

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE Présenté

Par

M^{elle}. *Chahrazed TRIFA*

Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOGRAPHIE

**Synthèse, Caractérisation et Structure par Diffractions des
RX d'Oxalates mixtes de Baryum, Calcium et Strontium**

Soutenue prévue le : / / 2005 : Devant la commission d'examen :

Président : **A. BOUTARFAIA** Professeur Université de Biskra

Rapporteur : **C. BOUDAREN** M. C Université Mentouri de Constantine

Examineurs : **H. MERAZIG** Professeur Université Mentouri de Constantine

M. SEBAIS Professeur Université Mentouri de Constantine

DEDICACE

Ce travail est arrivé à son terme, après un an et demi, sans relâche et avec avidité dans l'espoir de réussir et de réussir un bon travail.

Ce dernier, a été lassant mais bénéfique, et surtout intéressant, il m'a permis d'acquérir à la fois une méthodologie de travail efficace par un esprit de sélection, d'analyse et de synthèse.

En somme, je tiens à remercier en premiers mes parents qui ont voué leur existence pour construire la mienne et qui sans doute, sans leurs précieux conseils, je n'aurais jamais été arrivée au bout de ce travail.

Mes parents, je ne saurai jamais comment vous remercier pour tout ce que vous m'avez sacrifier.

A toi mon père, pour ton courage, ta largesse et ta grandeur de cœur et surtout à la fermeté qui ont fait de toi chaque jour l'homme exemplaire.....je suis fière de vous.

A toi ma mère, ta bonté, ta générosité et ta lucidité quand il s'agit de moments de faiblesses, et ta douceur quand il s'agit de moments de gaieté..... et j'en suis fière de vous.

*A mes frères : Djamil, Nourreddine, Zoheir, Samir et Fares
Avec tout ma reconnaissance pour les sacrifices consentis.*

*A mes Sœurs : Habiba, Fatima, Hayet et Nadia
Pour le soutien moral, les encouragements, la compréhension et
l'aide que vous m'avez toujours apporté trouvent dans ce travail
ma gratitude et mon grand amour.*

A toute ma famille.

*A mes professeurs de l'université Mentouri Constantine qui
ont consacré leur temps et leur savoir faire pour nous inculquer la
science et les sentiers de la réussite.*

*A mes chères copines : (Amira, Amel, Loubna, Bariza et
Sonia), et particulièrement Amira qui a témoigné et souligné ses
encouragements, ses concours et son dévouement, et surtout son
aides pour la réalisation de ce travail, je ne sait plus comment te
remercier, mais au moinsMille fois merci.*

Et je clôture ce dédie par ces modeste dictons :

- *< Dans le devoir et la discipline, retrouve ton honneur > ;*
- *< D'un mauvais faire, on ne forge jamais la bonne épée > .*

Cordialement.....Chahrazed

REMERCIEMENT

Je remercie Dieu pour m'avoir confié du courage, patience et volonté en cours de la préparation de ce travail qui a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire du contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimique, à l'université de Mentouri Constantine.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur C. Boudaren, directeur de recherche, pour avoir dirigé ce travail en me prodiguant sans cesse conseils et encouragements. Il a toujours su mettre en œuvre sa bonne humeur, sa patience et sa gentillesse pour adoucir les moments les plus tendus. Grâce à lui, mes connaissances dans le domaine de la diffraction par les poudres se sont considérablement enrichies. Je tiens à lui exprimer mon extrême reconnaissance.

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

A Monsieur H. Merazig, professeur à l'université Mentouri de Constantine, je suis très reconnaissante pour toute l'aide qu'il m'a apportée et les sacrifices et travaux effectués pour le laboratoire, pour votre modestie et compréhension, veilles bien trouver ici le témoignage de mon profond respect et ma grande reconnaissance. Également, je tiens à exprimer toute ma gratitude pour l'honneur que vous m'avez fait, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements à Monsieur M. Sebais, professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui m'honore par sa présence parmi les membres de jury, pour le temps qu'il a consacré pour lire ce mémoire et pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. Mousser, professeur à l'université Montouri de Constantine, pour son aide, sa disponibilité et ses encouragements.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues et mes amis du laboratoire, plus particulièrement à Melle

Amira Bouhali qui m'a beaucoup facilité la réalisation de ce travail, qui m'a encouragé par son réconfort dans les moments les plus difficiles, pour la gentillesse q'elle m'a témoigné et pour l'ambiance qu'elle a crée.

Que mes camarades du laboratoire de cristallographie Sabrina, Sihem, Meriem, Walid, Sofiane, Maamar, Moustafa et Soraya trouvent ici l'expression de mes considérations les plus distinguées.

Je ne s'aurai oublié enfin tous mes enseignants, chercheurs, étudiants et je suis très heureuse de les assurer ici de ma cordiale sympathie.

A tout les cristallographes

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A tout, pour tout, merci.

SOMMAIRE

Introduction générale.....1-3

CHAPITRE I : Définition et notion fondamentales sur la diffraction des RX sur les cristaux

<i>I. Diffraction des rayons X par un monocristal</i>	4
<i>I.1. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X</i>	5
<i>I.1.1. Le 4-cercle</i>	6
<i>I.1.2. La géométrie</i>	6
<i>I.1.3. Stockage des résultats de la collection de données</i>	9
<i>I.1.4. La détermination de la maille</i>	9
<i>I.1.5. Traitement des données cristallographiques</i>	9
<i>I.1.6. Les différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines</i>	10
<i>I.1.7. La détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes</i>	12
<i>a. Méthode de l'atome lourd</i>	12
<i>b. Les méthodes directes</i>	13

PARTIE II : SHELLX 97

<i>I.2. Introduction</i>	14
<i>I.2.1. Evolution de SHELX</i>	15
<i>I.2.2. Possibilités du programme SHELX-97</i>	16
<i>I.2.3. Description de SHELLX97</i>	16
<i>a. Le fichier name.hkl</i>	17
<i>b. Le fichier name.ins</i>	17
<i>I.2.4. Les fonctions de SHELXS</i>	17
<i>a. Introduction</i>	17
<i>b. Utilisation de SHELXS</i>	17
<i>c. Chronologie des instructions dans le fichier name.ins</i>	18
<i>I.2.5. Les fonctions de SHELXL</i>	18
<i>a. Introduction</i>	18
<i>b. Utilisation du programme SHELXL</i>	19
1) <i>Exécution du programme</i>	19
2) <i>Fichier name.ins pour SHELXL</i>	19
<i>c. Affinement par SHELXL en fonction de F^2</i>	20
<i>d. Traitement initial des intensités des réflexions</i>	20
<i>e. Les facteurs de reliabilités et le poids de pondération</i>	21

<i>f. Synthèse de FOURIER</i>	21
<i>g. Variables libres et désordre</i>	22
<i>h. Tableaux</i>	22
<i>I.2.6. Programme d'interface</i>	22
<i>I.2.7. La correction d'absorption</i>	23
<i>Les Méthodes Numériques</i>	23
<i>Les Méthodes Semi-Empiriques</i>	24
<i>Les Corrections affinées</i>	24
<i>I.2.8. Les avantages du programme SHELX-97</i>	24
<i>Bibliographie</i>	26

CHAPITRE II : Introduction à la cristallographie moderne de poudre

<i>II. Introduction à la cristallographie moderne de poudre</i>	27
<i>II.1. Les méthodes d'affinement des spectres de diffraction</i>	28
<i>II.1.1. Les méthodes de Fitting</i>	28
<i>a. Les méthodes de dé composition</i>	30

b. <u>La méthode de Rietveld</u>	30
II.1.2. <u>Modélisation d'une raie de diffraction</u>	32
II.1.3. <u>Modélisation d'un diagramme de diffraction</u>	33
II.1.4. <u>Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre</u>	33
a. <u>Préparation de l'échantillon</u>	34
➤ <u>La statistique de comptage</u>	34
➤ <u>La taille des grains</u>	34
➤ <u>L'orientation des grains</u>	34
b. <u>Enregistrement des données de diffraction</u>	34
c. <u>Consultation de la base de données</u>	35
d. <u>Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre</u>	35
1) <u>Les méthodes de l'indexation</u>	35
a/ <u>la méthode de Runge-Ito-de Wolff</u>	36
b/ <u>la méthode de Werner</u>	36
c/ <u>La méthode dichotomique</u>	36
e. <u>Extraction des composantes de Bragg</u>	37
f. <u>Détermination d'un modèle structurale</u>	37

g. Affinement par la méthode de Rietveld.....	38
II.2. ASPECT PRATIQUE.....	40
II.2.1.Le logiciel FULLPROF.....	40
II.2.2.Présentation du fichier principal d'entrée fichier.pcr.....	40
II.2.3.Fichiers créés par FULLPROF.....	42
II.2.4.Présentation du fichier fichier.dat.....	42
II.2.5.Stratégie d'affinement avec FULLPROF.....	43
II.3. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	44
II.3.1. Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER).....	44
II.3.2.L'analyse thermique.....	45
a. Généralité sur l'analyse thermique.....	45
b. L'analyse calorimétrique différentielle DSC.....	46
c. L'analyse thermique ATD et ATG.....	46
II.3.3.La fluorescence RX.....	47
a. Généralité.....	47
b. La fluorescence.....	48
c. Analyse chimique par fluorescence.....	48
1. Spectrométrie à dispersion de la longueur d'onde.....	49
1.1. Principe de la méthode.....	49
1.2. Analyseur du rayonnement du fluorescence X.....	50
2. Spectrométrie à dispersion d'énergie.....	50
d. Méthodes expérimentales.....	50
1/Analyse qualitative.....	50

2/Analyse quantitative.....	51
Bibliographie.....	52

CHAPITRE III : La chimie des oxalates de Baryum, Calcium, et de Strontium

III.1.Introduction.....	55
--------------------------------	-----------

III.2.La chimie des oxalates de Baryum, de Calcium et de Strontium...55
--

III.2.1. Les oxalates de Calcium.....	55
---------------------------------------	----

a. Weddelite: l'oxalate de calcium 2(H ₂ O).....	55
---	----

b. Whewellite: l'oxalate de calcium (H ₂ O).....	56
---	----

c. L'oxalate mixte de calcium et de zirconium pentahydraté.....	56
---	----

III.2.2. Les oxalates de Baryum.....	57
--------------------------------------	----

a. BaC ₂ O ₄ .0.5H ₂ O.....	57
--	----

b. α-BaC ₂ O ₄ et β-BaC ₂ O ₄	57
---	----

c. L'oxalate acide de Baryum dihydraté H ₂ C ₂ O ₄ , BaC ₂ O ₄ , 2H ₂ O.....	57
--	----

d. L'oxalate de Baryum dihydraté BaC ₂ O ₄ , 2H ₂ O.....	58
---	----

e. L'oxalate titanyle de Baryum BaTi(C ₂ O ₄) ₂ , 4.5H ₂ O.....	58
--	----

f. L'oxalate mixte de baryum et de zirconium heptahydraté.....	58
--	----

III.2.3. Les oxalates de Strontium.....	58
---	----

a. Oxalate de Strontium Sr (C ₂ O ₄).....	58
--	----

b. Oxalate acide de strontium $Sr(HC_2O_4) \cdot \frac{1}{2} (C_2O_4) \cdot H_2O$59

c. L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté.....59

Bibliographie.....60

CHAPITRE IV : INDEXATION ET TERMINATION

DE STRUCTURE $BaCa(C_2O_4)_2, nH_2O$

IV.1. Introduction.....61

IV.2. Programme d'indexation des poudres DICVOL91.....61

IV.3. Préparation de l'échantillon.....62

IV.4. Enregistrement et exploitation des spectres63

IV.5. Résultats et discussions.....64

a) Détermination des positions des raies64

b) Indexation du diagramme de poudre.....67

IV.6. Etudes spectroscopiques.....71

IV.6.1. La spectroscopie Infra-Rouge.....71

IV.6.2. Les modes de vibration71

IV.6.3. La spectrométrie de fluorescence X72

IV.7. Caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR et la spectroscopie de fluorescence FRX

a) Caractérisation par Infra-Rouge..... 72

b) Caractérisation par fluorescence FRX.....75

<i>IV.8. Etude thermique</i>	77
a) <i>Caractérisation par l'analyse calorimétrique DSC</i>	77
Conclusion	81
Bibliographie	82

CHAPITRE V : Synthèse et étude structurale des oxalates mixtes de BaSr (C₂O₄)₂, H₂O

<i>V.1. Introduction</i>	83
<i>V.2. Mode de synthèse</i>	83
<i>V.3. Étude cristallographiques</i>	83
<i>V.3.1. Enregistrement des intensités</i>	83
<i>V.3.2. Résolution et affinement de la structure</i>	86
<i>V.4. Description de la structure</i>	89
<i>V.4.1. Environnement des atomes de Baryum</i>	90
<i>V.4.2. Environnement des atomes de Strontium</i>	91
<i>V.4.3. Le groupement oxalate</i>	92
<i>V.4.4. Enchaînement de polyèdre</i>	92
<i>V.5. Caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR et la spectroscopie de fluorescence FRX</i>	
a) <i>Caractérisation par Infra-Rouge</i>	96
b) <i>Caractérisation par fluorescence FRX</i>	98

<i>V.6.Conclusion</i>	100
<i>Bibliographie</i>	101
<i>Conclusion générale</i>	102

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, en 1912, que l'importance de la diffraction par les poudres est apparue. Son rôle dans l'identification des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée.

La détermination structurale de monocristaux, à partir de données de diffraction des Rayons X ou des neutrons, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. Cependant, il est parfois impossible d'obtenir des monocristaux de qualité et de taille suffisantes. Si la description de la structure est nécessairement moins fine qu'à partir de données sur monocristaux, la diffraction des rayons X sur poudres réussit à décrire de manière satisfaisante la conformation moléculaire, les interactions intermoléculaires, ainsi que l'arrangement tridimensionnel de l'empilement.

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération impose en particulier de connaître la forme des raies de Bragg contenu dans un diagramme.

Dans une expérience de diffraction sur poudre, l'intensité diffractée par l'échantillon est enregistrée en fonction de l'angle 2θ entre les faisceaux incident et diffracté. Dans ce cas, le réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg ($\lambda = 2d \sin 2\theta$), ce qui a pour conséquence le chevauchement, voir la superposition des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. Sur un diagramme de diffraction de poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion.

A la fin des années 60, H. M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diagramme

observé avec un diagramme calculé en n'utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelle source synchrotron rendent possible les déterminations structural *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre.

Dans le diagramme de diffraction de poudre d'un solide cristallin sous forme de poudre, les positions des pics de Bragg dépendent de la périodicité de la structure (c'est-à-dire des dimensions de la maille élémentaire) alors que les intensités relatives dépendent de l'arrangement de la matière diffusante (atomes, ions ou molécules) dans cette maille.

L'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X et de leur position dans les diagrammes de poudres conduit à l'interprétation de structures et des propriétés des échantillons cristallisés qui sont importantes dans l'investigation de l'état solide. La première étude systématique des profils de diffraction X remonte à 1918 lorsque Scherrer observe que la largeur des pics est reliée à la dimension moyenne des particules constituant l'échantillon.

Aujourd'hui, il est admis que l'élargissement de ces profils est produit par une diminution de la taille des particules par des défauts d'empilements de certains plans et par de déformations du réseau.

Un diagramme de diffraction par un solide microcristallin renferme des informations sur la structure du solide et, également, sur sa microstructure au travers de l'élargissement et de la position des raies de diffraction, ces deux propriétés présentent un intérêt majeur en science des matériaux.

Un autre aspect de la diffraction par les poudres, de grande importance en sciences des matériaux et réactivités des solides, concerne l'analyse microstructurale. Les évolutions dans ce domaine sont probablement moins spectaculaires.

La détermination de structure à partir de données de diffraction peut se résumer à 3 étapes : l'indexation du diagramme, la résolution de la structure et l'achèvement et affinement de la structure par la méthode de Rietveld.

La chimie des solides connaît toutefois un essor considérable grâce aux développements spectaculaires de la cristallographie des poudres survenus depuis une dizaine d'années. Ces développements modernes de la diffraction par les poudres à l'aide de sources conventionnelles de rayons X peuvent donc être mis à profit pour l'investigation de nouveaux systèmes.

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseurs d'oxalate mixte de Baryum-Calcium et de baryum-Strontium. La diffraction par les poudres est utilisée au plan structural et dynamique pour comprendre les chemins réactionnels qui conduisent à l'oxyde ou à la phase dérivée. Les méthodes traditionnelles d'analyse thermique et de caractérisation thermodynamique sont également mises en œuvre. La présente étude visera à montrer l'impact de la diffraction par les poudres sur la chimie de ces systèmes.

Après cette introduction sur les motivations de ce travail, il convient de noter que le présent mémoire comprend cinq chapitres.

Les différentes étapes de la détermination des structures cristallines par la diffraction des rayons X, font l'objet du premier chapitre.

Une présentation détaillée des développements modernes de la cristallographie des poudres ainsi que quelques généralités sur la techniques d'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse thermique comme ATD, ATG, DSC sont présentés dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre on aborde les présentations synthétiques de l'analyse bibliographique des oxalates de ces éléments.

Dans le quatrième chapitre, la synthèse de nouvelle variété d'oxalate mixte de Baryum et de Calcium BaCa (C₂O₄), nH₂O selon un mode opératoire original est décrit. La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination de la maille élémentaire. La seconde partie est relative aux différentes techniques expérimentales telle que la spectroscopie IR, la spectroscopie fluorescence FX et le schéma de décomposition thermique de ce composé.

Enfin, le dernier chapitre comprendra trois parties qui concerneront successivement, la synthèse de BaSr (C₂O₄)₂, H₂O, la détermination et la description de sa structure et la mise en évidence les différentes techniques expérimentales telle que la spectroscopie IR, la spectroscopie fluorescence FX.

CHAPITRE I

DEFINITIONS ET NOTIONS

FONDAMENTALES SUR LA DIFFRACTION

DES RX SUR LES CRISTAUX

Les rayons X ont été découverts Par Röntgen en 1895. Leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérée par Von Laue [1]. La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide [2].

Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'à des produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est -à- dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres..) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau 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 rayon X permet de connaître sa nature cristallographique.

I. Diffraction des rayons X par un monocristal

Le cristal est un solide à structure constituée d'atomes ordonnés dans un réseau périodique et symétrique. Il a des propriétés de symétrie avec des axes directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie. Un cristal peut être isotrope (même indice de réfraction de la lumière dans toutes les directions) ou anisotrope (deux indices différents dans deux directions perpendiculaires).

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans, les atomes sont associés à des nœuds, lesquels forment le réseau cristallin (figureI.1).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg (FigureI-1) tel que:

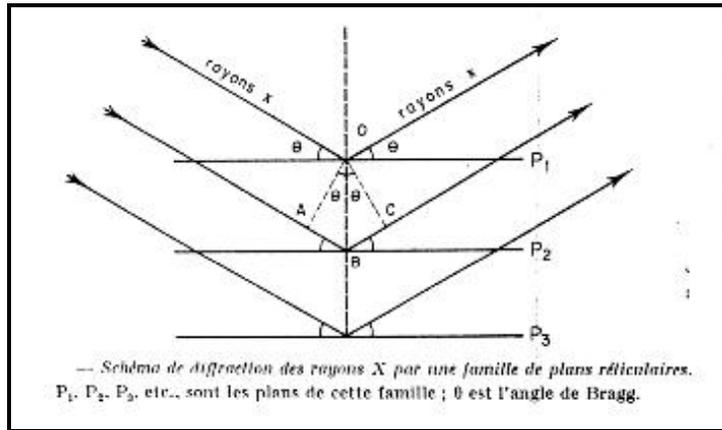


Fig I.1: Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan réticulaires

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{(h,k,l)}} \quad (I-1)$$

- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- d : distance de deux plans réticulaires,
- θ : angle d'incidence des rayons X
- n : L'ordre de la réflexion.

1.1. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X:

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes d'analyses sont possibles:

L'équation de BRAGG comporte trois paramètres d (hkl), θ et λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants θ et λ peut être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable; Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

θ fixé, λ variable: méthode de laüe.

