	337
296	252	230	179	175	146	143	130
113	143	131	152	184	180	159	195
236	260	256	285	283	302	297	344
306	308	331	327	312	291	261	255
218	185	195	164	178	161	139	154
144	140	142	128	156	140	133	147
177	170	160	174	175	200	198	167
150	143	139	133	129	110	88	113
106	149	114	109	116	110	131	143
145	172	162	176	152	168	170	174
181	174	142	137	139	109	126	115
109	126	127	109	119	123	156	149
184	178	199	230	209	259	227	286
255	245	239	225	219	193	203	162
211	185	186	208	215	225	239	238
277	307	351	367	406	400	414	440
534	499	542	499	462	398	344	285
206	200	170	152	155	136	137	136
146	127	146	134	146	159	154	187
201	159	164	187	185	158	180	188
226	236	248	301	320	381	346	366
360	349	327	345	286	327	306	305
268	286	263	276	267	244	236	185
201	159	155	119	119	105	101	119
100	117	91	95	113	98	110	103
99	93	95	87	91	107	94	93
88	101	102	97	101	94	125	96
116	105	134	129	121	146	164	171
175	186	204	207	188	180	167	134
123	121	119	100	96	121	110	89
106	96	118	103	123	136	154	155
148	158	158	191	164	156	148	146
165	164	146	172	156	175	179	199

180	193	234	287	331	374	446	454
481	466	480	419	386	380	298	293
231	216	216	200	142	167	154	166
109	114	121	115	93	107	109	110
113	96	93	110	84	108	100	96
86	85	122	110	92	122	120	131
130	149	138	138	162	172	166	184
156	149	163	172	182	168	170	161
152	173	169	170	169	159	192	174
172	187	142	213	186	169	166	133
161	136	139	132	127	123	106	126
110	84	96	100	89	108	125	91
103	119	90	94	92	98	101	103
124	130	118	115	126	131	144	149
169	161	189	158	181	206	188	178
189	169	184	185	158	163	185	196
197	213	222	217	282	291	313	298
292	325	261	223	205	186	161	159
140	113	116	99	103	105	97	97
103	109	112	125	123	141	151	151
160	204	167	158	178	150	149	158
131	115	104	97	107	103	96	85
97	99	96	108	82	79	79	95
75	74	109	103	110	138	162	183
193	205	191	155	162	157	161	137
123	122	121	100	104	98	133	106
128	113	115	129	135	144	140	151
167	162	145	151	169	155	159	179
205	190	158	188	160	164	151	120
130	96	90	88	107	100	121	92
120	97	108	133	123	144	116	151
146	144	144	168	166	173	203	202
186	194	193	200	185	209	195	175
178	192	195	172	182	190	183	163
160	182	167	187	178	179	197	198
215	206	238	212	250	237	209	208
215	178	179	183	171	178	151	131
150	106	140	126	116	113	114	117
112	108	125	113	116	131	146	131
149	138	157	161	177	157	196	168
175	164	180	147	183	136	153	142
135	121	114	104	98	117	98	95
102	89	106	107	92	106	83	105
113	101	111	92	102	100	89	85
91	103	93	106	101	102	107	96
145	118	133	149	132	140	140	154
130	133	132	140	139	129	122	145
155	151	190	196	202	227	241	268
278	292	311	300	320	293	300	311
312	294	291	313	312	286	282	299
273	235	264	231	246	184	175	190
160	155	144	139	105	144	105	110
89	108	119	104	83	136	120	117
108	99	112	125	119	129	129	150
153	146	154	157	144	147	144	151
147	169	170	162	238	196	203	189
211	219	238	229	268	261	236	226
220	197	209	230	168	216	180	194
228	249	249	244	250	244	230	225
255	255	251	231	246	240	232	228
231	239	214	211	208	170	165	177
181	142	152	127	150	103	99	95
89	116	106	92	106	79	84	93
100	85	94	94	87	88	94	92
81	94	84	96	100	100	98	101
86	103	89	86	108	96	93	97
102	103	108	92	103	120	105	135
132	142	148	155	159	153	155	165
186	147	170	162	174	193	191	204
198	210	258	239	242	243	211	191
254	218	227	233	255	247	276	256
287	296	241	260	252	223	201	225
185	188	166	125	149	141	136	121
122	116	133	109	136	120	116	112
131	121	133	110	143	130	114	109
120	117	116	114	139	111	137	124
152	168	146	161	188	193	197	201