λ fixé, θ variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que: cristal tournant, weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [3, 4, 5] peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

1.1.1. Le 4-cercle

Une résolution de structure sur un monocristal par diffraction des RX permet de déterminer les positions des atomes constituant un cristal, de décrire la géométrie moléculaire (conformation, polyèdre de coordination de chaque atome, distance et angle interatomiques) ainsi que les empliments des atomes et des molécules. Ces résultats sont obtenus avec une excellente précision ($\sim 0.001\text{\AA}$). L'aboutissement de tels résultats ne peut se concevoir sans l'utilisation de moyens matériels sophistiqués et une logistique informatique performante.

L'instrument le plus précis pour la mesure des angles de diffraction et des intensités des rayons X diffractés est à l'heure actuelle le diffractomètre automatique à 4 cercles, où le diffractomètre automatique permet l'acquisition des intensités d'un maximum de réflexions, il paraît évident que le diffractomètre doit posséder un minimum de trois degrés de liberté parce que l'ensemble des réflexions diffractées par un cristal peut être enregistré sans manipulations particulières de l'opérateur.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre.

1.1.2. La géométrie:

Un diffractomètre à 4-cercle typique complètement automatisé est montré schématiquement en figure (I-2). Le terme 4-cercle attribue au nombre des mouvements rationnels disponibles et dans l'instrument montre trois de ces mouvements, φ , ω , χ concernent 3

axes de rotation permettant la rotation du cristal pour un positionnement dans une direction quelconque [6] de l'espace et un quatrième 2θ au compteur qui peut ainsi former n'importe quel angle de 0 à 180 avec la direction d'incidence (figureI-3).

Une géométrie appelée EULERIENNE basée sur le fait que les 3 rotations, φ , ω , χ sont orthogonales et permettant la possibilité d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Sur le cercle 2θ centré sur le cristal, le compteur tourne dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi le recueil chaque rayon sauf si le cercle χ s'interpose entre le cristal et le compteur.

Une autre géométrie suggérée par les cristallographes pour remédier cet inconvénient, est la géométrie KAPPA. Elle n'est pas orthogonale et résultante de l'intersection des deux axes χ et ω qui font entre eux un angle $\alpha = 50^\circ$.

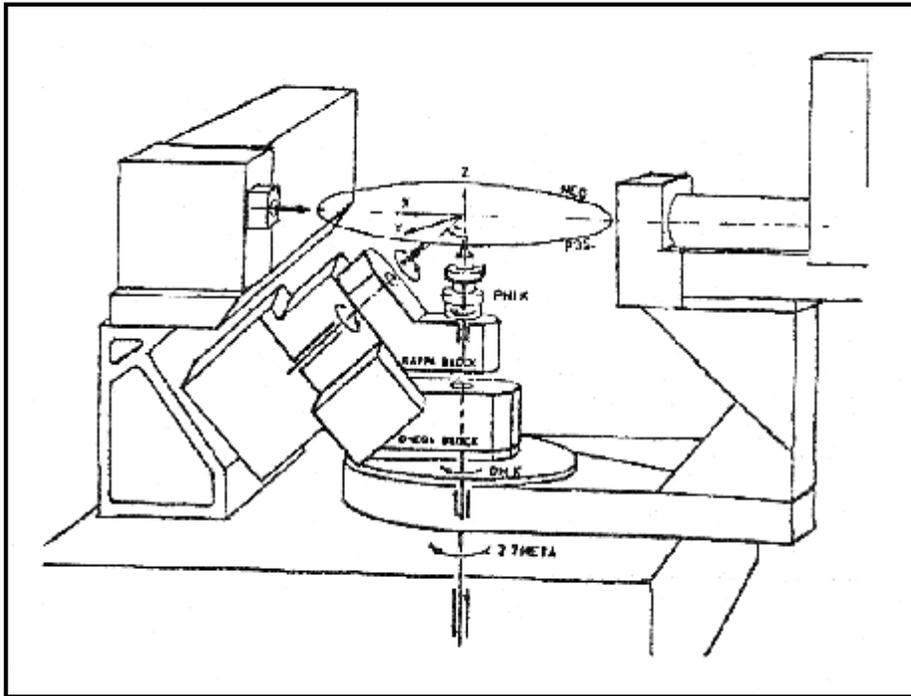


Figure I.2 : Représentation schématique du diffractomètre automatique à 4-Cercles.

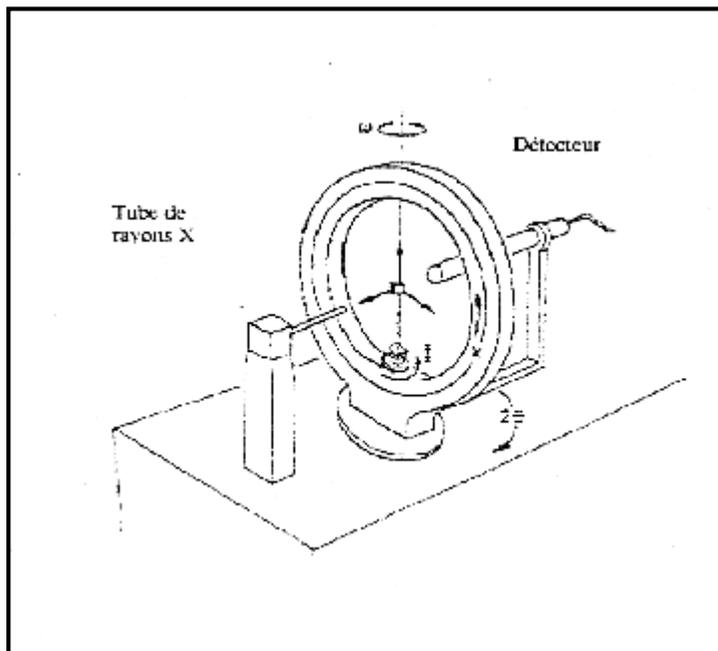


Figure I.3 : La géométrie d'un diffractomètre à 4- cercles.

1.1.3. Stockage des résultats de la collection de données [7]:

L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enarf-Nonius) cad4-express [8] qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

- a. Le pilotage du goniomètre automatiquement [9].
- b. De contrôler la bonne marche de l'appareil.
- c. La recherche automatique des mailles cristallines et l'affinement de tous les paramètres de ces mailles.
- d. La mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connue.
- e. Le transfert des données collectées vers un fichier cad4.dat.

Un fichier cad4.dat est crée pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Ce fichier contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

1.1.4. La détermination de la maille:

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur de cad4 fait un petit travail divisé en 3 parties:

- a. Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- b. Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- c. Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

1.1.5. Traitement des données cristallographiques:

Les intensités diffractées sont enregistrées sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS CAD4 en utilisant une radiation MoK α . Les résultats de l'enregistrement (Paramètre de la maille, matrice d'orientation et les intensités mesurées pour chaque réflexion (hkl)) sont stockés dans le fichier cad4.dat.

Les intensités diffractées constituent la matière brute de la quelle dérive la structure cristalline.

En effet ces intensités diffractées sont liées aux facteurs des structures observés par la relation:

$$I_{hkl} = |F_{\text{obs}hkl}|^2 \quad (I-7)$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et Lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal (absorption).

Après l'enregistrement des intensités à l'aide d'un diffractomètre automatique, un autre programme utilisé le fichier cad4.dat pour calculer l'intensité brute I_{raw} de chaque réflexion à l'aide de la formule suivante:

$$I_{\text{raw}} = \frac{A.(C - R.B)}{NPI} \quad (I-8)$$

Où:

A: coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre;

C: nombre de coup par seconde;

R: le rapport du temps de balayage;

B: c'est la somme des bruits du fond (à droit B1 et à gauche B2) / B= B1+B2;

NP1: désigne le temps de balayage.

1.1.6. Les différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines [10]:

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution.

Plusieurs méthodes et logiciels (Figure I-5) ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale pour les données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plus part des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau SHELXS-97 [11] inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de

programmes SHELX (versions SHELX-76, -86, -93, -97) sont utilisés dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules (pour les monocristaux aussi bien que pour les poudres). Les statistiques des principaux logiciels utilisés pour la Patterson et les méthodes directes sont montrées dans la figure I-5.

Dans les années 1948-87, la méthode de Patterson a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

L'affinement des structures est habituellement effectué par les synthèses de Fourier appliquées aux " $|F_{\text{obs}}|$ ". Peu de programmes sont capables de donner une synthèse de Fourier comme un résultat (figure I-6).

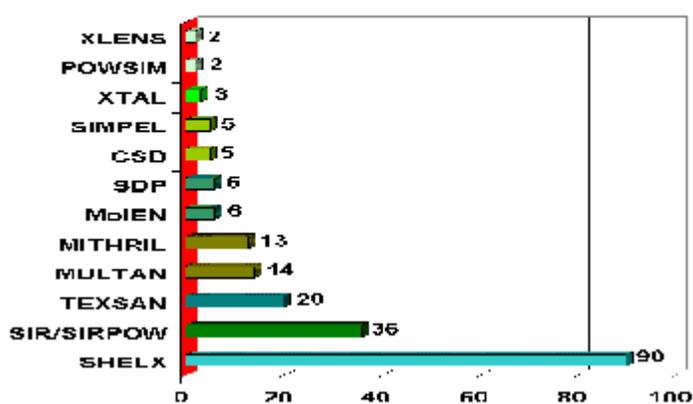


Fig I.4 : Logiciels pour la Patterson et méthodes directes

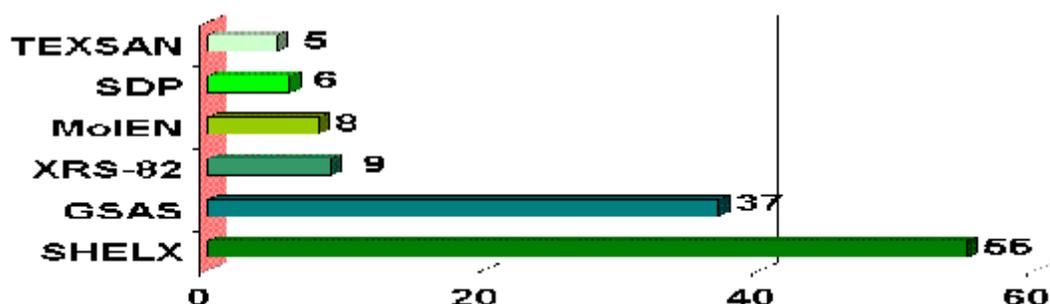


Fig I.5 : Logiciels pour la synthèse de Fourier

1.1.7. La détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes:

Différentes méthodes ont été développées dans cette partie de la cristallographie pour résoudre le problème de phase, l'une d'elle est appelée méthode de l'atome lourd. Une méthode plus récente sera expliquée ultérieurement intitulée: Méthodes directes.

a. Méthode de l'atome lourd:

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques u concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure.

Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [12]. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

La fonction de Patterson est donnée par l'expression suivante:

$$P(uvw) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp(hu + kv + lw) \quad (I-9)$$

Où v le volume de la maille.

Contrairement à la densité électronique $\rho(x, y, z)$ dont les maxima conduisent aux positions atomiques, les pics de la fonctions de Patterson conduisent aux distances interatomiques [13]. La

relation $\sum_r f_r^2 \geq \sum_s f_s^2$ Où :

f_r^2 : facteur de diffusion atomique de l'atome lourd.

f_s^2 : facteur de diffusion atomique de l'atome léger.

Donne une indication sur la limite d'application de cette méthode.

b. Les méthodes directes [14]:

Les méthodes directes sont basées sur les calculs de statistiques et de probabilités, pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage, des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_k f_k} \dots\dots\dots (I-10) \text{ appelé le facteur de structure unitaire.}$$

Et $|E(hkl)|^2 = \frac{|F_{HKL}|^2}{\sum_K f_k^2} \dots\dots\dots (I-11) \text{ appelé le facteur de structure normalisé.}$

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants, et est calculée par la relation suivante:

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{obs}| - |F_{cal}| \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))) \quad (I-12).$$

ρ_{cal} : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c à d : à partir des facteurs de structure calculés F_{calc} .

ρ_{obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{obs} .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes sont ceux données dans "International Tables of X-Ray Crystallography", vol.IV, tableau2.2B [15].

PARTIE II

SHELX97

1.2. Introduction:

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinement on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^{obs}| - |F_{hkl}^{cal}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}|}$$

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme WINGX écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK [16]. En faite, WinGX (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le SHELX.

La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).

Absorb : logiciels de correction d'absorption

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de Fourier

Graphics : logiciels de dessin

Analyse : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)

Publish : crée le fichier xxxx.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aide des logiciels

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines.

Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûre rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

1.2.1. Evolution de SHELX [17, 18,19]

La première version de SHELX a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. SHELX-86 et SHELXL-97 [20] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que SHELX ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions SHELX-93 et 97 sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

1.2.2. Possibilités du programme SHELX-97

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble de programme qui permettant:

- a. Le contrôle du groupe d'espace.
- b. L'interprétation de la fonction de Patterson.
- c. L'utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- d. Le calcul de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- e. L'affinement des structures.
- f. L'analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).
- g. L'affichage des différents résultats.

1.2.3. Description de SHELLX97:

SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les
Méthodes directes

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop
Larges structures).

CIFTAB: Pour l'affichages des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption.

SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement SHELXS et SHELXL ont une grande importance.

Les deux programmes SHELXS et SHELXL pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

a. Le fichier name.hkl

Le fichier name.hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4) pour h , k , l , F_o^2 , $\sigma(F_o^2)$, et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne $a: h= k= l= 0, F_o^2= 0, \sigma(F_o^2)=0$. Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier name.hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier name.ins. En général le fichier name.hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

b. Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF.

1.2.4. LES FONCTIONS DE SHELXS

a. Introduction:

SHELXS est principalement conçu pour la résolution des structures cristallines de petites molécules (1-200 atomes seulement), mais il peut être également utilisé pour les macromolécules. Il est général et efficace pour tous les groupes d'espace.

b. Utilisation de SHELXS

Avant d'exécuter SHELXS il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter SHELXS et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour

chaque système d'exploitation. SHELXS peut être exécuté au moyen de la commande: shelxsname ; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, shelxs.bsx. Par conséquent les fichiers name.ins et name.hkl deviendront respectivement bsx.ins et bsx.hkl.

c. Chronologie des instructions dans le fichier name.ins:

Deux types de fichiers peuvent être exécutés par SHELXS, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de Patterson. La structure du fichier name.ins est semblable (à quelques détails près) pour les deux types de fichiers. Les instructions dans les fichiers name.ins respectent la chronologie présentée dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Les instructions dans les deux types de fichiers name.ins

Méthodes Directes	La méthode de Patterson
TITL	TITL
CELL	CELL
ZERR	ZERR
LATT	LATT
SYMM	SYMM
SFAC	SFAC
UNIT	UNIT
TREF	PATT
HKLF	HKLF

Remarque: Le fichier name.hkl est le même dans les deux cas

1.2.5. Les fonctions de SHELXL:

a. Introduction:

SHELXL est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il peut être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est

très général, et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique, organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre, et de structure absolue.

b. Utilisation du programme SHELXL:

1) Exécution du programme

De même que pour SHELXS, SHELXL nécessite pour son exécution les deux fichiers name.ins et name.hkl. SHELXL est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: Shelxl name.

Lors de son exécution, SHELXL calcul automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et éliminé les absences systématiques.

Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers name.lst et name.res créés automatiquement par SHELXL. Dans le fichier name.lst on retrouve les résultats des différents cycles d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier name.res on retrouve seulement les instructions du fichier name.ins ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommées et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

2) Fichier name.ins pour SHELXL:

Le fichier name.ins de SHELXL est semblable à celui de SHELXS mais comporte d'autre instructions telles que:

L.S. Pour définir le nombre des cycles d'affinement.

BOND Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.

FMAP 2 Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.

PLAN n Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de fourrier différence.

OMIT Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.

ACTA Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

c. Affinement par SHELXL en fonction de F^2

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F . Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé sur toutes les valeurs F_o^2 sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de F où les valeurs de F_o telle que $F_o < 3 \sigma (F_o)$ sont négligées [21].

Lors de la collecte des données expérimentales, sont mesurées les intensités de réflexions et leur écart type, qui après les diverses corrections donnent F_o^2 et $\sigma (F_o^2)$. L'instruction HKLF3 permet à SHELXL, dans le cas d'un fichier des données expérimentales basé sur F_o , de transformer cet $F_o (F_o^2)$ en $F^2 (\sigma (F^2))$ et d'effectuer l'affinement.

d. Traitement initial des intensités des réflexions:

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction MERG. Habituellement l'instruction MERG 2 utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

Deux critères définis par

$$R_{\text{sigma}} = \frac{\sum [\sigma (F_{\text{obs}}^2)]}{\sum [F_o^2]}$$

Et

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_{o(\text{moyen})}^2|}{\sum [F_o^2]}$$

Sont utilisés respectivement pour s'assurer de la bonne qualité du monocristal étudié et lors du choix du groupe d'espace. Pour des valeurs de $R_{\text{int}} < 0.1$ le choix du groupe d'espace est judicieux et pour des valeurs de $R_{\text{sigma}} > 0.1$ les intensités des réflexions sont très faibles et les résultats obtenus ne pas refléter la réalité.

e. Les facteurs de reliabilités et le poids de pondération:

La détermination des structures cristallines consiste en général à comparer les intensités des réflexions observées expérimentalement, avec les intensités des réflexions calculées à partir d'un model proposé. Pour vérifier la convergence des deux models, des facteurs de reliabilités sont définis par:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{calc} est meilleure plus les valeurs de R1 et de wR2 tendent vers zéro.

Le facteur de pondération $w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ où $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)]/3$ avec a et b des constantes, est utilisé pour mieux juger la convergence entre le model expérimental et le model théorique proposé [22].

Un autre facteur défini par: $\text{GooF} = S = \{ [w (F^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$ (GooF= Goodness of Fit) où n et p sont respectivement le nombre des réflexions et le nombre total des paramètres affinés, permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué. Plus ça valeur est petite plus l'affinement est bon.

f. Synthèse de FOURIER:

La synthèse de densité électronique ou encore synthèse de Fourier différence est présentée sous forme d'une liste de pics qui peut être éditée et utilisée dans les prochains affinements dans le but de déterminer des nouvelles positions atomiques. Il est recommandé qu'une synthèse de densité électronique différence soit exécutée à la fin de chaque affinement car en étudiant l'intensité des pics on peut déduire éventuellement des nouvelles positions atomiques. Si les intensité des pics de la synthèse de Fourier différence sont trop faibles cela veut dire tous les atomes de l'unité asymétriques ont été déjà positionnés.

g. Variables libres et désordre:

L'un des avantages de SHELXL est d'utiliser le concept des variables libres (fv). Une variable libre est un paramètre affiné qui peut être employé pour utiliser une variété de contraintes additionnelles, par exemple aux taux d'occupation, aux facteurs d'agitation thermique ou au désordre.

h. Tableaux:

Lors des affinements intermédiaires plusieurs paramètres peuvent être éditées sous de tableaux à l'aide des instructions suivantes:

BOND Pour afficher la longueur des liaisons et les angles de liaisons.

CONF Pour afficher les angles de torsion.

BIND Pour ajouter des liaisons spécifiques.

FREE Pour éliminer des liaisons spécifiques.

EQIV Pour déclarer n'importe quel atome équivalent par symétrie.

1.2.6. Programme d'interface:

Le logiciel SHELX-97 inclut plusieurs programmes auxiliaires tel que: SHELXA [23], SHELXPRO et CIFTAB [17].

Shelxpro :

Ce programme est une interface entre SHELXL, et SHELXS ainsi que plusieurs autres programmes utilisés dans le domaine de la cristallographie. Il est surtout destiné à l'analyse des structures macromoléculaires (protéines).

Shelxa:

Le programme de correction d'absorption SHELXA basé sur les valeurs des coefficients de la série de Fourier est comme le programme DIFABS [24] un moyen rapide de vérification de la convergence de la résolution structurale.

Ciftab:

CIFTAB est un programme qui permet d'enregistrer les résultats de la résolution structurale dans le format CIF (Crystal Information File) destinée à faciliter la transmission des données cristallographiques à travers les réseaux informatiques. Ce programme permet d'obtenir les résultats sous forme de tableaux destinés à être publiés dans les journaux spécialisés. Le

format CIF fournit également une possibilité de transfère des données à partir d'un programme à un autre.

L'instruction ACTA dans SHELXL crée les fichiers name.fcf et name.cif qui contiennent respectivement les données concernant les réflexions et tous les données concernant les résultats.

Ces deux fichiers contiennent théoriquement toutes les informations (à quelques détails près) concernant la structure étudiée. Les informations telles que: couleur du cristal, origine du cristal, température de fusion... Peuvent être ajouté à la main au fichier name.cif. Les fichiers du type name.cif constituent la source des bases de données CSD (Organic Cristal Structure Database) et ICSD (Inorganic Cristal Structure Database).

1.2.7. La correction d'absorption:

L'utilisation du programme WinGX [16] permet d'effectuer plusieurs types de corrections d'absorption et de comparer les résultats entre eux.

Les principaux facteurs affectés par la correction d'absorption sont les paramètres thermiques anisotropiques [25].

Il y a trois méthodologies de base pour appliquer une correction d'absorption aux intensités des réflexions enregistrées.

1. Correction numérique exacte: analytique [26], Gaussienne [27], sphérique et cylindrique.
2. Correction Semi-empiriques: Psi-Scans [28]. CAMEL-JOCKEY [29] et Multiscan [30].
3. Correction affinée: DIFABS, XABS2 [31] et SHELXA

Les Méthodes Numériques:

Il est consenti généralement que les meilleures corrections d'absorption sont fournies par les méthodes analytiques ou Gaussienne. Ces deux méthodes exigent l'indexation des faces cristallines.

Les corrections sphériques et cylindriques sont aussi des méthodes numériques, elles s'appliquent aux cristaux dont la morphologie externe est sphériques ou cylindrique, elles sont peu utilisées vu que les cristaux peuvent être broyés sous forme sphérique, mais beaucoup de composés ne supportent pas ce traitement mécanique.

Les Méthodes Semi-Empiriques:

Les méthodes semi-empiriques Multiscan de Blessing, CAMEL-JOCKEY et Psi-Scan de North et al sont basées sur des mesures d'intensités expérimentales supplémentaires qui doivent être effectuées pendant l'enregistrement.

La méthode Multiscan est implantée dans les programmes utilisant la correction d'absorption: PLATON [32], SORTAV [33] et SADABS [34]. La méthode la plus utilisée est Psi-Scan de North et al vu la facilité d'acquisition des mesures expérimentales exigées.

Les Corrections affinées:

Les méthodes de correction d'absorption affinées DIFABS, XABS2 et SHELXA sont seulement utilisées dans les derniers cycles de l'affinement de la structure, car elles utilisent des données calculées sur la base du model de structure proposée.

1.2.8. Les avantages du programme SHELX-97:

L'usage d'un logiciel particulier dépend de plusieurs facteurs: Coût et fonds disponibles, facilité d'usage, données expérimentaux nécessaires.

Les principaux avantages de SHELX-97 sont:

- Performantes des méthodes (directes, Patterson) utilisées.
- Possibilité de combiner méthodes directes et méthode de Patterson.
- Méthode d'affinement récemment améliorée.
- Facilité d'exécution des instructions.
- Création des fichiers name.cif destinés à la publication et l'échange à travers les réseaux informatiques.
- Utilisé pour les structures de petites et des grandes molécules.

A cause de tous ces avantages, SHELX prend la première place parmi les logiciels utilisés pour la résolution et l'affinement des structures cristallines.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. J. Rousseau, cristallographie géométrique et radiocristallographie **2000** P III.
- [2] Bruce. H. Mahan, Chimie, **1986**, P96.
- [3] J. W. Jeffry, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., **1971**, London.
- [4] M. J. Buërger, X-Ray Crystallography **1958**, New York, J. Wilen and Sons, INC.
- [5] A. Guinier, Théorie et techniques de l radiocristallographie, Dunod, Paris, **1964**.
- [6] M. M. Woolfson, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London **1970**.
- [7] H. Merazig, Thèse de Magister, Université de Constantine (**1984**).
- [8] CAD4-EXPRESS. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands **1992**.
- [9] CAD4-Softwre. ENARF-NONIUS Delft Netherlands **1974**.
- [10] A. Le Bail, Trends In Structure Determination By Poxder Diffractometry. **1998**.
- [11] SHELXS-97- Program for Crystal Structure Solution (Release 97-2). G. M Sheldrick, Institut für Anorgnishe Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [12] F. Teobald, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition, **1991**.
- [13] H. Lipson, W. Cochran, The determination of crystal structure vol. III, G Bell and Sons LTD, London **1968**.
- [14] C.Giacovazzo. Direct methods in crystallography, Academic Press, London **1980**.
- [15] D. T. Cromer, J T. Waber, International Tables for X-Ray Crystallography, vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England **1974**.
- [16] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, J. Appl. Cryst. 32, (**1999**), 832-838.
- [17] Manuel de SHELX-97
- [18] Readme de SHELX-97
- [19] G. M. Sheldrick. Macromolecular Application of SHELX, Göttingen University, Germany, **1998**.
- [20] SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [21] Manuel de SHELX-93.

- [22] P. G. Jones, *Assessing Accuracy in X-ray Structure Determination*, Chemical society Reviews, **1984**, pp157-179.
- [23] SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [24] N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, Sect A, 39, **1983**, 158-166.
- [25] K. N. Trueblood, H. B. Burgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioni, H. H. Schulz, U. Shmueli and S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 52, **1996**, 770-781.
- [26] J. de Meulennar and H. Tompa, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 19, **1965**, 1014-1018.
- [27] P. Coppens in *Crystallographic Computing* ed F. R. Ahmed, S. R. Hall and C.P. Huber, Copenhagen, Munksgaard, (**1970**) pp 255-270.
- [28] A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, *Acta. Crystallogr.*, Sect A, 24 **1968**, 351-359.
- [29] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.*, Sect A, 30, **1974**, 569-573. (b) H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* 8, **1975**, 520-521. (c) H. D. Flack, *Acta Crystallogr.*, Sect A, 33, **1977** 890-898.
- [30] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.*, Sect A, 51, **1995**, 33-38.
- [31] S. Parkin, B. Moezzi and H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* 28, **1995**, 53-56.
- [32] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, Sect A, 46, **1990**, C34. (b) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht Universitu, Utrecht, The Netherlands, A. L. pek, **1998**.
- [33] R. H. Blessing, *Cryst. Rev.* 1, **1987**, 3-58. (b) R. H. Blessing and D.A. Langs, *J. Appl. Crystallogr.* 20, **1987**, 427-428.
- [34] SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automatic, Inc, Madison, WI, **1996**.

CHAPITRE II

INTRODUCTION A LA CRISTALLOGRAPHIE MODERNE DE POUDRE

La technique des poudres 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 des raies de diffraction. C'est vers la fin des années 60, qu'un essor nouveau de la méthode est apparu avec l'introduction par Rietveld, en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre [1].

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science de matériaux. La connaissance des propriétés structurales et micro structurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avère, 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 [1].

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [2] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I=f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal.

II. Introduction à La cristallographie moderne des poudres

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un solide polycristallin divisé en très petites particules homogènes. Mais il peut aussi bien s'agir d'une pièce de métal, de céramique ou de polymère. La raison en est que 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 orientés les un 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 RX, la taille des particules doit être petite, de l'ordre de $10 \mu m$ ou même moins si possibles [3].

Dans une poudre polycristalline, chaque grain est constitué d'un amas de domaines monocristallins pouvant diffracter les RX d'une manière cohérente; nous les appellerons cristallites [4].

II.1. Les méthodes d'affinement des spectres de diffraction

Toutes les réflexions diffractant au même angle de Bragg ou à des angles voisins se superposent, ce phénomène est appelé chevauchement ou recouvrement des pics de diffraction. Il apparaît au grand angle où la densité des raies est plus importante.

L'aspect général d'un diagramme de diffraction de poudre est décrit par une ligne de base de forme quelconque mais assez lisse (bruit de fond) au quel sont superposés des pics de diffraction d'intensités et de formes variables. Le bruit de fond est en général composé d'une somme de signaux dus à des phénomènes physiques autre que la diffraction (rayonnement d'ambiance, diffusion) [5].

La recherche de pic sera l'une des premières informations fournies par la diffraction des poudres. Ces positions peuvent être obtenus manuellement à partir d'un enregistrement sur papier, mais la meilleure solution consiste à employer un programme automatique de recherche de pics, ces programmes font appels à une combinaison de diverses opérations mathématiques, pour déterminer la position des pics. Il faut noter que les positions ainsi déterminées sont moins précises que celle obtenu par les techniques d'affinement de profil décrites ci-après. Le résultat de cette démarche est une liste de pics avec leurs positions et une estimation de leur intensité basée sur la hauteur du pic. Cette information est habituellement suffisante pour identifier les composantes de la poudre [6] selon le but recherché, le traitement du diagramme peut être réalisée en utilisant les méthodes décrites ci-après.

II.1.1. Les méthodes 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 où 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.

Cette approche nous permet de trouver la maille élémentaire par la diffraction des poudres. L'emploi des techniques d'affinement de profil possède peu d'intérêt, bien que la détermination précise des paramètres cristallins, par exemple à l'aide de (fitting) peut être parfois utile pour distinguer entre plusieurs composés iso structuraux ou identifier précisément certain terme d'une solution solide [9].

Le degré de convergence d'un affinement numérique entre le profil des raies des intensités observées et celui des intensités calculées est quantifié à l'aide de différents facteurs d'accord R (*Reliability*) qui sont classés en deux catégories:

➤ Les facteurs d'accord de profil

- Le résidu de profil non pondéré :

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

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_N \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum_N \omega_i [y_{iobs}]^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

- Le résidu GoF :

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

➤ Les facteurs du modèle structural

- Le résidu de Bragg :

$$R_B = \frac{\sum_N |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_N I_{obs}}$$

- Le résidu de structure :

$$R_F = \frac{\sum_N \left| I_{obs}^{\frac{1}{2}} - I_{calc}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_N I_{obs}^{\frac{1}{2}}}$$

Où y_{iobs} et y_{icalc} sont les intensités observées et calculées au point $2\theta_i$, N : le nombre de points de la partie du diagramme affinée, P : le nombre de paramètre ajustés et C : le nombre de contraintes appliquées. 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 $R_{exp} = (R_{wp}/ GoF)$.

a. Les méthodes de dé composition

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 $2\theta_i$, l'aire de la réflexion, les largeurs $FWHM$ et β , l'intensités 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 (actuellement **Brucker**).

b. La méthode de Rietveld

La seconde méthode de modélisation nécessite la connaissance d'un modèle structural initial (les positions atomiques). Cette méthode élaborée par Rietveld [7-8] a pour but l'affinement de paramètres structuraux à partir d'un diagramme de diffraction par la poudre. Elle est considérée comme la procédure la plus efficace dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres. En fait, le caractère essentiel de la méthode est de reconnaître le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles hkl , puis de considérer chaque point comme une observation. La méthode de Rietveld repose sur une confrontation des données expérimentales au diagramme calculé sur la base d'un modèle structural et d'un modèle « non-structural », c'est-à-dire, le diagramme de diffraction expérimental est ajusté en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux et micro structuraux de l'échantillon. Les intensités calculées sont déterminées en chaque point et celle de fond continu à l'aide de l'équation suivante:

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_{K=1}^{K_n} M_K Lp_k P_K A |F_K|^2 \Omega_{iK}$$

Où

k: indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ,

y_{bi} : l'intensité du fond continu à i pas de mesure,

s: le facteur d'échelle,

M_k: le facteur de multiplicité de la $K^{\text{ième}}$ réflexion,

Lp_k: le facteur de Lorentz-polarisation,

P_k: le facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle,

A: le facteur d'absorption,

F_k: le facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique),

Ω_{ik}: la fonction de profile expérimental décrivant les pics,

Cette méthode permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudres, la structure cristallographique des composés, connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié.

La principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Ce dernier peut empêcher une séparation convenable des contributions de réflexions voisines et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

Plusieurs programmes informatiques performants sont disponibles pour l'exploitation en routine de cette méthode [10].

Certain structure très simple dépendent seulement de quelques paramètres. Quand la synthèse de monocristaux de taille suffisante est impossible, la méthode des poudres est pourtant la seule utilisable. Cette méthode est basée sur la simulation du profil des raies de diffractions, on se donne un modèle a priori de la structure. Ce modèle est affiné par la comparaison, point par point, des profils calculés et mesurés.

II.1.2. Modélisation d'une raie de diffraction

Le profil de raie est en général décrit par un mélange des fonctions mathématiques qui présente l'allure générale de ce profil

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, autre fonctions plus adaptées et plus souples sont aujourd'hui utilisées. Ce sont des combinaisons des deux formes limites Gaussienne et Lorentzienne.

La fonction de Pearson VII : introduire par Hall et All-. [11]. Est une fonction flexible dérivée d'une Lorentzienne.

$$G(0) \frac{1}{\left[1 + \left[\frac{2^{\frac{1}{M}-1}}{\omega 2} \right] x^2 \right]^m}$$

La fonction de Voigt : propose par Langford-. [12]. Est une convolution de deux distributions limites: une Lorentzienne de largeur intégrale B_L et une Gaussienne de largeur intégrale B_G .

$$G(0)[L*G] \approx G(0) \int L(Y)G(X-Y)dY$$

La fonction de pseudo- Voigt : a été introduire par Werther et All. [13]. Elle ne correspond plus à une convolution mais 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.

$$G(0)[\eta L + (1-\eta)G]$$

La fonction de Gauss :

$$G(0)\text{EXP}(-\pi X^2/\beta^2_G)$$

II.1.3. Modélisation d'un diagramme de diffraction

L'intensité calculée à un angle $2\theta_i$ du diagramme, tenant compte des contribution 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 au pas i , 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'exprime par le produit de l'intensité intégrée $I_k = [\int h(x) dx]$ et de l'une des fonctions normalisées $G(x)$ décrites dans le paragraphe précédent.

Les positions des raies sont contraintes, dans cette méthode, par les paramètres de maille et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette approche sont :

- La détermination de la fonction de profil décrivant au mieux le profil des réflexions obtenues [14],
- L'ajustement ou le pointage du fond continu,
- La détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction,
- La correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, défocalisation de l'échantillon, asymétrie... [15],
- L'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions,
- La vérification de la symétrie proposée.

II.1.4. Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre

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.

La détermination *ab initio* de structure cristalline à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor spectaculaire ces dernières années. Ce progrès peut s'expliquer par

l'avancée considérable notamment dans le domaine de la résolution instrumentale et des méthodes de modélisation des diagrammes et d'indexation.

La succession des étapes intervenant lors d'une résolution structurale *ab initio* est décrite ci-dessous.

a. Préparation de l'échantillon:

La poudre est soigneusement broyée et tamisée afin de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites. Différents types de portes 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.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possible. Il faut prendre en compte trois paramètres [16-17]:

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte échantillon.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [18]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μ m.
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

b. 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 est recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0,02° (2 θ) 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.

c. Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF (ICDD) [19] peut mettre en évidence un composé iso structural dont la structure pour l'affinement servira de modèle pour l'affinement.

d. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

En préalable à la détermination des intensités expérimentales I_n , il est nécessaire de déterminer la maille unitaire et le groupe d'espace. L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire est 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 structural *ab initio*.

Lorsque les données hautes résolutions ont été mesurées et que la position précise des raies a été obtenue par ajustement des, plusieurs codes de calcul existant qui permettent de déterminer puis d'affiner les paramètres de la maille [1].

Cependant, l'indexation d'un diagramme de poudre inconnu représente toujours une tâche délicate et le premier obstacle dans la détermination de la structure. Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, s'exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller:

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

1) Les méthodes de l'indexation

Les méthode modernes de l'indexation ont été décrit par D.Louër [20]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

a/ la méthode de Runge-Ito-de Wolff (Runge, 1917, Ito, 1949, de Wolff, 1957) [21-22].

Elle est basée sur la recherche de relation particulière dans le réseau réciproque. Le premier programme (Ito) [21] utilisant ces principes a été décrit par Visser [23]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.

b/ la méthode de Werner [24]

Elle utilise la permutation des indices de Miller pour quelques raies de référence. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais erreurs, pour la quelle il existe plusieurs programme comme **TREORE90** [25].

c/ La méthode dichotomique

Cette méthode 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 [26]. Le programme DICVOL91 écrit par A. Boultif D. Louër [27]. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL91 les 20 premières raies du diagramme, pour lequel une erreur de 0.03 (2θ) est imposé, sont considérées. La version la plus récente est DICVOL04 [28]. Cette dernière propose de nouvelles facilitées, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique des données disponibles, lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, la meilleure et, il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualités ou figure de mérite.

Deux critères sont couramment employés ; M_n et F_n

M_n : proposé par De Wolff et définit par la relation:

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

N : est un nombre de raie calculé et potentiellement observable jusqu'à la $N^{ième}$ observée,

Q_N : est la valeur de $Q (= 1/d^2)$ pour la $N^{ième}$ raie observée,

N_{poss} : le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la $N^{ième}$ observée,

$\langle \Delta Q \rangle$: l'écart absolu moyen entre Q_{obs} et Q_{calc} .

La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualités.

F_N : introduit par Smith et Snyder sou

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

N_{poss} : le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la $N^{ième}$ observée,

$\langle \Delta(2\theta) \rangle$: l'écart absolu moyen entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$.

Les figures de mérite les plus couramment utilisées sont M_{20} et F_{30}

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS*AIDS [29] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Une fois connue la maille élémentaire; l'examen des extinctions systématiques permet la détermination du groupe d'espace où, du moins, d'un nombre limité de groupe possibles. La consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) [30] permet ensuite de détecter l'existence éventuelle d'un composé iso structural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

e. Extraction des composantes de Bragg

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de **Le Bail** [31] Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés $|F_{obs}|$. Cette opération s'effectue avec l'option '*pattern matching*' du programme FULLPROF [32], lequel est introduit dans le logiciel WINPLOTR [33].

f. Détermination d'un modèle structurale

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale à partir 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.

g. Affinement par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld, pour laquelle le diagramme calculé est ajustée au diagramme observé par l'affinement d'un modèle structural et des paramètres instrumentaux à l'aide d'une méthode moindre carrée. Cette méthode, utilisée initialement par Rietveld pour l'affinement de la structure de WO_3 par la diffraction des neutrons. La méthode de Rietveld est largement utilisée de nos jours. Il faut toute fois signaler que la qualité des données de diffraction est essentielle et qu'une stratégie appropriée doit être mise en œuvre pour son application [34].

La méthode de minimisation par moindre carré est une technique de recherche locale, il est donc nécessaire de débiter l'affinement avec un model correct, assez proche de la structure réelle du matériau. Le profil global d'un diagramme de diffraction est considéré comme étant la somme de tous les profils de raies individuels et chaque point du diagramme comme une observation indépendante. Les paramètres de maille définissent la position angulaire des réflexions de Bragg et un modèle structural initial permet d'estimer l'intensité de chacune de réflexion. Ces contraintes structurales, associées aux paramètres d'ordre instrumental, sont affinées par moindres carrées jusqu'au meilleur ajustement entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé.

La procédure des moindres carrés, permet de comparer le diagramme observé et celui calculé à partir d'un modèle approprié.

Au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld, plusieurs paramètres, répartis généralement en deux catégories, sont autorisés à varier simultanément:

- Les paramètres structuraux, relatifs au contenu de l'unité asymétrique (position, paramètres de déplacement atomique et taux d'occupation des atomes) et incluant également le facteur d'échelle.
- Les paramètres de modélisation, qui regroupent les facteurs de profils des raies de diffraction (position, dispersion...), l'origine du diagramme et la modélisation du fond continu réalisée, l'asymétrie et les coefficient du polynôme.