185	193	190	180	171	198	169	160
149	161	158	154	134	130	151	127
141	133	141	127	138	130	134	132
140	117	136	124	132	176	152	154
146	133	157	139	130	147	149	168
142	119	123	121	109	113	98	100
115	100	103	103	96	98	103	86
90	102	104	122	134	119	139	140
165	197	203	216	231	266	312	320
294	325	303	321	327	285	288	269
257	241	213	209	218	212	200	188
191	188	154	156	171	170	178	174
145	191	163	162	162	164	142	144
144	112	148	142	147	128	144	150
153	168	184	169	202	180	183	168
171	167	131	124	112	118	103	88
106	87	100	95	120	87	90	88
91	97	94	112	98	98	98	102
103	113	96	100	112	109	128	141
116	130	121	123	157	148	150	182
202	208	227	221	241	221	200	204
203	231	232	224	242	265	245	267
238	216	218	173	169	161	150	174
152	137	149	125	129	116	128	127
136	136	151	149	124	122	109	155
123	129	119	124	102	101	136	119
120	107	122	106	125	118	114	126
124	114	131	109	126	127	105	77
118	85	111	101	96	78	86	95
91	96	107	114	128	126	118	119
143	145	130	131	131	111	142	133
133	123	144	127	120	144	120	155
136	133	143	127	122	121	104	90
96	96	106	98	95	87	89	99
93	85	94	93	99	62	94	89
74	85	105	98	85	85	104	99
80	85	86	82	109	102	99	96
79	80	77	104	96	100	100	95
114	86	106	86	104	100	96	80
79	100	98	82	104	103	100	93
105	94	99	94	105	92	82	85
91	99	84	100	87	78	99	104
96	87	81	99	79	86	105	87
104	95	93	90	80	96	80	82
90	94	71	77	87	105	70	85
103	104	86	81	83	93	105	91
105	106	99	117	104	113	101	135
125	133	145	158	143	169	156	167
154	163	153	178	172	150	160	161
150	127	157	162	166	168	152	170
194	159	204	205	213	220	271	236
231	191	167	167	162	163	141	127
140	115	134	123	130	141	163	129
146	147	125	112	127	142	152	145
107	117	120	115	122	115	121	110
128	117	85	116	115	124	109	96
106	98	103	95	78	93	92	95
88	102	83	113	79	111	107	116
114	107	129	137	125	139	140	164
159	150	149	150	149	165	144	147
165	123	162	155	147	161	162	142
162	173	150	161	154	168	156	155
159	174	171	207	187	199	213	238
211	241	219	242	220	233	214	242
240	239	240	227	217	197	188	172
162	171	148	155	135	149	161	151
144	153	141	127	140	139	136	132
130	121	133	134	128	138	120	132
141	140	127	128	150	145	173	177
172	158	154	151	180	159	154	139
157	126	143	142	149	147	149	143
148	144	142	158	156	165	172	154
150	160	135	157	154	154	141	146
155	147	132	134	130	146	143	105
126	145	128	145	138	151	176	159
160	141	152	148	148	145	159	160