L'ajustement du diagramme calculé au diagramme observé peut alors se traduire par des facteurs d'accord R suivants:

- Le facteur de profil R_p et le profil pondéré R_{wp} .
- Le facteur de Bragg R_B

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{calc}|}{\sum_K I_K}$$

Ou I_k : l'intensité intégrée observée de la $K^{\text{ième}}$ réflexion

I_K^{calc} : l'intensité intégrée calculée de la $K^{\text{ième}}$ réflexion

- Le R_{Bragg} constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.
- La valeur de R_{wp} tend à être relativement peu sensible aux paramètres structuraux [35].

Le facteur R_{Bragg} est celui qui se rapproche le plus de R conventionnel de l'affinement à partir des intensités intégrées recueillies des rayons X sur monocristal. D'une manière générale on estime que si R_{Bragg} est inférieure à 10%, le modèle testé est correct.

On peut prendre aussi en considération le critère statistique (résidu de Rietveld) : χ^2

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$$
$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec:

N : nombre de points du spectre sur le domaine affiné.

P : nombre de paramètres affinis.

C : nombre de contrainte entre les paramètres affinis.

$(N-P+C)$ définit le nombre de degré de liberté.

χ^2 doit converger vers des valeurs proches de 1 pour que les résultats de l'affinement soient considérés corrects.

Les programmes utilisés dans ce mémoire **FULLPROF** [32] pour l'affinement structural, qui est basé sur la méthode de Rietveld. **SHELXS-97** et **SHELXL-97** [36] destinés à la résolution structurale à partir des données de monocristaux, mais également les programmes adaptés aux poudres, **EXPO** [37].

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

soient ensuite libérées afin d'obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle calculé.

II.2. ASPECT PRATIQUE

II.2.1. Le logiciel FULLPROF [38]

Parmi les nombreux programmes d'affinement de profil de type Rietveld, il existe le logiciel FULLPROF (Rodrigues-Carjaval, 1990). Il permet de traiter des diagrammes de diffraction de poudre obtenus avec les rayons X ou des neutrons. Le code source de FULLPROF est écrit en Fortran 90. Pour faire fonctionner le programme, deux fichiers d'entrée sont au moins nécessaires.

L'un est le fichier de contrôle dans lequel l'utilisateur doit consigner toutes les données cristallographiques et instrumentales (fichier.pcr). L'autre contient l'ensemble des intensités individuelles enregistrées (fichier.dat). Ce fichier est optionnel si on souhaite simuler un diagramme donné dans des conditions de mesure définies.

Plusieurs fichiers de sortie renseignent à la fois sur les différentes variables ajustées lors de l'affinement, leur écart-type et donnent une analyse de la qualité de l'affinement en précisant les valeurs prises par les facteurs de convergence. Ils génèrent également le diagramme calculé.

II.2.2. Présentation du fichier principal d'entrée fichier.pcr

Ce fichier contient les paramètres nécessaires à l'affinement du diagramme. On présente ci-dessous un exemple pour LiMn2O4 :

Fichier .pcr	
COMM Dicol solution: 1 (Automatic generated PCR file)	1
! Files => DAT-file: T55, PCR-file: p55f	
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut	
0 5 2 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0	4
!	
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo 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	7

.OUT	Le plus complet-tous détails affinements, convergence etc	Toujours crée 1
.SUM	Résumé de .OUT après le dernier cycle d'ffi. – le plus utile	Toujours crée
.PRF	Profils calc. /obs. pour tracés graphiques	IPL2
.HKL	Liste des réflexions	JLKH
.SYM	Liste des opérateurs de symétrie	JSY
.FOU	Pour cartes de Fourier	JFOU
.RPA	calculs distances/angles <i>BONDSTER voir .DIS</i>	JCIL
.DIS	calculs distances/angles	JDIST (ligne19)
.ATM	Liste des atomes	

Le fichier .OUT donne des indication complètes sur l'affinement, cycle après cycle. Il est rarement utile si tout se passe normalement. Mais:

- Il peut aider à détecter des erreurs dans le fichier d'entrée (.PCR)
- En cas de difficultés de convergence, corrélations etc., il devient utile pour identifier la cause de difficultés.

Le fichier .SUM est une version du .OUT. C'est le plus utile. Il contient les détails de la procédure d'affinement et les résultats du dernier cycle. A consulter aussi pour examiner les σ sur les variables.

II.2.4. Présentation du fichier fichier.dat

Transfert et formatage des données RX (fichier .UXD):

FullProf sait lire la plupart des formats de données (voir fichier .PCR, paramètre INSTRM, ligne 7). Pour un format très universel, remplacer toutes les lignes d'en-tête par une première ligne unique-chiffres séparés par des espaces:

2 θ (min) step 2 θ (max)

II.2.5. Stratégie d'affinement avec FULLPROF

- Faire d'abord un affinement de profil total (*'pattern matching'*) pour disposer de bonnes valeurs des paramètres de maille et de profil (U V W η ...)

- Faire un premier: $n = 0$ (ligne 13) et $IRF = 0$ (ligne19)
- Libérer les variables progressivement.
- Exclure les régions de fond continu.
- Priorités d'affinement

(1) affinement de profil:

Ordre	L'affinement
1	Zero <i>ou</i> Sycos (ligne 14)
2	Fond continu (si affinées)- 3 premiers termes (ligne17)
3	Paramètres de maille (ligne29)
4	Termes suivants du fond continu
5	W (termes constant profil de raie) puis V (ligne27)
6	η (ligne 26) et éventuellement X(ligne27)
7	U (profil de raie) (ligne27)
8	Paramètres d'asymétrie (ligne30)
9	Paramètres d'orientation préférentielle Prefl (ligne30).

(2) affinement structural :

Ordre	L'affinement
1	Facteur d'échelle (ligne26)
2	Zero <i>ou</i> Sycos (ligne14)
3	Fond continu (si affinée)-3 premiers termes (ligne17)
4	Paramètres de maille (ligne 29)
5	Termes suivants du fond continu
6	Paramètres de profil W, V, η (ligne26-27)
7	Position atomiques (ligne25) & Bov (ligne26)
8	Occupation des sites (ligne25)
9	Biso (ligne25)

Comment juger du résultat d'un affinement?

- Faire des agrandissements graphiques.
- Observer les valeurs de
 - R_{wp} (appréciation du *modèle*)
 - R_{exp} (appréciation de la *statistique*)

$$- \chi^2 \text{ sachant que } \chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

(Bon Rwp typiquement 7-10%, mais aussi 15% si R_{exp} élevé).

- Vérifier graphiquement en cours d'affinement si les indices des réflexions mal emboîtées ne correspondent pas à une orientation préférentielle.
- Principales causes d'erreurs systématiques: orientation préférentielle, fond continu, hypothèses de description des profils de raies (équation de Gaglioti, élargissement anisotrope puis absorption), instabilités mécaniques ou du faisceau incident

II.3. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES:

II.3.1. Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER)

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER) opérant en géométrie focalisant de type Bragg- Brentano (**Figure II.1**). Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

- La source de rayons X produit par une anticathode de cuivre et alimenté par un générateur fonctionnant sous 1800 W (45 k V, 40 mA). L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6°.
- 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, a focalisé asymétrique (courte distance focale $a = 124 \text{ mm}$, longue distance focale $b = 216 \text{ mm}$).
- L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de diamètre 401 mm.
- Un compteur à scintillation munie d'un discriminateur d'impulsion, permet l'acquisition des données. La fente d'analyse, d'une ouverture de $0,05^\circ$, est placée à l'intersection 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 .

Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction étant exploité par le logiciel DIFFRAC-AT développé par SOCRIM [1].

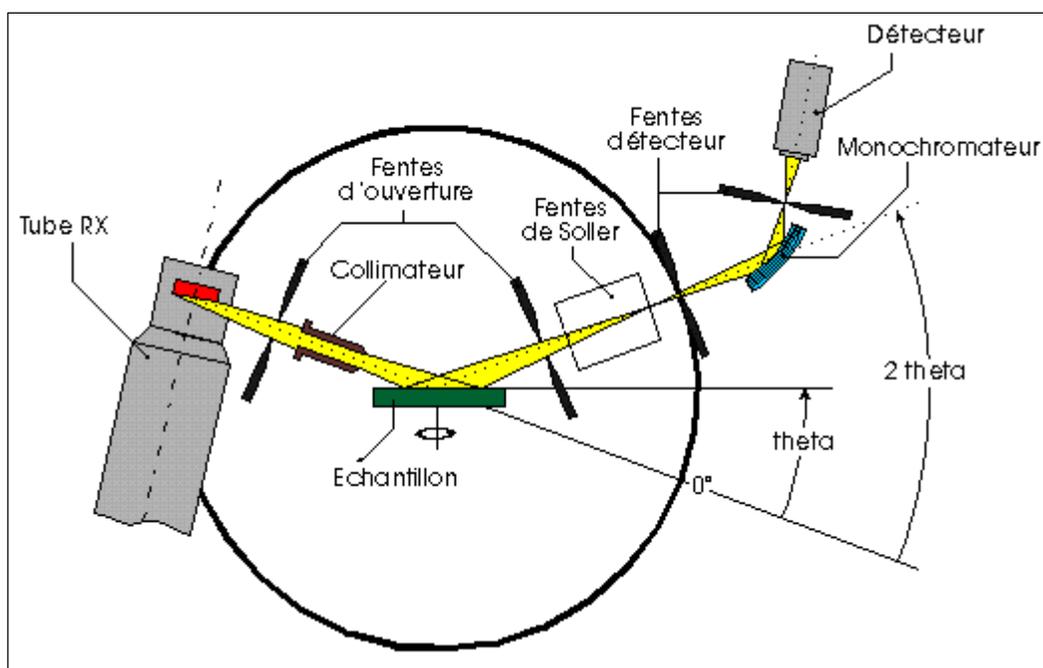


Fig II.1. Diffractomètre SIMENS D500

II.3.2. L'analyse thermique

a. Généralité sur l'analyse thermique

L'analyse thermique constitue le terme général pour désigner un ensemble de technique ayant en commun le fait de permettre la mesure, en fonction de la température ou du temps, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon [1].

Ces mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon. Généralement placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé [39].

Les méthodes d'analyses thermiques des solides (ATD, DSC, ATG). Sont complémentaires de la thermodiffraction X dans la caractérisation et l'étude du comportement en fonction de la température de tout matériau solide subissant des modifications de composition (déshydratation, décomposition, oxydation, réduction) ou/et de structure (transition, changement de phase).

b. L'analyse calorimétrique différentielle DSC

Technique permettant la détermination des variations d'énergie causées par des réactions ou autre 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 [1]. Cette anomalie se manifeste par un dégagement (réaction exothermique) ou une absorption (réaction endothermique) de chaleur [39].

c. L'analyse thermique différentielle ATD et thermogravimétrie ATG

ATD: Technique permettant d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température, la différence de température entre échantillon et un milieu de référence [1].

ATG: Cette technique adaptée à l'étude des variations de masse, l'allure d'une courbe thermogravimétrie dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse d'échauffement ou de refroidissement) [39].

L'analyse thermique différentielle associée à la thermogravimétrie est également très utile pour étudier diverses réactions à haute température et pour déterminer les conditions optimales pour la synthèse de composés, tels des perovskites complexes ou des nitrures.

L'analyse thermique différentielle s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Il est important de préciser que le cortège minéralogique et pétrographique utilisé par le potier ne se retrouve pas dans le produit final.

Les mesures thermogravimétrie TG, les analyses calorimétriques différentielles DSC et les analyses thermiques différentielles ATD ont été réalisés au moyen d'un ensemble **thermoflex RIGAKU**. Cet instrument permet de réaliser l'analyse (TG) seule ou les analyses simultanées TG- ATD ou TG-DSC. Il s'agit ici de l'analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance telle qu'elle a été définie plus haut.

Ces analyses sont généralement effectuées sous courant de gaz qui dans ce mémoire seront l'air. Cette thermobalance permet la pesée in situ de l'échantillon au centième de milligramme [10].

II.3.3. La fluorescence RX:

a. Généralité :

Les rayons X sont une radiation électromagnétique découverte par Wilhelm Röntgen à la fin du XIXe siècle. Les photons X sont produits après éjection d'un électron "orbital" interne d'un atome excité. Un faisceau de rayons X traversant la matière est soumis à trois processus : l'absorption, la dispersion et la fluorescence.

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) 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, 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 détecter les éléments légers (faible numéro atomique Z) : l'analyse de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicat et nécessite l'utilisation de canaux spécifiques à ces éléments.

Globalement, l'échantillon à analyser est placé 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.

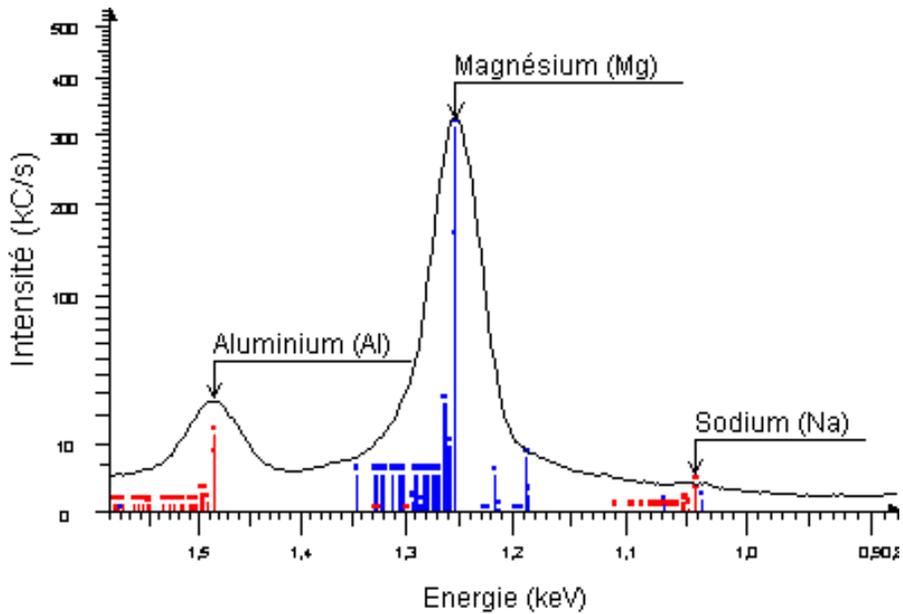


Fig. II.2. Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon

La fluorescence X est une émission secondaire de rayon X, caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon [40].

b. La fluorescence:

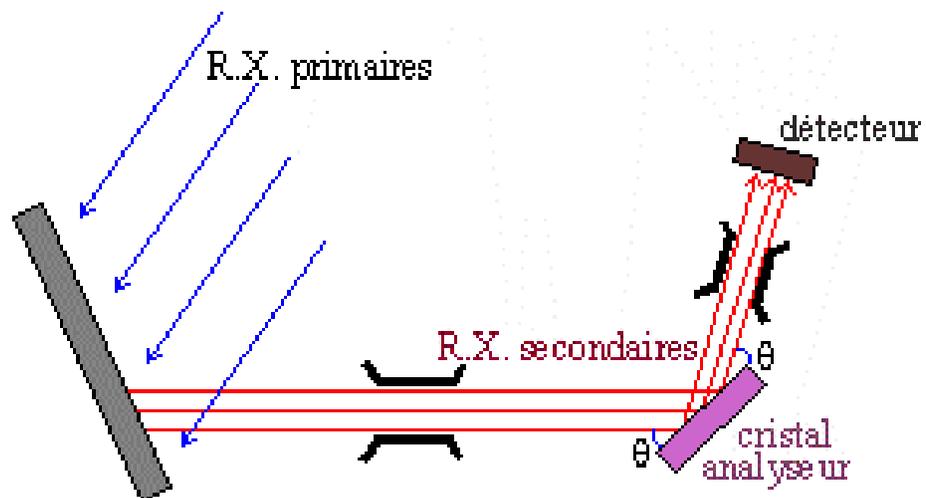
La fluorescence est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux afin de connaître la technique de fabrication des objets, d'établir des classifications des collections et de retrouver les provenances à partir d'objets des fouilles découvertes dans les ateliers et utilisés comme éléments de référence [40].

c. Analyse chimique par fluorescence :

La fluorescence X permet de travailler sur tout type d'échantillon. De plus ces techniques ne nécessitent pas de source de RX monochromatique. Leur sensibilité est de l'ordre du ppm (1 particule par million).

1. Spectrométrie à dispersion de la longueur d'onde :

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF) est une technique d'analyse multi élémentaire non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeures et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}^{-1}$. Son domaine d'investigation, s'étend du Bore (N=5) à l'Uranium (N=92). Elle a pour avantages une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses et une bonne reproductibilité [41].



Cette technique permet de mesurer les longueurs d'onde caractéristiques de l'atome (analyse chimique qualitative) ainsi que l'intensité du rayonnement émis caractéristique du nombre d'atomes émetteurs (analyse chimique quantitative). Cette méthode, bien qu'ayant une très bonne résolution en longueurs d'onde, est très lente.

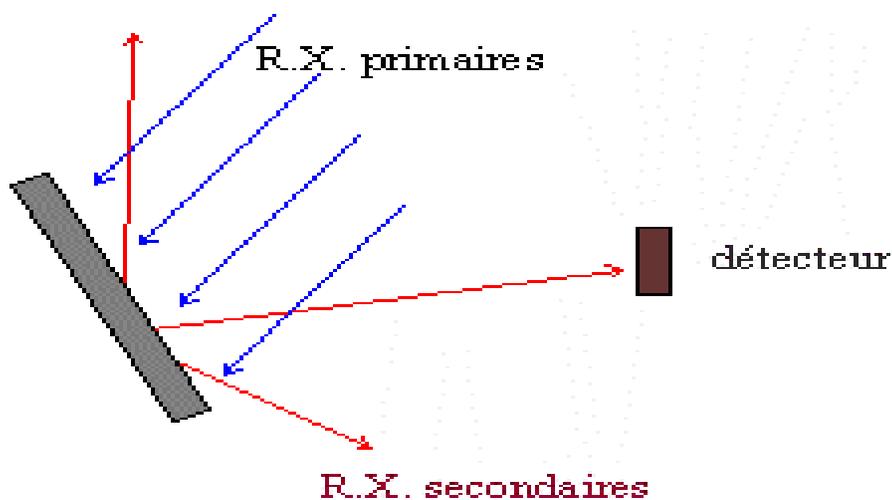
1.1. Principe de la méthode : lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristique des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. La séparation des raies d'émission après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur (application de la loi de Bragg). Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités corrigées des effets inter éléments sont corrélées linéairement avec les concentrations certifiées des matériaux de référence [41].

On utilise pour cela la diffraction sur des cristaux.

1.2. Analyseur du rayonnement de la fluorescence X :

Le système à dispersion angulaire est composé d'un goniomètre muni, au centre, d'un cristal analyseur et, sur sa circonférence, d'un détecteur mobile. Le rayonnement de fluorescence X collimatée en un faisceau de rayons parallèles tombe sur le cristal analyseur. Celui-ci diffracte ces rayonnements selon des angles liés à la longueur d'onde de chaque raie par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$. L'électronique de mesure permet de séparer les raies de premier ordre des raies de second ordre [40].

2. Spectrométrie à dispersion d'énergie



Chaque photon X crée des charges électriques dont le nombre est proportionnel à l'énergie du photon incident. Si on les compte, on connaît l'énergie du photon X. Cela permet de tracer instantanément le spectre RX. La résolution est moins bonne et le détecteur doit être toujours alimenté en azote liquide.

d. Méthodes expérimentales :

1/ Analyse qualitative :

L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. L'analyse globale peut être directement effectuée sur l'objet ou l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieure à celui du calcium doit être effectuée sous balayage de l'Hélium ou

sous vide, car l'air absorbe les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 3\AA . La surface analysée varie de 20 cm^2 à $0,2\text{ cm}^2$ selon la quantité d'échantillon disponible [42].

2/ Analyse quantitative :

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. En effet, la granulométrie et la nature des minéraux influents sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine [42].

Différents modes de préparations de l'échantillon peuvent être envisagés :

- Méthode de la perle au borax : 15 à 100 mg de prélèvement sont fondus dans du tétra borate de Lithium contenant 15% D'oxyde de Lanthane (alourdisseur). Le verre fondu est coulé dans une coupelle de platine. Il peut être étiré pour obtenir un disque de 15 mm de diamètre seulement. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques. L'alourdisseur (La_2O) réduit les effets de la matrice pour les éléments légers [42].
- Etalons : une quarantaine d'étalons naturels servent de référence pour l'analyse élémentaire [42].
- Eléments analysés : dix_huit élément majeurs, mineurs et traces sont analysés quantitativement dans les silicates selon leur teneur: Si, Al, Ca, K, Ti, Fe, Mn, P, Mg, Na, Pb, Cu, Sn, Sb, Rb, Zr.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Boudaren, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (2002).
- [2] Ch. Muller, Thèse, Université J. Fourier –Grenoble 1 (1996).
- [3] N. Benchiheb, Thèse de magister, Université de Constantine (2001).
- [4] A. Boulouf, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (1993).
- [5] D. P. Riley, E. H.Kisi, T. C. Hansen, A. W. Hewat (2001) *J. Am. Ceram Soc.* 85, in press.
- [6] D. K. Smith, *Modern Powder Diffraction*, vol. 20, (1989) 183-216.
- [7] H. M. Rietveld, *acta cryst*, 6 (1967) 266.
- [8] H. M. Rietveld, *j. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [9] J. Pannetier, Formation permanente ; diffraction par les matériaux poly Cristallins (1995) P06.
- [10] J. J.Rousseau, *cristallographie géométrique et radiocristallographie* (2000) 3.
- [11] M. M. Hall, V. G. Veeraghavan, H. Rudin et P. G. Winghell, *J. Appl. Cryst*, 10 (1977) 66.
- [12] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst*, 11 (1978) 10.
- [13] G. K. Wertheim, M.A. Butler, K. M. W et D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instru.*, 45 (1974) 1369.
- [14] R. A. Young., Willes D. B., Profil shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 430.
- [15] J. Pannetier. Formation permanente du CNRS. Nantes (1995).
Techniques d'analyse des diagramme de diffraction des rayons X et de Neutrons par les poudres.
- [16] J. Pannetier., powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994).
- [17] N. Tancret., Thèse, Université de Lille (1995).
Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre :
Application à quelques oxydes.
- [18] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci., *Nuclear Instruments*, 3 (1958) 223.
- [19] International Center for Diffraction Data (ICDD), *Powder diffraction File* (1993)
Newtown Square, P. A. (USA).

- [20] D. Louër, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92.
- [21] C. Runge, Phys. Z., 18 (1917) 509.
- [22] P. M. De Wolff, Acta Cryst., 10 (1957) 590.
- [23] J. W. Visser, 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] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Crystallographic DATA Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [30] International Centre for Diffraction Data (ICDD). NIST CDF data base (1994) Newton Square, P. A. (USA).
- [31] A. Le Bail, H. Duroy et J. F. Fourquet, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 447.
- [32] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), p. 127.
- [33] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on Powder Diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35.
- [34] S. Bouali, Thèse de magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2004).
- [35] J. Pannetier, Diffraction par les Matériaux Poly cristallins, (1995) p31.
- [36] G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. Université Göttingen, Allemagne (1997).
- [37] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camali, G. L. Carrozzini, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori et R. Rizzi, J. App. Cryst., 32 (1999) 339.
- [38] R. A. Young, ' The Rietveld Method', IUCr 1995.
- [39] R. Makhloufi, Thèse de magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2000).
- [40] Les Méthodes Scientifiques dans la lecture et la conservation des œuvres D'art, Ecole de Louvre, Muséologie, La documentation Française, 2^e édition Paris, (1985) 250 p.
- [41] H. Bougault et P. Cambon. Dispersive X-ray fluorescence analysis on board

Oceanographic vessel, *Mar. Geol.*, **(1973)** 37-41.

[42] Chap. 9: X rays fluorescence analysis, Jenkins, R., in *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment-Characterization of Materials, Part 1*, Edited by R.W. Chan, P., Haasen, E. J. Kramer, Volume 2A, Volume Editor E. Lifshin, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH, **1992**.

CHAPITRE III

LA CHIMIE DES OXALATES DE BARYUM,

CALCIUM ET DE STRONTIUM

III.1. Introduction

L'essentielle des travaux présents dans ce mémoire est consacré à l'étude de précurseurs à base d'oxalate, oxalate mixte de Baryum, Calcium et de Strontium. Dans ce chapitre on exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base de Baryum, Calcium et de Strontium.

III.2. La chimie des oxalates de Baryum, Calcium et de Strontium

III.2.1. les oxalates de Calcium

Dans le sédiment urinaire, on peut retrouver deux formes d'oxalates de calcium. La forme la plus fréquente est l'oxalate de calcium dihydraté. Le nom minéralogique de l'oxalate de calcium $\text{Ca C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ est Weddellite. L'autre forme est l'oxalate de calcium monohydraté dont le nom minéralogique est la Whewellite. Les deux formes ont des caractéristiques cristallographiques différentes. Il semble que le magnésium joue un rôle important dans la formation des cristaux d'oxalate ainsi lorsque le rapport Ca/Mg est élevé (2,0) la cristallisation s'oriente vers la Whewellite tandis que lorsque le rapport est faible (0,5) la cristallisation produit une bonne proportion (60%) de Weddellite. Les cristaux d'oxalate de calcium se retrouvent principalement dans une urine acide mais ceux-ci peuvent être vus dans des spécimens légèrement alcalins.

a. Weddellite: l'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

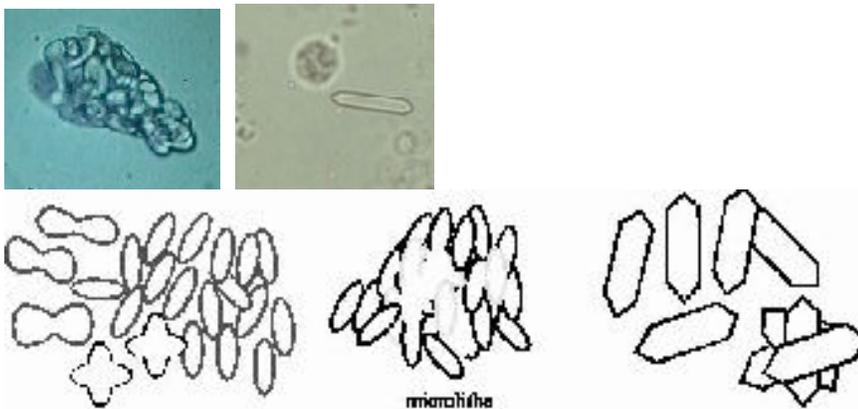


La Weddellite ou oxalate de calcium dihydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système tétragonal. Avec les paramètres de maille suivante : $a = 12.371\text{\AA}$, $c = 7.357\text{\AA}$, et $\alpha = 90^\circ$ [1].

La forme classique de celle-ci est la bi-pyramide à huit faces. Au microscope, la Weddelite se reconnaît facilement par sa forme qui rappelle une enveloppe. Des formes plus complexes de Weddelite sont possibles. La forme en haltère n'est pas rare. Celle-ci ne présente ni arêtes ni aucun angle précis. Cette forme est en réalité une agglomération micro cristalline modifiée qui prend la forme d'un disque biconcave.

La présence de la Weddelite a ordinairement peu de significations cliniques.

b. Whewellite: l'oxalate de calcium CaC_2O_4, H_2O



La Whewellite CaC_2O_4, H_2O est une forme rare de cristallisation d'oxalate de calcium. En théorie, la Whewellite ou oxalate de calcium monohydraté cristallise sous forme de feuillets monocliniques avec les paramètres de maille suivantes : $a = 6.29\text{\AA}$, $b = 14.583\text{\AA}$, $c = 10.116\text{\AA}$ et $\beta = 109.46^\circ$ [2]. Mais dans la majorité des cas celle-ci précipite sous forme de lamelles ovales.

c. L'oxalate mixte de calcium et de zirconium pentahydraté

L'oxalate mixte de calcium et de zirconium pentahydraté $Ca_2Zr (C_2O_4)_4, 5H_2O$ 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 calcium 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 $Ca_2 Zr (C_2O_4)_4.5H_2O$ ont été formés lentement à l'intérieur du gel.

Ce composé cristallise dans le système orthorhombique $Pna2_1$ [3] avec les paramètres de maille suivants : $a = 8.418 (5) \text{\AA}$, $b = 15.888 (8) \text{\AA}$, $c = 15.888 (8) \text{\AA}$

III.2. 2. Les oxalates de Baryum

a. $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$

Ce composé a été obtenu par addition goutte à goutte de 500ml d'une solution de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck p.a) de concentration 0.2M à une solution contenant 500ml de $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (Merck p.a) de concentration de 0.2M à température ambiante. Les cristaux de $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$ ont été lavés par l'eau distillé et séché à température ambiante. La structure de $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$ 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: $a = 8.692(1) \text{ \AA}$, $b = 9.216(1) \text{ \AA}$, $c = 6.146(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.094(3)^\circ$, $\beta = 95.492(3)^\circ$, $\gamma = 64.500(3)^\circ$.

b. $\alpha\text{-}BaC_2O_4$ et $\beta\text{-}BaC_2O_4$

Deux composés a été obtenus à partir de la décomposition de $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$ en BaC_2O_4 qui sont : $\alpha\text{-}BaC_2O_4$ et $\beta\text{-}BaC_2O_4$ [4]. Ces deux structures ont été résolue par la diffraction des rayons X par poudre. Ils ont une solution triclinique avec des paramètres de maille suivants :

$\alpha\text{-}BaC_2O_4$: $a = 5.137(3) \text{ \AA}$, $b = 8.764(6) \text{ \AA}$, $c = 9.006(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.57(4)^\circ$, $\beta = 98.68(5)^\circ$, $\gamma = 99.53(5)^\circ$

$\beta\text{-}BaC_2O_4$: $a = 8.71(2) \text{ \AA}$, $b = 6.99(3) \text{ \AA}$, $c = 9.91(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.4(2)^\circ$, $\beta = 96.0(2)^\circ$, $\gamma = 92.9(2)^\circ$

c. L'oxalate acide de Baryum dihydraté $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ [5]

Ce composé a été préparée suivant la méthode donnée par BRUHNS [6]. Dans un bécher A de 1l contenant 200 cm^3 de solution aqueuse 0.25 M de chlorure de baryum et 8 cm^3 d'une solution concentrée de chlorure d'hydrogène ($d = 1.18$), on dispose un seconde bécher B de 250 cm^3 contenant 200 cm^3 d'une solution normale d'acide oxalique. On introduit ensuite un volume en d'environ 500 cm^3 d'eau distillée dans le récipient A, de façon à mettre en contact par diffusion les ions Ba^{++} et $C_2O_4^{=}$. Leur diffusion lente est obtenus en siphonnant par l'intermédiaire d'un capillaire le volume indiqué d'eau distillé depuis un troisième récipient C. une fois l'opération terminée, l'ensemble est abandonné à température ambiante. Au bout d'une quinzaine de jours, apparaissent des cristaux aciculaires et transparents d'oxalate $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ pouvant atteindre jusqu'à 2 cm dans leur grande dimension.

d. L'oxalate de Baryum dihydraté $BaC_2O_4, 2H_2O$

La structure $BaC_2O_4, 2H_2O$ a été résolue à partir des données de diffraction des Rayons X synchrotron par poudre et par monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique $P_{21/C}$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 7.538(1) \text{ \AA}$, $b = 11.062(1) \text{ \AA}$, $c = 7.105(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 105.42^\circ$ [7].

e. L'oxalate titanyle de Baryum $BaTi(C_2O_4)_2, 4.5H_2O$

L'oxalate titanyle de baryum a été déterminée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal et résolue dans un système monoclinique $P_{21/C}$ [8] avec un facteur de reliability $R = 5.6\%$. Les paramètres de maille sont : $a = 13.382(2) \text{ \AA}$, $b = 13.812(2) \text{ \AA}$, $c = 14.044(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 91.481(1)^\circ$.

f. L'oxalate mixte de baryum et de zirconium heptahydraté

Ce composé 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 baryum 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 $Ba_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$ ont été formés lentement à l'intérieur du gel. La structure a été résolue dans un système monoclinique $C2/c$ [3] avec des paramètres de maille suivants : $a = 9.830(2) \text{ \AA}$, $b = 29.019(6) \text{ \AA}$, $c = 9.178(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 122.248(4)$.

III.2.3. Les oxalates de Strontium

a. Oxalate de Strontium $Sr (C_2O_4)$

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 cm^3), a été chauffé à 240°C pendant 2 heures. Après un refroidissement lent de $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ et un lavage

avec de l'eau distillée (300cm³), les cristaux de SrC₂O₄ 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 : $a = 57.341(2) \text{ \AA}$, $b = 56.012(1) \text{ \AA}$, $c = 58.267(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.41 (3)^\circ$ [9].

b. oxalate acide de strontium $Sr(HC_2O_4) \cdot \frac{1}{2} (C_2O_4) \cdot H_2O$:

Le composé a été obtenu 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 millipores de 0.2 μ m. La poudre blanche a été séchée en air. Ce composé est monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 6.341(1) \text{ \AA}$, $b = 16.880(2) \text{ \AA}$, $c = 5.7798 (8) \text{ \AA}$, $\beta = 97.60 (1)^\circ$ [10].

c. L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté

Ce composé 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 I4₁/acd [3] avec des paramètres de maille suivants : $a = 16.139(4) \text{ \AA}$, $c = 18.247(6) \text{ \AA}$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Acta crystallographica 18, **(1965)**, 917-921.
- [2] American Mineralogist 65, **(1980)**, 327-334.
- [3] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, J. Solid State Chemistry 177, **(2004)**, 4269-4281.
- [4] A. Norlund Christensen, R. G. Hazell, I. C. Madsen, Acta Cryst. B58, **(2002)**, 808-814.
- [5] J. Claude Mutin, Ginette Watelle- Marion, Yves Dusausoy et Jean Protas. Bulletin de la société chimique de France **1972** N° 12.
- [6] G. Bruhns. Z. anorg. allg. Chem., 95, **(1916)**, 194.
- [7] A. Norlund Christensen, R. G. Hazell, A. M. T. Bell et A. Altomare. Journal of Physics and Chemistry of Solids 56, **(1995)**, 1359-1362.
- [8] M. Louer, D. Louer, F. J. Gotor et J. M. Criado, Solid State Chemistry 92, (1991), 565-572.
- [9] Daniel J. Price, Annie K. Powell, Paul T. Wood, Polyhedron, 18, **(1999)**, 2499–2503.
- [10] G. Vanhoyland, F. Bourée, M.K. Van Bael, J. Mullens, and L.C. Van Poucke, J. Solid State Chem., 157, **(2001)**, 283-288.

CHAPITRE IV

INDEXATION ET DÉTERMINATION DE

STRUCTURE $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$

IV.1. Introduction

La méthode privilégiée de détermination structurale de matériaux cristallins est la diffraction des rayons X par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale.

La connaissance du réseau cristallin est accessible en étudiant le diagramme de diffraction des poudres, qui permet de déterminer, les indices (hkl) de la famille des plans correspondante, pour chaque raie.

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

Les travaux le plus récents en ce qui concerne l'indexation automatique d'un diagramme de diffraction de RX par un solide polycristallins ont montré que les chances de succès sont actuellement très grandes, de l'ordre de 95%, lorsque les données expérimentales sont de haute qualité [1]. Pour notre part, nous avons utilisé, pour la détermination des mailles, le programme DICVOL 04 [2] basé sur la troisième méthode citée dans le chapitre II (méthode d'indexation).

Au cours de nos tentatives, de préparation des oxalates mixtes, nous avons isolé un nouveau composé dont les analyses révéleront qu'il s'agit du Baryum Calcium oxalate de formule chimique $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$.

Ce chapitre comprendra donc trois parties qui concerneront successivement, la synthèse de ce composé, l'indexation et la détermination de sa maille et la mise en évidence de son mécanisme de décomposition.

IV.2. Programme d'indexation des poudres DICVOL04

La méthode dichotomique dans l'indexation automatique du digramme de diffraction des poudres a été introduite par D.Louër et M. Louër [3]. En 1972. Elle basé sur la variation dans l'espace directe des longueurs des arrêtes de la maille et l'angle entre les axes des rangées, qui vont être réduits progressivement par la procédure dichotomique.

L'indexation nécessite la connaissance des positions exactes des raies de diffraction.

Ces positions sont déterminées par le programme de Fitting.

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

Le fichier de sortie (*.DIC) servira par la suite de fichier d'entrée pour le programme Dicvol91 [4].

DICVOL : est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme Dicvol 91 [4], les 20 premières raies du diagramme, pour les quelle une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. La version la plus récente est DICVOL04 [2]. Cette dernière propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles.

Le fichier (*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : Amax, Bmax, Cmax, β max, Vmax. Le fichier (*.out) montre les résultats de l'indexation.

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

IV.3. Préparation de l'échantillon

Dans un premier temps, 1mole de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99 % pure de Fluka-Garantie fur) et 1mole de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98,5%pure de Panreac) ont été dissout dans une solution contenant 20 ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'acide oxalique de concentration $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ 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.

La poudre déposée sur le porte échantillon et pressé manuellement à l'aide d'une lame en verre de surface plane. Cette opération, nécessaire aux enregistrements aux RX fonctionnant en

géométrie Bragg- Brentano, risque malheureusement, si la poudre est trop pressée, de favoriser une orientation préférentielle qui sera gênante pour exploiter les intensités des raies [5].

IV.4. Enregistrement et exploitation des spectres :

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

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

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre **D500 SIMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 8° - 40° (2θ) avec un pas de 0.04° (2θ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas. La **figure IV.1** montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$.

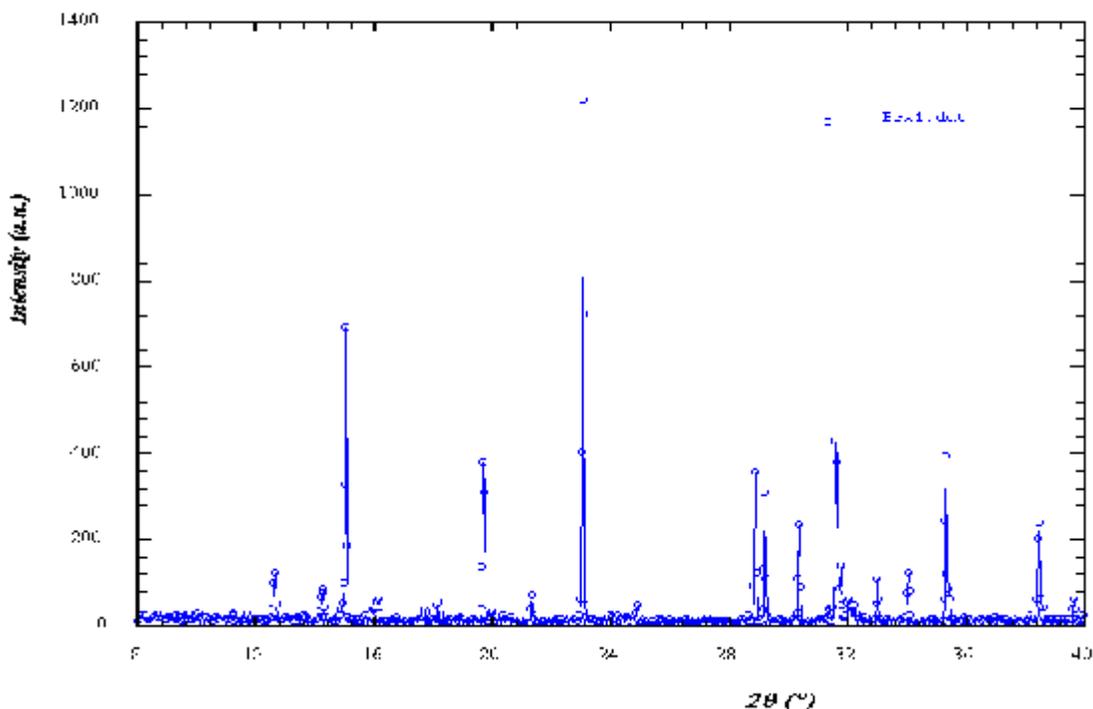


Figure IV.1 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$

IV.5. Résultats et discussions

a) Détermination des positions des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «win- fit» du logiciel WinPloter [6]. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu. Le résultat de Fitting obtenu par ce logiciel, pour la raie 15.03° en 2θ pour le composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$ est représentée dans les *figures IV.2 - IV.3*.