170	188	187	177	182	190	167	151
157	144	158	165	175	112	131	136
109	127	125	154	125	129	125	111
104	116	128	128	118	137	111	133
127	124	122	129	122	122	110	106
128	95	108	123	107	135	117	123
131	134	116	109	122	121	110	115
130	103	99	96	85	92	113	96
88	91	91	97	81	90	91	109
103	93	113	92	112	102	101	109
123	104	115	104	99	115	99	108
125	112	101	122	86	114	118	130
88	115	99	120	106	122	126	113
117	150	128	128	137	145	158	132
128	137	141	133	117	147	151	142
147	158	139	148	116	129	113	127
130	139	144	141	136	128	143	129
127	125	138	142	142	124	133	116
145	140	133	128	141	136	147	134
135	143	133	133	145	142	151	154
131	135	110	132	123	117	122	113
108	113	110	132	121	141	103	122
113	123	118	130	123	120	105	112
115	100	98	105	118	97	112	124
110	88	99	99	104	91	98	86
84	77	85	97	76	90	94	78
103	89	93	77	100	83	105	94
104	88	93	77	89	97	84	82
96	79	81	77	94	86	89	77
81	98	86	99	97	83	80	74
76	79	97	95	97	77	99	71
102	85	96	77	100	111	87	92
95	109	89	97	98	100	94	114
105	106	101	132	113	111	110	88
99	138	118	138	120	141	119	121
135	145	124	153	129	144	133	141
137	156	129	130	130	147	146	134
142	160	171	163	178	142	154	187
154	170	159	167	149	147	165	162
156	136	170	143	136	131	154	133
119	146	126	132	133	118	158	127
153	140	120	140	152	158	173	176
171	170	172	168	137	159	143	145
138	144	155	140	163	133	131	132
109	116	107	112	120	110	137	126
110	97	107	101	113	128	92	92
111	113	99	110	108	106	96	102
101	100	107	99	110	86	91	97
90	97	108	96	94	89	99	98
84	101	95	99	95	96	105	85
95	102	88	92	95	102	100	92
91	100	110	96	90	75	91	97
96	79	75	96	80	96	83	105
90	87	96	75	92	85	102	91
90	82	87	76	78	77	70	101
110	88	94	96	83	79	94	86
92	112	91	105	99	87	87	98
81	101	99	101	93	127	94	113
126	113	107	106	101	130	107	103
118	115	127	102	110	113	116	114
106	113	126	108	120	125	106	123
127	119	124	131	119	164	126	126
148	158	137	134	130	117	105	113
105	110	130	96	101	119	115	113
101	99	120	98	101	91	89	102
90	98	94	100	98	108	87	88
94	82	94	114	99	101	101	115
110	100	117	88	99	114	105	123
116	104	99	108	103	125	133	107
129	110	132	123	97	119	120	114
107	112	112	99	117	97	117	106
95	125	108	107	108	103	111	105
106	99	108	105	88	117	94	96
114	108	130	117	116	118	130	117
108	124	117	102	119	153	121	119
130	133	139	150	151	139	149	155
132	150	146	137	142	158	148	132

150	148	150	134	154	166	150	132
124	145	139	138	141	123	115	133
102	109	111	100	125	130	104	96
115	92	95	105	103	96	96	78
86	106	101	106	100	89	78	81
98	108	101	98	89	84	104	109
102	112	120	122	108	142	141	104
150	128	107	142	159	136	109	133
140	144	156	168	161	143	128	119
141	115	129	137	131	126	135	141
131	113	132	125	132	125	120	125
148	129	148	109	104	130	130	127
146	123	116	119	118	112	116	118
113	135	132	118	116	124	107	112
120	104	122	105	96	120	126	116
103	121	118	126	129	138	114	132
114	126	150	144	125	129	141	138
142	143	124	165	121	143	149	150
133	129	128	145	110	132	143	116
113	124	129	132	152	149	124	117
126	134	155	116	124	126	105	133
119	109	136	154	123	117	110	100
91	120	101	98	112	97	108	103
106	103	113	94	99	105	110	102
106	116	102	100	105	96	123	114
119	126	104	144	140	132	151	133
129	135	138	121	141	122	116	112
144	140	116	120	143	146	119	125
152	129	118	128	116	119	124	135
148	134	129	128	123	120	131	138
115	129	120	147	118	146	140	125
133	158	155	115	128	158	125	131
106	120	139	123	96	105	105	130
140	119	116	123	129	141	133	131
142	130	126	153	130	140	158	132
126	126	144	139	147	125	131	110
135	136	117	140	140	121	109	100
135	141	132	122	143	108	106	112
123	132	124	128	128	111	107	129
103	129	92	110	109	109	127	91
95	98	112	88	96	108	112	94
101	110	101	120	102	106	112	119
108	105	92	95	101	96	111	124
99	119	123	100	117	131	120	112
100	139	100	118	110	98	103	122
105	123	118	115	123	113	106	119
113	120	111	125	110	107	117	103
101	111	106	104	103	97	103	98
109	88	121	107	108	116	100	91
103	87	102	92	72	72	116	85
79	82	78	103	96	73	99	91
112	97	91	97	104	96	97	98
103	105	92	87	106	108	127	103
113	108	108	127	103	107	104	124
122	107	117	117	129	110	108	126
115	115	123	130	110	107	118	96
130	124	131	121	102	106	106	117
115	125	133	110	110	106	114	122
127	102	109	111	127	119	133	113
124	99	119	106	96	103	105	109
114	121	94	87	90	99	88	107
80	108	94	96	89	78	111	110
78	93	82	82	80	96	98	100
100	96	98	101	99	85	87	96
91	88	110	114	92	97	95	116
112	96	99	111	125	103	125	109
124	103	106	119	100	108	120	112
85	103	106	86	86	101	104	108
101	86	100	97	95	113	89	103
101	101	126	91	85	101	105	98
102	96	98	105	106	107	107	101
91	113	101	108	112	106	93	102
113	103	85	82	107	105	122	122
84	97	113	121	124	129	124	107
132	98	129	114	118	129	111	95
131	113	120	142	128	105	149	128
134	149	118	125	138	116	130	153