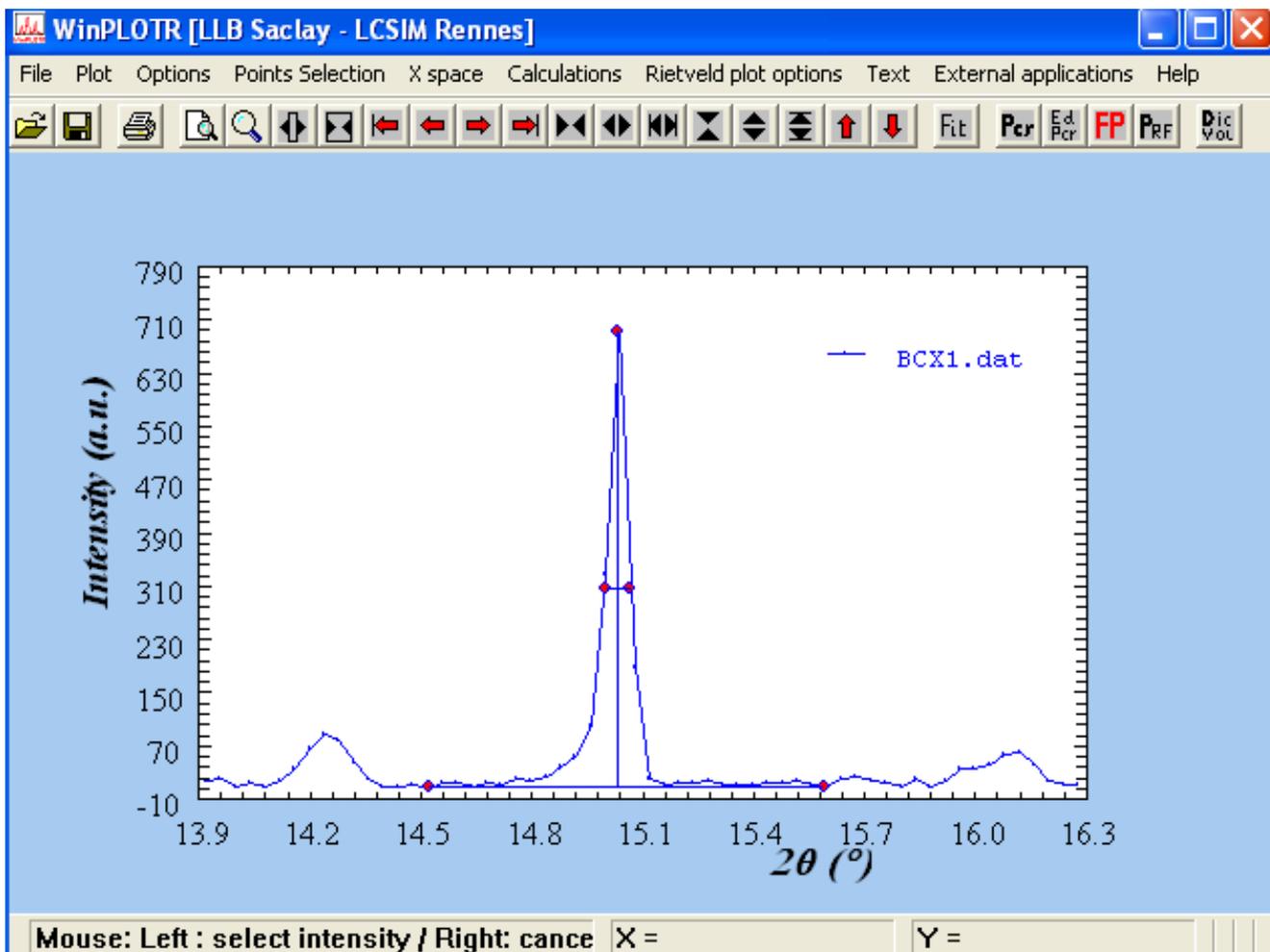


Figure IV.2: Exemple d'application de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$

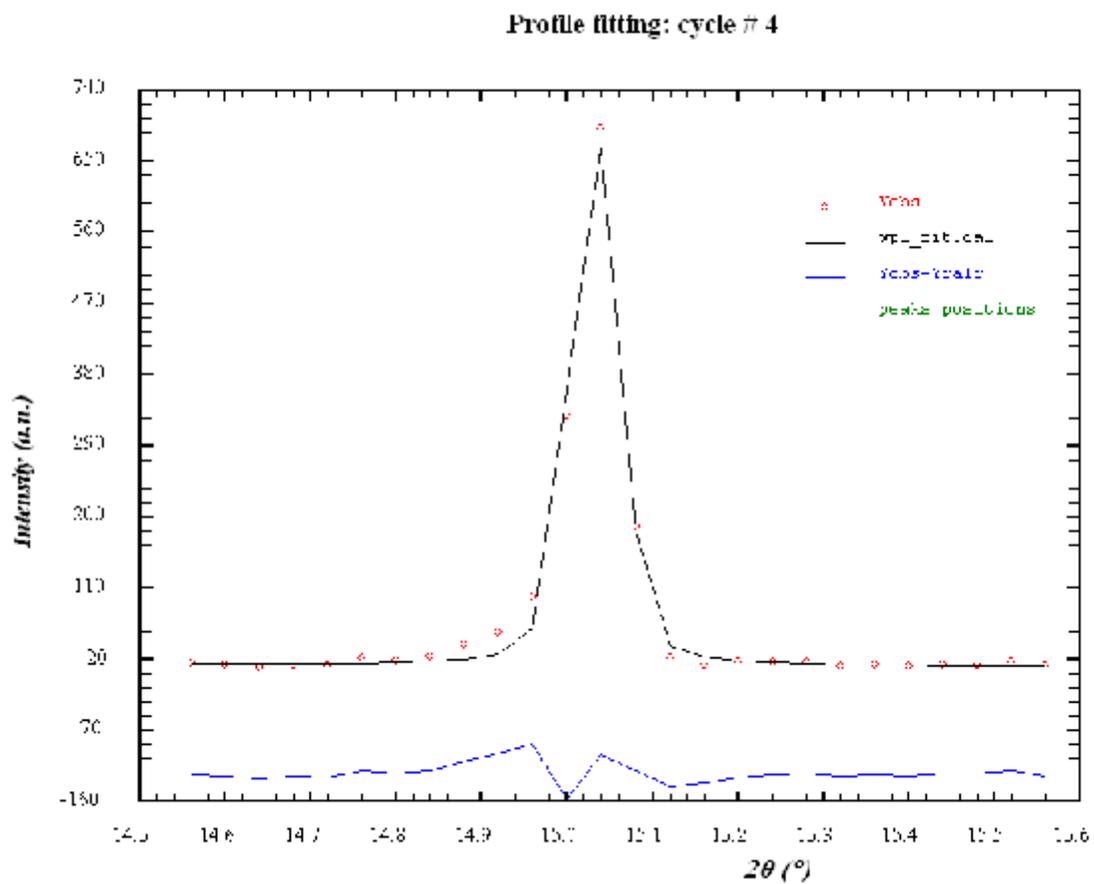


Figure IV.3: Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les détails de fitting, position des raies, intensités et les facteurs de qualité R_p et R_{wp} , sont regroupés dans le *tableau IV.1*

Tableau IV.1 : Résultat du Fitting obtenu par le programme « win-fit » du logiciel WinPloter pour le composé BaCa (C₂O₄)₂, n H₂O

Position	Intensité	Facteur de qualité	
		R _p	R _{wp}
9.992	<1	6.4	8.3
10.007	<1	0.6	0.9
10.089	<1		
10.305	<1	3.5	5.3
11.449	4	8.1	10.5
12.627	10	2.5	2.9
14.248	12	5.4	12.5
15.033	54	10.7	17.5
15.975	3	3.9	4.7
16.103	7		
18.142	4	3.4	4.2
18.271	<1		
19.690	34	11.5	15.7
20.498	<1	6.1	10.2
20.798	<1		
21.103	<1	23.4	29.3
21.316	8	9.4	13.5
23.046	98	11.6	16.1
24.876	3	16.2	22.8
25.516	<1	35.3	40.8
25.672	1		
Moyenne générale		R _p = 9.86	R _{wp} = 13.45

b) Indexation du diagramme de poudre :

L'indexation du diagramme de poudre a été réalisée à l'aide du programme **DICVOL 04** [2] a conduit à une maille monoclinique de paramètres : $a = 9.000 (3) \text{ \AA}$, $b = 17.646 (7) \text{ \AA}$, $c = 8.815 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.6 (4)^\circ$ et $V = 1361.03 \text{ \AA}^3$ avec les figures de mérite $M_{20} = 27.0$ et $F_{20} = 57 (0.0079, 44)$. Les détails de cette indexation sont résumés dans le **tableau IV.2**

Le fichier .out de l'indexation représenté dans l'annexe

Tableau IV. 2 : Détails de l'indexation par DICVOL du $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{ H}_2\text{O}$

2θ cal	2θ obs	Diff 2θ	d(obs)	d (cal)
10.002	9.992	-0.010	8.8452	8.8377
10.002	10.007	0.005	8.8320	8.8377
10.086	10.089	0.003	8.7604	8.7638
10.299	10.305	0.006	8.5773	8.5826
11.454	11.449	-0.005	7.7237	7.7191
12.627	12.627	0.000	7.0047	7.0048
14.229	14.248	0.019	6.2112	6.2194
15.034	15.033	-0.001	5.8886	5.8881
16.140	16.103	-0.0037	5.5006	5.4872
18.143	18.142	-0.001	4.8859	4.8856
18.263	18.271	0.008	4.8517	4.8537
19.687	19.690	0.003	4.5051	4.5058
20.486	20.498	0.012	4.3293	4.3319
20.806	20.798	-0.008	4.2675	4.2660
21.100	21.103	0.003	4.2065	4.2071
21.306	21.316	0.010	4.1650	4.1669
23.041	23.046	0.005	3.8561	3.8570
24.890	24.876	-0.014	3.5764	3.5744
25.514	25.516	0.002	3.4881	3.4885
25.686	25.672	-0.014	3.4673	3.4654

Figure de mérite

M (20) = 27

F (20) = 57 (0.0079, 44)

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme **NBS* AIDS 83** [7] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = 9.006$ (2) Å, $b = 17.656$ (6) Å, $c = 8.821$ (2) Å, $\beta = 103.53$ (3) ° et $V = 1363.7$ (5) Å³. Les facteurs de qualité finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M_{20} = 18$ et $F_{20} = 36$ (0.0129, 44).

L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace Pm et $P2/m$. Le **tableau IV. 3** illustre les détails de l'affinement par **NBS* AIDS 83**.

Le fichier (*PDF EAPC. out*) représenté dans l'annexe.

Tableau IV.3 : Détails de l'affinement par NBS* AIDS83 du BaCa (C₂O₄)₂, n H₂O

N	D _{CAL}	D _{OBS}	HKL	2θ _{OBS}	2θ _{CAL}	Δ2θ
1	8.8281	8.8450	0 2 0	9.992	10.011	0.019
2	8.8281	8.8318	0 2 0	10.007	10.011	0.004
3	8.7560	8.7602	1 0 0	10.089	10.094	0.005
4	8.5763	8.5771	0 0 1	10.305	10.306	0.001
5	7.7144	7.7225	0 1 1	11.449	11.461	0.012
6	6.9999	7.0046	-1 0 1	12.627	12.635	0.008
7	6.2168	6.2111	-1 2 0	14.248	14.235	-0.013
8	5.8854	5.8885	0 3 0	15.033	15.041	0.008
9	5.5157	5.5433	-1 2 1	16.103	16.146	0.043
10	4.8846	4.8858	-1 3 0	18.142	18.147	0.005
11	4.8527	4.8516	0 3 1	18.271	18.267	-0.004
12	4.5048	4.5050	-1 3 1	19.690	19.691	0.001
13	4.3312	4.3292	-2 0 1	20.498	20.489	-0.009
14	4.2654	4.2674	-1 0 2	20.798	20.808	0.010
15	4.2064	4.2064	-2 1 1	21.103	21.103	0.000
16	4.1670	4.1649	0 1 2	21.316	21.305	-0.011
17	3.8572	3.8560	0 2 2	23.046	23.039	-0.007
18	3.5753	3.5763	2 0 1	24.876	24.883	0.007
19	3.4884	3.4881	-2 3 1	25.516	25.514	-0.002
20	3.4658	3.4672	0 3 2	25.672	25.683	0.011
M (2θ)				17.6		
F (2θ)				35.3		

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [8]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés |F_{obs}|. Cette opération s'effectue avec l'option "*full-pattern matching*" du programme FULLPROF [9] lequel est introduit dans le logiciel WinPlotter [6].

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

- Correction du décalage du zéro du détecteur ;

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

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

Plusieurs tentatives de résolution *ab initio* de la structure $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$ ont été entreprises à partir d'enregistrements précis de son diagramme de poudre à T ambiante.

Plusieurs calculs successifs de Fourier n'ont malheureusement permis de trouver que les positions des atomes lourds. Ceci est dû essentiellement au domaine d'enregistrement qui a été très petit et un temps de comptage court.

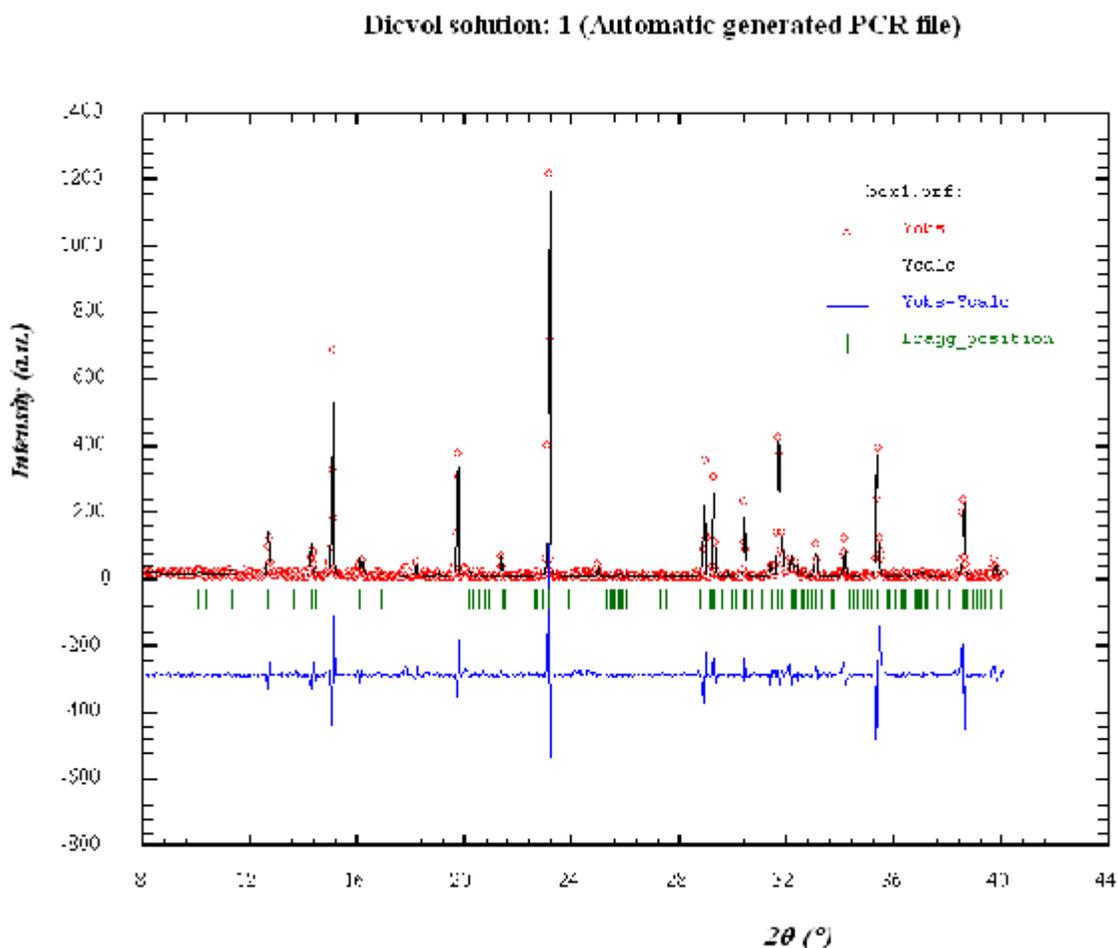


Fig IV.4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de profil la structure $\text{Ba Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$

IV.6. Etudes spectroscopiques

A une époque où les techniques d'analyse physico-chimique connaissent un essor considérable, il est primordial pour tout chimiste ou utilisateur d'avoir des connaissances sur ces méthodes. Les deux méthodes d'analyse utilisées dans ce mémoire et la spectroscopie de vibration IR et la spectroscopie fluorescence FX pour caractériser les composés synthétisés.

IV.6.1. La spectroscopie Infra-Rouge :

La région infrarouge, dont le domaine usuel s'étend de 0.7 à 100 μ m environ (c'est-à-dire 1400 à 100 cm^{-1}), présente un intérêt particulier pour le chimiste, car dans cette région les fréquences des radiations correspondent à celles des vibrations des molécules. Lorsque la fréquence de la radiation est la même qu'une fréquence de vibration de la molécule, elle est absorbée et la mesure de cette absorption nous donne des renseignements sur le système étudié. Il existe dans une molécule, au maximum $3N-6$ modes fondamentaux de vibrations (N étant nombre d'atome du système étudié), mais seuls seront actifs les modes vibratoires qui provoquent une modification du moment dipolaire.

IV.6.2. Les modes de vibration :

Un spectre infra-rouge se compose de plusieurs bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibration de la molécule, on distingue les vibrations de valence (ou élongation), généralement intenses et les vibrations de déformation.

Les modes de vibration fondamentaux se classent en :

- ❖ Vibration de valence symétriques $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de valence asymétriques $\sim 2926 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation ciseau $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation en torsion $\sim 1150-1350 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation balancement dans le plan $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation balancement hors du plan $\sim 1150-1350 \text{ cm}^{-1}$.

Le nombre de bandes d'absorption ne coïncide pas exactement avec ce nombre de mode de vibration : On n'observera pas de bande d'absorption si la vibration ne change pas la polarité totale de la molécule. On n'observera dans certains cas des bandes supplémentaires dues à harmoniques (absorption à un nombre d'onde à peu près double du nombre d'onde normal) ou à des combinaison (Comme ou différence de deux ou plusieurs vibrations fondamentales).Ainsi,

un spectre infra-rouge peut être très complexe et l'attribution structurale de toutes les bandes n'est généralement pas aisée.

Un spectre d'absorption infra-rouge est une véritable carte d'identité de la molécule. La région 1500-400 cm^{-1} , particulièrement riche en information, est appelée empreinte digitale de la molécule. Ainsi, à un spectre donné correspond une structure possible.

IV.6.3. La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) 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, diffraction des rayons X).

IV.7. Caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR et la spectroscopie de fluorescence FRX

Nous avons utilisé la spectrométrie de vibration IR et la spectroscopie de fluorescence FRX pour caractériser le composé synthétisé.

a) Caractérisation par Infra-Rouge :

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

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis d'une étape préliminaire de caractériser le composé synthétisé. L'oxalate mixte de Baryum Calcium $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$ présente une large zone d'absorption entre 3500 et 390 cm^{-1} *figure IV.5* qui correspondent aux vibrations suivantes :

- ν OH de l'eau associé (bande moyenne 3492-3201 cm^{-1}).
- Une bande d'absorption ν (C=O) vers 1616.2 cm^{-1} qui confirme la présence du groupement carbonyle.
- On observe le pic de vibration ν (C-O) à 1319.2 cm^{-1} .

- Les bandes de déformations δ (OH) apparaissent entre 804.3-507.2 cm^{-1}

Les principales bandes sont reportées dans le *tableau IV.4*.

Tableau IV.4 : bandes IR (cm-1) de BaCa (C₂O₄)₂, n H₂O

ν (cm-1)	Mouvements
3492.8-3201.6	ν (OH)
1616.2	ν (C=O)
1319.2	ν (C-O)
804.3-507.2	δ (OH)

La figure *IV.5* montre le *Spectre IR* du composé *BaCa (C₂O₄)₂, n H₂O*

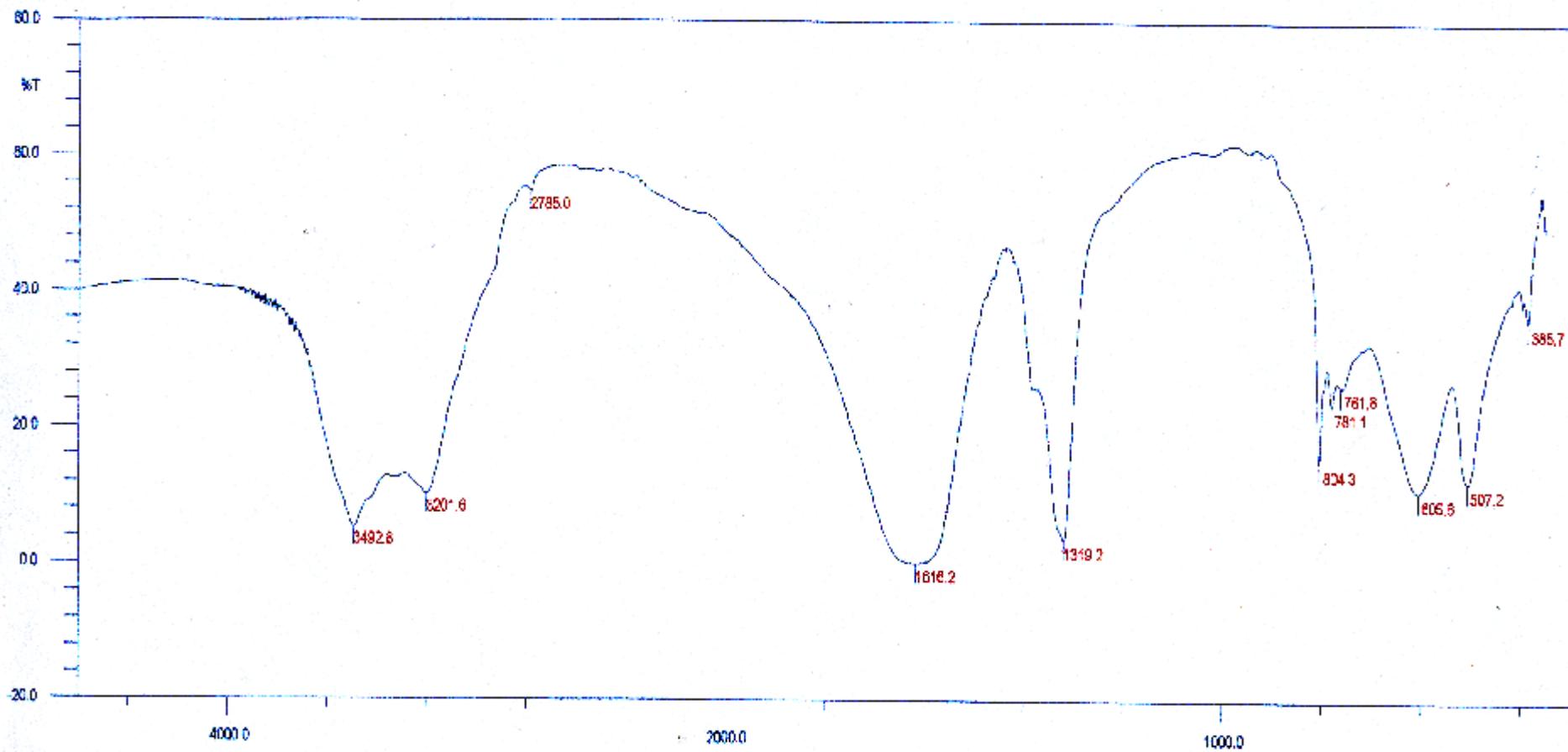


Fig IV.4 : Spectre IR du composé $BaCa(C_2O_4)_2, n H_2O$

b) Caractérisation par fluorescence FRX :

Le spectre de fluorescence RXF a été enregistré sur spectromètre Philips Magix Pro [10] de notre laboratoire. La poudre est placée directement sur le porte échantillon sous forme de pastille à l'aide de la presse hydraulique. Et enfin, l'échantillon est analysé par le spectromètre.

Les figures (IV.6- IV.7) montrent les spectres de fluorescence X du composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

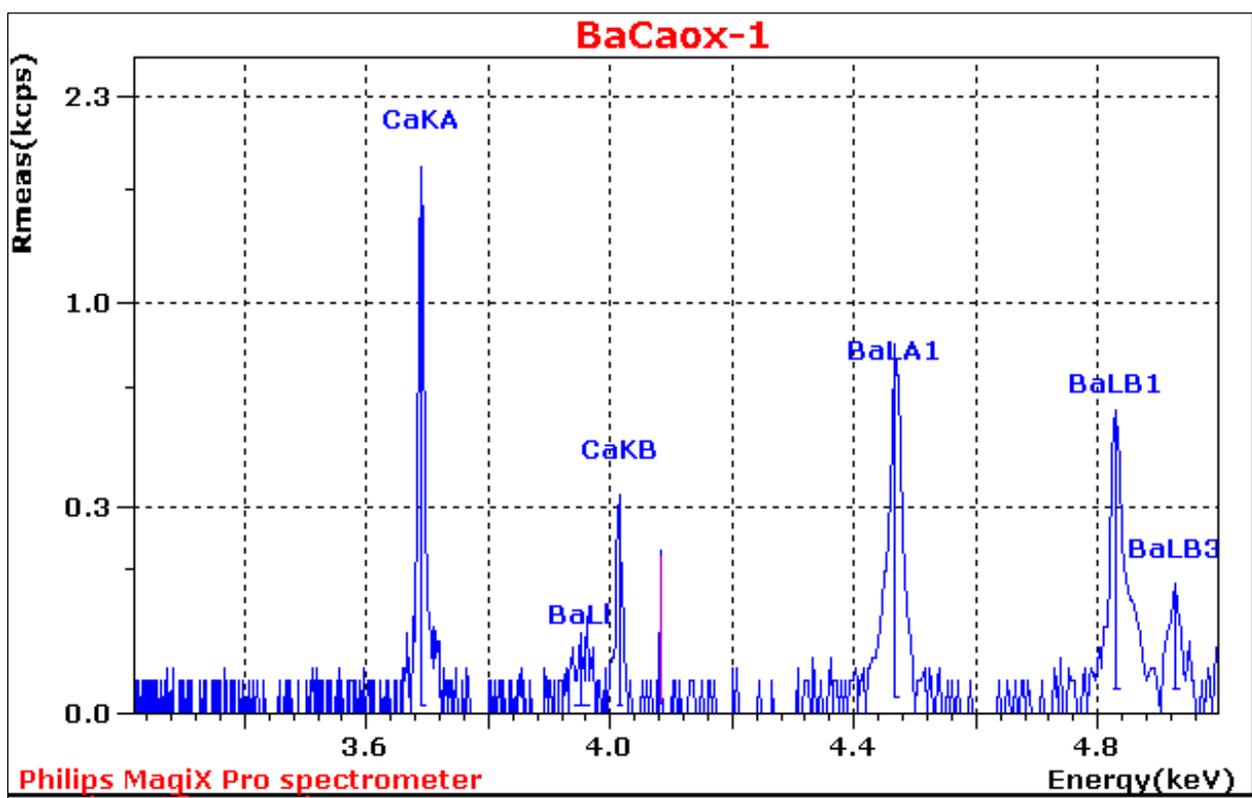


Fig IV.5 : spectre de fluorescence X du composé $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

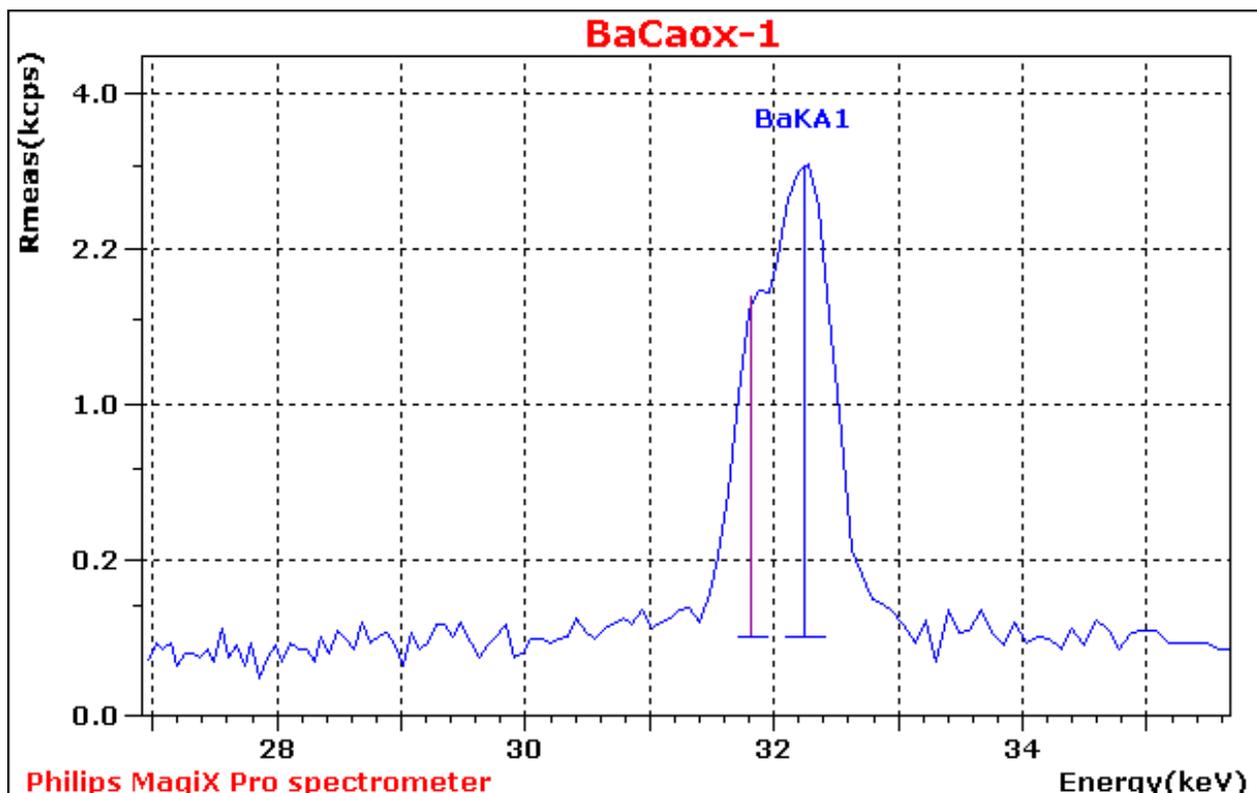


Fig IV.6 : spectre de fluorescence X de Baryum du composé BaCa (C₂O₄)₂, nH₂O

Le spectre est ensuite traité avec les logiciels Super Q et IQ+ [11]. Les résultats de l'analyse qualitative et semi quantitative sont résumés dans le *tableau IV.5*.

Élément	Concentration %
Ca	21.302
Ba	78.686
Si	0.012

L'étude semi quantitative de l'échantillon nous a permis de déterminer les éléments chimiques le constituant. On note trois raies caractéristiques $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_3$ qui sont attribués au Baryum et deux raies caractéristiques $K\alpha$ $K\beta$ qui sont attribués au Calcium : l'analyse semi quantitative donne la composition suivante : Ba 78.686 %, Ca 21.302 %.

IV.8. Étude thermique

a) Caractérisation par l'analyse calorimétrique différentielle DSC :

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

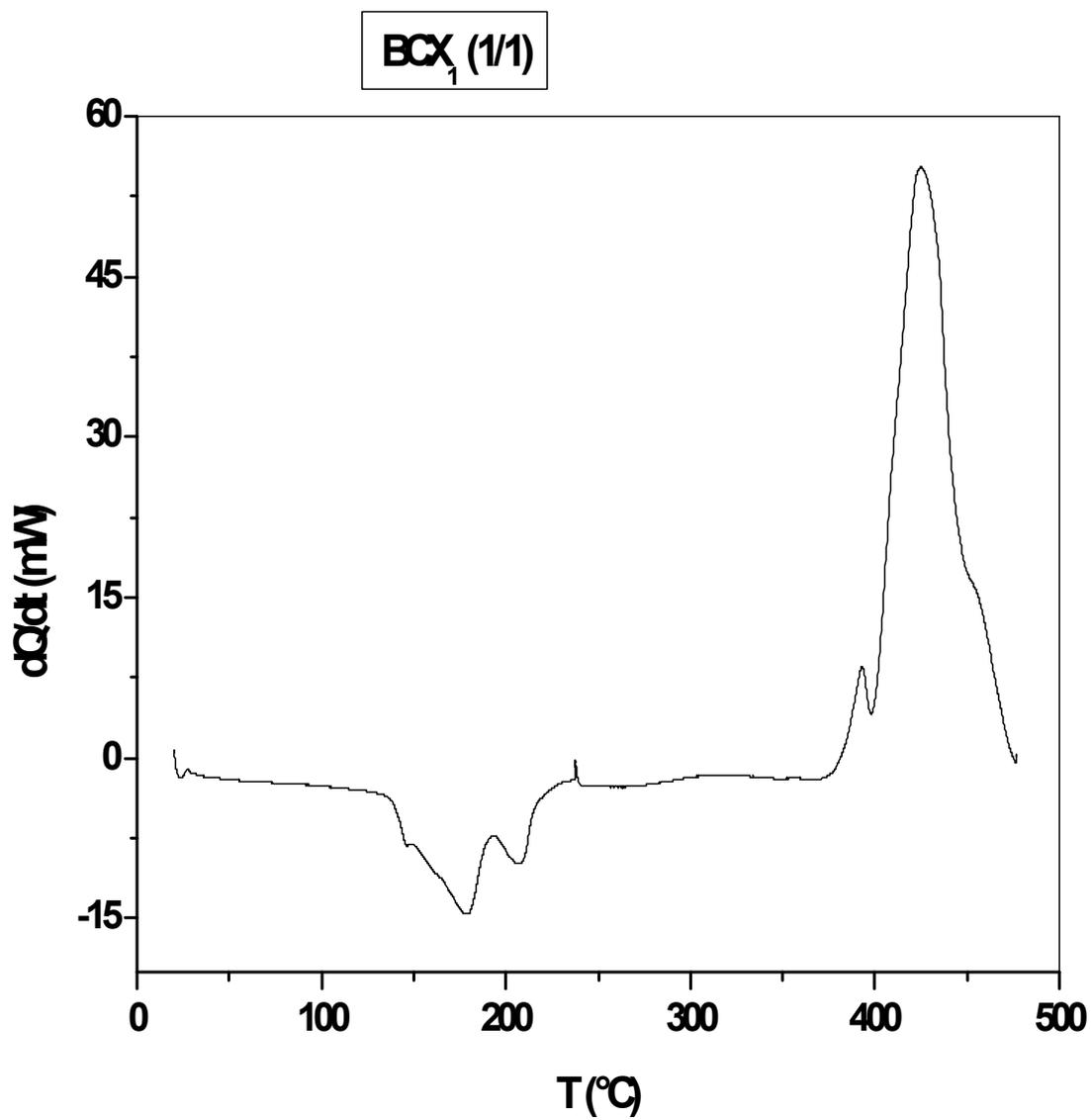
Les mesures sont faites par rapport à un milieu de référence placée dans le même environnement que l'échantillon [12].

Si un matériau subit une réaction (un changement de structure, oxydation, réduction, fusion, etc.) 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 [13].

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), elle 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 Ba Ca $(C_2O_4)_2.nH_2O$ 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.8 représente la courbe DSC de ce composé qui a été réalisée sous courant d'air et avec une vitesse de chauffage $5^\circ C/h$.

L'enregistrement révéler qu'il y a deux pics au –dessous de la ligne de base (réaction endothermique) à environ $180^\circ C$, probablement du à une perte de masse peut être une déshydratation du produit. Et deux pics au-dessus de la ligne de base (réaction exothermique) présente simultanément la formation des carbonates mixte Ba Ca $(CO_3)_2$ et des oxydes simples BaO et CaO.



FigIV.8 : Courbe d'analyse calorimétrique différentielle DSC du composé $BaCa(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$

La figure IV.9 montre le spectre de diffraction X, enregistré à température ambiante, de la poudre obtenue après un recuit à 500°C. Il présente une foule de raies parmi lesquelles nous identifions clairement la présence de carbonate mixte de Baryum et Calcium $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$.

Les raies de spectre correspondant sont identique à celles relevées sur la fiche ASTM N°15-0285 et confirme le carbonate mixte de Baryum et de Calcium $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$.

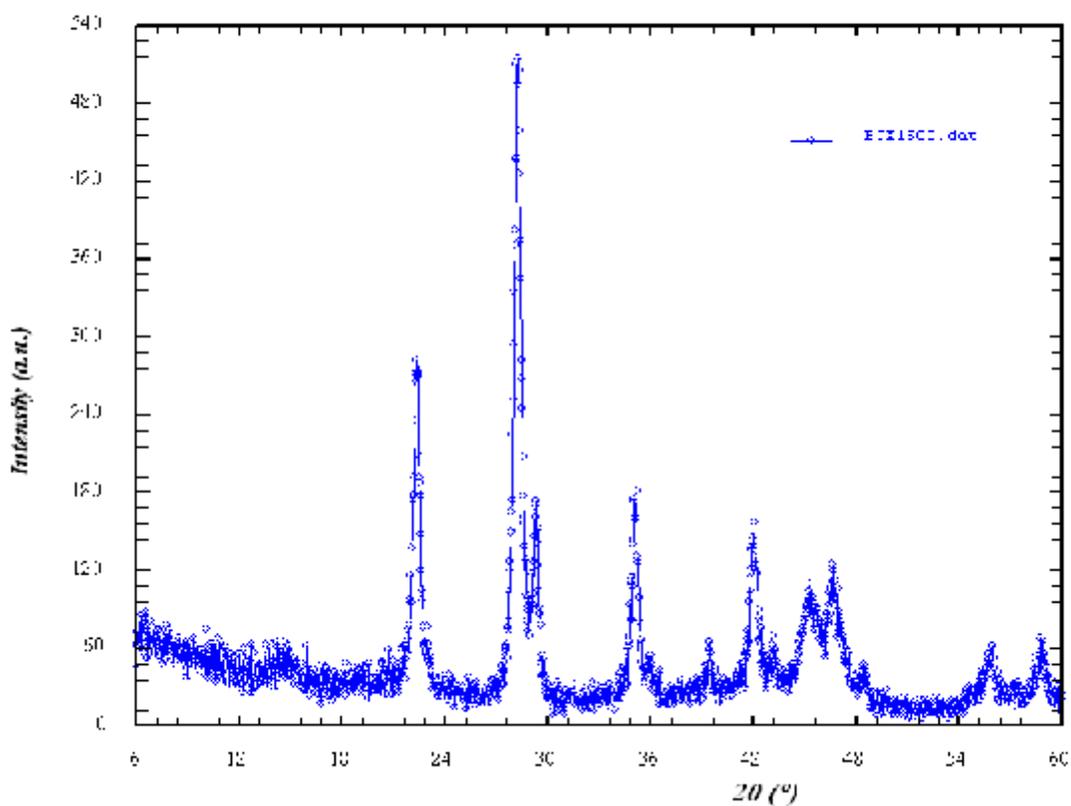


Fig IV.9 : Spectre de diffraction du composé $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ obtenu à 500°C.