122	134	120	118	121	110	101	109
101	108	132	113	112	99	127	104
116	101	122	98	101	112	116	95
92	103	117	101	100	107	102	104
113	100	103	102	108	112	102	104
80	100	104	82	98	90	83	95
89	98	104	120	95	122	97	114
82	86	91	93	91	94	77	83
108	93	104	104	84	81	97	75
90	102	93	112	90	87	97	118
100	118	97	118	103	116	110	102
92	105	126	101	110	101	96	111
106	93	123	107	105	98	111	98
95	87	101	104	94	112	95	110
96	112	89	107	108	104	93	92
110	99	126	97	101	123	126	120
107	110	114	110	117	107	112	125
113	103	99	91	106	115	96	95
112	103	118	101	104	92	98	97
106	100	107	103	101	92	89	79
82	95	100	97	90	88	80	92
109	92	100	96	96	84	110	106
97	93	95	86	79	85	94	82
86	87	86	96	84	87	88	82
79	104	97	98	90	79	93	85
99	96	102	99	120	96	110	115
115	104	106	124	102	106	124	96
126	103	107	112	95	104	97	119
130	132	121	126	125	122	120	123
108	137	98	130	146	126	124	126
93	127	106	117	118	102	93	104
114	104	116	125	133	104	89	96
109	117	100	104	118	112	110	108
119	103	101	107	108	89	112	117
106	104	114	108	99	90	99	100
95	108	111	121	111	97	103	116
106	104	127	109	88	110	95	117
85	119	99	89	123	110	104	115
99	99	128	103	106	93	105	106
106	101	112	119	114	99	113	120
89	122	89	96	108	106	119	120
85	96	90	92	88	99	92	83
78	90	83	99	70	73	88	93
90	76	81	75	97	100	93	85
93	97	90	74	83	102	105	86
75	101	108	94	95	102	82	89
101	83	95	107	75	107	117	87
82	89	101	80	78	88	103	77
93	97	89	97	86	85	93	97
108	97	94	101	105	96	92	93
82	106	101	93	110	101	95	95
101	104	110	97	87	112	110	108
103	102	87	96	105	101	105	103
96	91	91	89	86	104	87	105
89	77	102	83	97	74	110	89
104	82	105	93	102	92	109	100
88	82	98	97	105	100	80	94
96	111	98	94	104	96	94	106
88	110	107	107	87	100	108	101
106	103	104	103	110	91	104	109
94	104	129	87	95	106	100	94
99	108	108	101	95	117	95	88
109	80	106	113	116	106	86	113
95	111	97	104	110	115	95	106
92	98	99	111	100	105	107	122
104	112	97	92	86	112	98	103
99	122	111	115	106	96	83	120
117	121	115	95	109	117	122	101
131	95	114	119	91	111	92	91
99	105	101	123	105	107	108	117
114	131	114	128	96	127	101	122
124	128	119	107	113	117	109	125
120	114	127	115	84	97	119	100
108	100	114	107	118	106	129	111
116	112	124	104	129	112	135	112
110	111	126	135	113	133	101	119

120	116	104	113	103	121	135	122
120	138	117	89	107	117	146	131
112	123	107	117	106	127	120	97
118	115	94	106	115	103	106	97
122	101	101	105	107	114	95	99
108	123	109	119	92	94	103	106
114	111	121	123	99	88	123	127
120	126	108	114	109	131	121	120
114	121	129	124	119	139	146	118
122	126	131	134	121	117	133	112
149	129	107	117	129	103	131	107
143	112	110	106	127	110	98	118
85	138	93	100	116	106	135	123
117	100	88	112	114	99	106	101
90	98	127	123	111	88	97	79
103	101	114	96	103	104	114	114
106	88	117	108	111	98	110	105
98	98	97	108	90	99	88	109
103	98	103	108	108	117	122	108
109	98	114	131	120	126	108	102
107	125	100	106	92	127	105	113
109	148	92	111	109	91	90	113
105	96	97	101	80	91	94	100
95	97	102	97	103	101	98	116
104	114	107	116	69	91	100	123
118	109	116	98	107	112	117	107
103	102	110	97	106	115	125	106
116	106	101	107	107	121	110	126
111	110	113	111	124	109	109	104
134	118	112	122	133	119	129	113
110	134	96	122	127	138	119	112
104	113	111	114	110	120	109	116
118	115	109	121	135	116	101	119
121	120	113	106	119	126	115	109
108	103	106	117	101	127	109	104
124	102	108	103	114	117	102	116
102	104	100	112	125	114	128	112
127	122	128	119	133	115	130	131
125	117	120	125	133	119	124	123
116	142	129	129	118	128	129	118
140	114	119	96	120	107	109	114
100	104	119	114	117	101	96	120
118	116	101	112	110	96	113	115
124	87	128	102	116	118	98	104

90 118 116 111 113 97 124

Tableau IV : Fichier.pcr pour le composé $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

```

COMM Dicvol solution: 1 (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 7.921
! Files => DAT-file: Lapb1, PCR-file: lapb
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  2  0  1  1  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  0  3  0  1  1 -2  2  0  0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.540598 1.540598 1.0000 40.000 6.0000 0.0000 0.0000 30.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  5  0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 5.0000 0.020000 120.0000 0.000 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  17.18 17.31
  17.60 18.15
!
!
  49 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.03450 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  88.426 -27.971 24.998 -29.138 11.495 0.0000
  61.000 71.000 81.000 91.000 101.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.22
!-----
phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  13  7  0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 0.000 0 5 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref
  0  3  0  0  0  0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
  3.5000 3.5000
!
P n m m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Poi /Codes
Pb Pb 0.32125 0.75000 1.25000 0.10936 0.25000 0 0 0 0
  151.00 0.00 0.00 440.25 0.00
La La 0.83188 0.75000 0.94706 6.14102 0.50000 0 0 0 0

```

		161.00	0.00	171.00	450.25	0.00					
C1	C	1.34775	0.42825	0.90804	9.01828	1.00000	0	0	0	0	0
		181.00	191.00	201.00	460.05	0.00					
C2	C	1.24066	0.52575	0.98213	9.01828	1.00000	0	0	0	0	0
		211.00	221.00	231.00	460.05	0.00					
O1	O	0.54831	0.59782	1.11882	9.17294	1.00000	0	0	0	0	0
		241.00	251.00	261.00	470.05	0.00					
O2	O	1.39247	0.57084	0.93226	9.17294	1.00000	0	0	0	0	0
		271.00	281.00	291.00	470.05	0.00					
O3	O	1.16502	0.53467	1.12162	9.17294	1.00000	0	0	0	0	0
		301.00	311.00	321.00	470.05	0.00					
O4	O	1.14151	0.55114	1.04778	9.17294	1.00000	0	0	0	0	0
		331.00	341.00	351.00	470.05	0.00					
Ow1	O	-0.21598	0.75000	1.25000	0.00000	0.25000	0	0	0	0	0
		361.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Ow2	O	0.05165	0.75000	0.75000	0.00000	0.25000	0	0	0	0	0
		371.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Ow3	O	1.03807	0.64044	1.16598	0.00000	1.00000	0	0	0	0	0
		381.00	391.00	401.00	0.00	0.00					
Ow4	O	0.38817	0.75000	0.93764	0.00000	0.50000	0	0	0	0	0
		411.00	0.00	421.00	0.00	0.00					
Ow5	O	0.55911	0.75000	1.25000	0.00000	0.25000	0	0	0	0	0
		431.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1											
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model											
0.147630E-03 0.422324 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0											
11.00000 481.000 0.000 0.000 0.000 0.000											
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model											
1.428712 -0.479867 0.054424 0.003581 0.000000 0.000000 0.000000 0											
131.000 121.000 111.000 491.000 0.000 0.000 0.000											
! a b c alpha beta gamma											
11.847787 7.854832 6.619644 90.000000 90.000000 90.000000											
31.00000 41.00000 51.00000 0.00000 0.00000 0.00000											
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4											
1.052267 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000											
141.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00											
! Soft distance constraints:											
C1	C2	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.55000	0.01000				
C1	O1	-1	2.00000	1.00000	2.00000	1.25000	0.01000				
C1	O2	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.25000	0.01000				
C2	O3	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.25000	0.01000				
C2	O4	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.25000	0.01000				
O1	O2	1	-1.00000	0.00000	0.00000	2.20000	0.01000				
O3	O4	-2	0.00000	0.00000	2.50000	2.20000	0.01000				

Résumé

Le thème principal de ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxalates mixtes de plomb, lanthane et de strontium.

La phase $\text{PbLa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée et sa structure cristalline résolue *ab initio* à partir des données de la diffraction des rayons X par la poudre. L'analyse thermique a été effectuée par l'ATG et la DSC qui a permis de décrire totalement les mécanismes de la décomposition thermique de cet oxalate mixte. La formation simultanée de nombreuses phases intermédiaires contribue à la complexité des mécanismes réactionnels qui dépendent à la fois de la vitesse de chauffage. Les étapes finales de la décomposition thermique du précurseur étudié ont conduit à la formation des oxydes simples PbO et La_2O_3 .

Deux nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb et de strontium de symétrie cubique et hexagonal ont été synthétisées selon un mode opératoire original et déterminées par la diffraction des rayons X sur monocristal.

L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (IR) dans ce présent travail a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements oxalates et des molécules d'eau, et l'analyse par fluorescence X a permis de déterminer la présence du plomb, lanthane et de strontium.

Mots- clés

Oxalate de plomb

Diffraction par les poudres

Indexation

Affinement de Rietveld

Décomposition thermique

Oxyde de plomb et de lanthane

Diffraction par monocristal

Synthesis, characterization and structural study by diffraction of the X-ray of mixed oxalates containing Lead, Lanthanum and Strontium

Abstract

The principal topic of this memory bases on the synthesis and the characterization of mixed new oxalates of lead, lanthanum and strontium.

The phase $\text{PbLa}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ is synthesized and its *ab initio* crystalline structure solved from the data of the powder X-rays diffraction. The thermal analysis is carried out with ATG and DSC and made it possible to completely describe the mechanisms of the thermal decomposition of this mixed oxalate. The simultaneous formation of many intermediate phases contributes to the complexity of the reactional mechanisms which depend on the heating rate. The final stages of the thermal decomposition of the studied precursor led to the formation of simple oxides PbO and La_2O_3 .

Two new varieties of mixed oxalates of lead and strontium of cubic and hexagonal symmetry were synthesized according to an original procedure and were determined by the diffraction of x-rays on monocrystal.

The use of the spectroscopy Infrared (IR) in this present work made it possible in a preliminary stage to confirm the existence of groupings oxalates and water molecules, and analyse by x-ray fluorescence allowed to determine the presence of lead, lanthanum and of strontium.

Key words

Lead oxalate

Powders diffraction

Indexing

Rietveld refinement

Thermal decomposition

Lead and lanthanum oxides

Single-crystal diffraction

تحضير , تحليل و وصف البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية للاوكسالات المختلطة
للرصاص , اللوتانيوم و السترونسيوم

الملخص

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على اصطناع و دراسة اوكسالات جديدة مختلطة
للرصاص , اللوتانيوم و السترونسيوم .

انطلاقاً من معطيات انعراج الأشعة السينية على المساحيق تمت معرفة البنيات البلورية بطريقة
ab initio للطور $PbLa_2(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ التي تم اصطناعها . التحليل الحراري بواسطة
DSC و *ATG* سمح لنا بوصف كلي لآليات التفكك الحراري لهذا الاوكسالات المختلط .
إن التكوين المتزامن لعدة أطوار وسطية تؤدي إلى تعقيد آليات التفاعلات التي تتعلق بسرعة التسخين .
الخطوات النهائية للتفكك الحراري لبريكورسر المدروسة أدت إلى تشكل أكسيدات بسيطة *PbO* و
 La_2O_3 .

نوعين جديدين من اوكسالات المختلطة للرصاص و السترونسيوم اللذان يتبلوران في النظام
المكعبي و السداسي و اللذان تم اصطناعهما وفق طريقة عملية جديدة , عينتا انطلاقاً من معطيات انعراج
الأشعة السينية على البلورات .

استعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء في هذا العمل أجاز لنا بطريقة تمهيدية من التأكد من
وجود الاوكسالات و جزيئات الماء، أما التحليل بواسطة مطيافية انتشار الأشعة السينية أكدت لنا وجود
الرصاص , اللوتانيوم و السترونسيوم .

الكلمات المفتاحية

اوكسالات الرصاص
الانعراج على المساحيق
التأشير
تحسين *Rietveld*
التفكك الحراري
أكسيدات الرصاص و اللوتانيوم
الانعراج على البلورات