Sur le spectre de diffraction des rayons X (fig IV.10) de la poudre obtenue à 800°C, nous constatons l'apparition des raies caractéristiques situées à : 24.017° (2 θ) , 28.295° (2 θ) ,32.360° (2 θ) et à 54.740° (2 θ) correspondent à la variété de l'oxyde de Baryum BaO (PDF2,N° de fiche : 22-1056), et les deux autres raies observées à 37.705°(2 θ) et 53.980°(2 θ) correspondent à la variété de l'oxyde de Calcium CaO (PDF2, N° de fiche : 2-1088).

Ces résultats confirment donc que le produit final qui a été obtenu après un recuit à 800°C est un mélange composé de deux oxydes simples BaO et CaO.

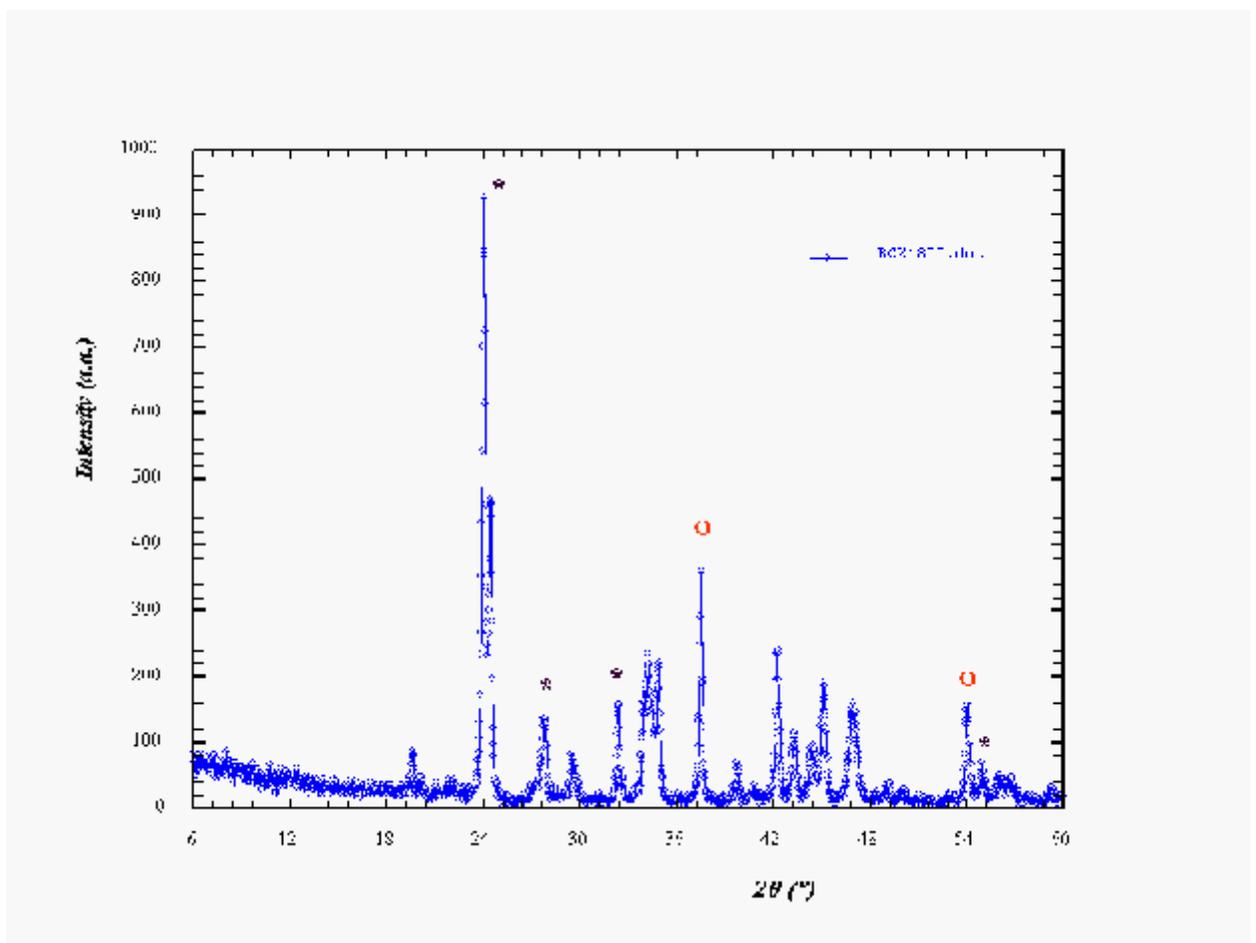


Fig IV.10 : Spectre de diffraction de l'échantillon issu à 800°C : * BaO, o CaO

IV.9. Conclusion

Ce chapitre concerne l'oxalate mixte de Baryum et de Calcium $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace Pm du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{20} = 18$ et $F_{20} = 36$ (**0.0129, 44**). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 9.006(2) \text{ \AA}, b = 17.656(6) \text{ \AA}, c = 8.821(2) \text{ \AA}, \beta = 103.53(3)^\circ \text{ et } V = 1363.7(5) \text{ \AA}^3$$

La spectrométrie IR montre l'existence des vibrations : $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{OH})$ et $\delta(\text{OH})$.

La fluorescence X a permis de déterminer les éléments présents Baryum et Calcium.

Le mécanisme de la décomposition thermique d'oxalate mixte de Baryum et de Calcium, a été étudié à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle DSC et qui montre :

- ❖ L'apparition de deux pics endothermique et deux pics exothermique.
- ❖ L'apparition progressive des pics caractéristique de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ à 500°C .
- ❖ L'apparition progressive des pics caractéristique des oxydes simples de CaO et BaO à 800°C .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Jeanin, Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [2] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Cryst., 37 (2004) 724 -731.
- [3] D. Louër, M. Louër, J. Appl. Cryst., 5 (1972) 271.
- [4] A. Boultif et D. Louër, J. Appl. Cryst., 24 (1991) 987.
- [5] N. Benchiheub, Thèse de magister, Université de Constantine (2001).
- [6] J. Rodriguez-Caravajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20 (1998) 35.
- [7] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran Programme for Crystallographic Data evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [8] A. Le Bail, H. Duroy et J. F. Fourquet, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 447.
- [9] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, (1990) Toulouse (France), p. 127.
- [10] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF Spectrometers, by Philips Analytical B.V. Almelo, The Netherlands.
- [11] Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).
- [12] C. Boudaren, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (2002).
- [13] R. Makhoulfi, Thèse de magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2000).

CHAPITRE V

*Synthèse et étude structurale des oxalates mixtes
de Baryum et de Strontium*



V.1. Introduction

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

La détermination d'une structure cristalline aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement de la structure. L'essentiel des travaux présentés dans ce mémoire est consacré à l'étude de précurseurs à base d'oxalate, oxalates mixtes de Baryum dont la décomposition thermique fournit des oxydes mixtes.

Dans ce chapitre, seront successivement décrits la synthèse et l'étude structurale du composé $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$

V.2. Mode de synthèse

Une nouvelle variété d'oxalate mixte de Baryum et de Strontium monohydraté a été obtenue selon un mode opératoire original. Dans un premier temps, 1 mole de nitrate de Strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck p.a.) et 3 mole d'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ (MERCK. Schuchardt) ont été dissout dans une solution contenant 10 ml d'eau distillée, préalablement chauffée à 83°C . L'ajout de quelques gouttes de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99 % pure de Fluka-Garantie fur) est nécessaire pour l'obtention complète de précipité, ce dernier a été dissout par l'acide nitrique diluée HNO_3 (Merck p.a.) pour obtenir des cristaux blancs sous forme des plaques.

V.3. Étude cristallographique

V.3.1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimension $(0.1 \times 0.2 \times 0.3) \text{ mm}^3$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercle Enraf Nonius Mach 3 utilisant

la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de $3-30^\circ$ avec un mode de balayage $\omega-2\theta$. La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide du programme CAD4-EXPRESS [1]. Les détails de l'acquisition des données sont présentés dans le *tableau V.1*

Tableau V.1 : données cristallographiques du composé Ba Sr (C₂O₄)₂, H₂O

1) Données cristallographiques :	
Formule chimique :	Ba Sr (C ₂ O ₄) ₂ , H ₂ O
Masse moléculaire:	419
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P 1
a (Å)	5.489 (2)
b (Å)	5.857 (1)
c (Å)	7.272 (4)
α (°)	76.658 (0)
β (°)	67.918 (6)
γ (°)	62.056 (3)
V (Å ³)	190.95
d cal (g/cm ³)	3.64
Z	1
2) Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Enraf Nonius Mach3
Radiation utilisée :	Mokα = 0.71073 Å.
Monochromateur à lame de graphite	
Facteur d'absorption μ (cm ⁻¹)	10.14
Température :	293°K
Mode de balayage :	ω/ 2θ
Limite d'enregistrement en θ :	3-30°
3) Conditions d'affinement :	
Nombre de réflexions :	Enregistrées : 1195
Nombre de réflexions :	Utilisées (I > 2 σ (I)) : 1040
4) Affinement :	
R	3.50%
Rw	9.40%
GOF	1.08

V.3.2. Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue avec une symétrie triclinique, dans le groupe d'espace P1. Les atomes lourds ont été localisés par les méthodes directes avec le programme SIR92 [2]. Les atomes restants ont été localisés par examen des cartes de Fourier différence successives par l'intermédiaire du programme SHELX97 [3]. Les coordonnées atomiques et les facteurs de déplacement atomique anisotrope ont été affinés pour tous les atomes lors des derniers cycles d'affinement.

L'affinement des paramètres de maille a conduit aux facteurs d'accord $R = 3.5\%$ et $R_w = 9.4\%$.

Après affinement, la formule chimique obtenue à la formulation BaSr (C₂O₄)₂, H₂O.

Les coordonnées atomiques isotropes équivalents sont consignés dans V.2. Le tableau V.3 regroupe les valeurs significatives des distances et des angles des liaisons relatifs aux environnements des atomes de Baryum et de Strontium et aux groupements oxalate.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de Programme WinGX [4] et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide du Programme DIAMOND [5].

Tableau V. 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé



ATOMES	x	y	Z	Biso (Å ²)
Ba	-1.014 (1)	0.224(1)	1.205(1)	0.0319 (4)
Sr	0.227 (1)	-0.277(1)	0.705 (1)	0.0092 (2)
C1	-0.396 (5)	-0.161 (5)	0.980 (3)	0.023(5)
C2	-0.401 (4)	0.111 (4)	0.917 (4)	0.0204 (4)
O1	-0.6129(0)	-0.1824(0)	1.0981(0)	0.0285(4)
O2	-0.1584(0)	-0.3479(0)	0.9041(0)	0.0376(5)
O3	-0.6465(0)	0.2998(0)	0.9948(0)	0.0195(3)
O4	-0.1737(0)	0.1241(0)	0.8060(0)	0.0386(5)
C3	-0.798 (6)	0.339(5)	1.487(4)	0.0277(6)
C4	-0.9997(5)	0.612(4)	1.425(3)	0.0186(4)
O5	-0.6752(0)	0.3226(0)	1.6032(0)	0.037(5)
O6	-0.777(0)	0.1486(0)	1.4166(0)	0.024(4)
O7	-1.0142 (0)	0.7965 (0)	1.4961 (0)	0.0357 (5)
O8	-1.1276 (0)	0.6284 (0)	1.3124 (0)	0.0319 (4)
Ow1	-0.2631 (0)	-0.2641 (0)	0.7129 (0)	0.0909 (8)

Tableau V. 3 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Groupement Oxalate					
C1 -C2 ^I	1.54(2)	C1 ^I -C2-O3 ^I	114.9(4)	C2 ^I -C1-O1 ^I	119.2(6)
C1 -O1 ^I	1.22 (2)	C1 ^I -C2-O4 ^I	117.6(1)	C2 ^I -C1-O2 ^I	116.1(2)
C1 -O2 ^I	1.25 (2)	O1 ^I -C1-O2 ^I	124.6(8)	O3 ^I -C2-O4 ^I	127.5(8)
C2 -O3 ^I	1.30 (2)	C3 ^I -C4-O7 ^{II}	115.9(1)	C4 ^I -C3-O5 ^I	117.1(4)
C2 -O4 ^I	1.23 (2)	C3 ^I -C4-O8 ^{II}	117.3(2)	C4 ^I -C3-O6 ^I	117.4(7)
C3- C4 ^I	1.54 (2)	O5 ^I -C3-O6 ^I	125.5(2)	O7 ^{II} -C4-O8 ^{II}	126.8(8)
C3-O5 ^I	1.23(3)				
C3-O6 ^I	1.27(3)				
C4- O7 ^{II}	1.26(2)				
C4-O8 ^{II}	1.23(2)				
Coordination du baryum					
Ba -O1 ^I	2.401(7)	O1 ^I -Ba-O3 ^I	71.4(2)	O3 ^I -Ba-O8 ^{II}	80.0 (2)
Ba -O3 ^I	2.193(7)				
Ba -O6 ^I	2.215(7)	O8 ^{II} -Ba-O6 ^I	71.3(2)	O6 ^I -Ba-O1 ^I	79.9(2)
Ba -O8 ^{II}	2.392(7)				
Coordination du Strontium					
Sr-O3 ^{III}	2.856 (8)				
Sr-O5 ^{IV}	2.380 (7)	Ow1 ^{VII} -Sr-O3 ^{III}	83.7 (2)	O3 ^{III} -Sr-O5 ^{IV}	66.0 (2)
Sr-O7 ^V	2.117 (8)	O5 ^{IV} -Sr-O7 ^V	70.3 (2)	O7 ^V -Sr-Ow1 ^I	41.1 (1)
Sr-O2 ^I	2.252 (7)	Ow1 ^I -Sr-O2 ^I	38.7 (1)	O2 ^I -Sr-O4 ^I	70.3 (2)
Sr-O6 ^{VI}	2.858 (7)	O4 ^I -Sr-O6 ^{VI}	65.9 (2)	O6 ^{VI} -Sr -Ow1 ^{VII}	82.6(2)
Sr-O4 ^I	2.371(7)				
Sr-Ow1 ^I	2.634(7)				
Sr-Ow1 ^{VII}	2.858(7)				

Codes de Symétrie : **I** : x, y, z ; **II** : -1+x, y, z ; **III** : 1+x, -1+y, z ; **IV** : 1+x, -1+y, -1+z ;

V : -1+x, -1+y, -1+z ; **VI** : 1+x, y, -1+z ; **VII** : 1+x, y, z.

V.4. Description de la structure de $BaSr (C_2O_4)_2, H_2O$:

L'unité asymétrique tridimensionnelle de $BaSr (C_2O_4)_2, H_2O$ est constituée de deux couches parallèles à (010), formées de polyèdres $Sr O_8$ et BaO_4 . Ces deux couches sont connectées entre elles par les groupements oxalates (fig V.1) et forment entre eux un angle de 71.31° .

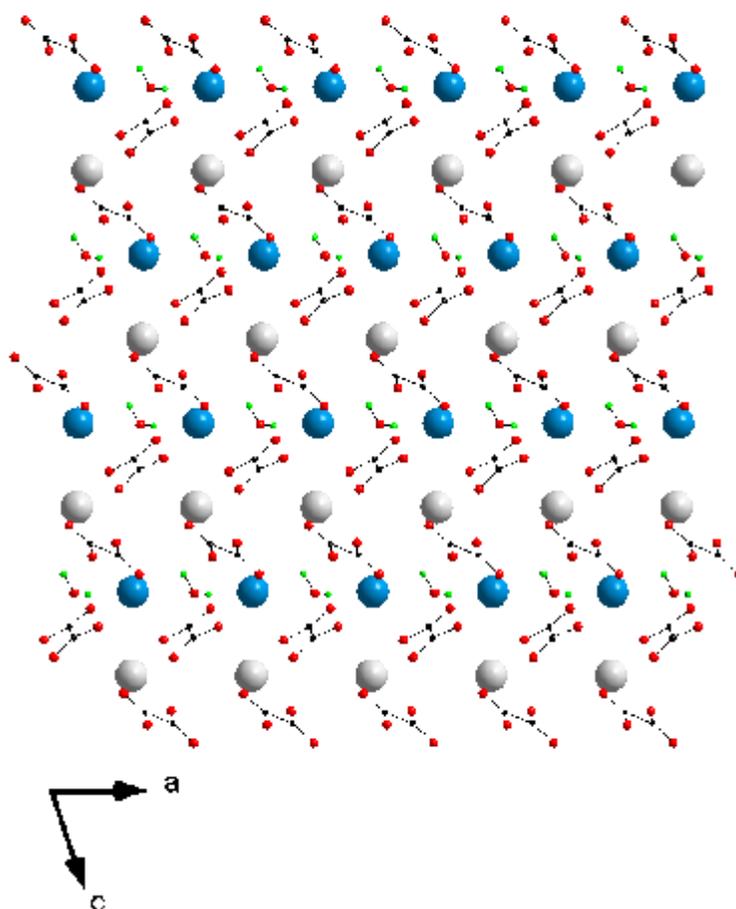
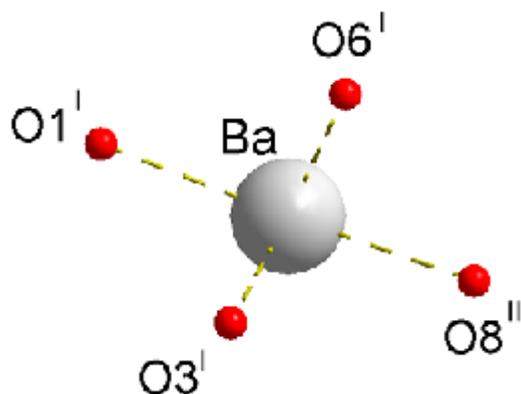


Fig V.1 : Représentation de la structure $BaSr (C_2O_4)_2, H_2O$ selon la direction [010].

V.4.1. Environnement des atomes de Baryum :

La coordinence du Baryum égale à quatre. Cet atome est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalate bidentates figure (V-2)

Les distances Ba-O varient entre 2.18 (5) Å et 2.40 (9) Å, la distance moyenne étant égale à 2.30 Å.



FigureV-2: Environnement de l'atome de Baryum dans la structure de Ba Sr (C₂O₄)₂ . H₂O

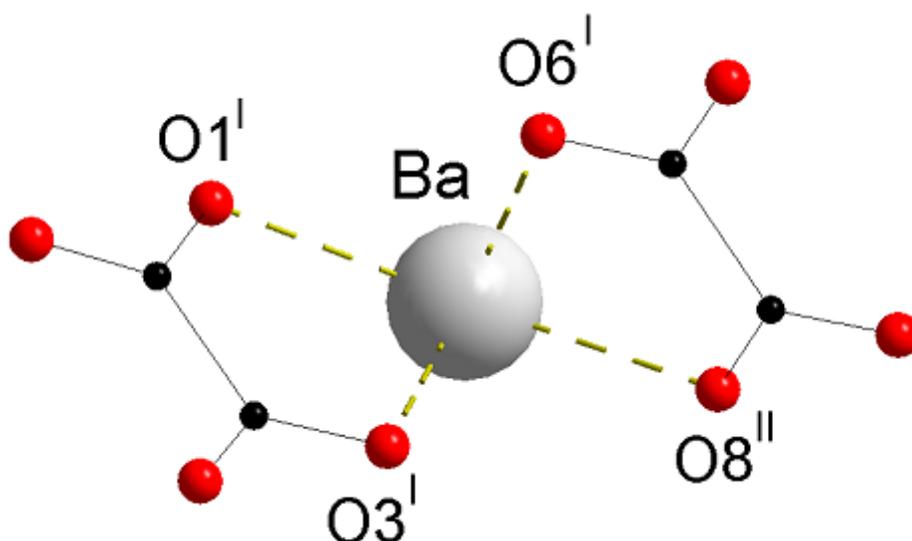


Figure V-3 : Environnement de l'atome de Baryum par deux groupements oxalate dans la structure de Ba Sr (C₂O₄)₂ . H₂O

V.4.2. Environnement des atomes de Strontium:

La coordinence du Strontium égale à huit. Cet atome est entouré par six atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalates bidentates et deux groupements oxalates monodentates et deux atomes d'oxygène de molécule d'eau formant ainsi un polyèdre représenté sur la figure (V-4).

Les distances Sr-O varient entre 2.22Å et 2.86Å, la distance moyenne étant égale à 2.55Å.

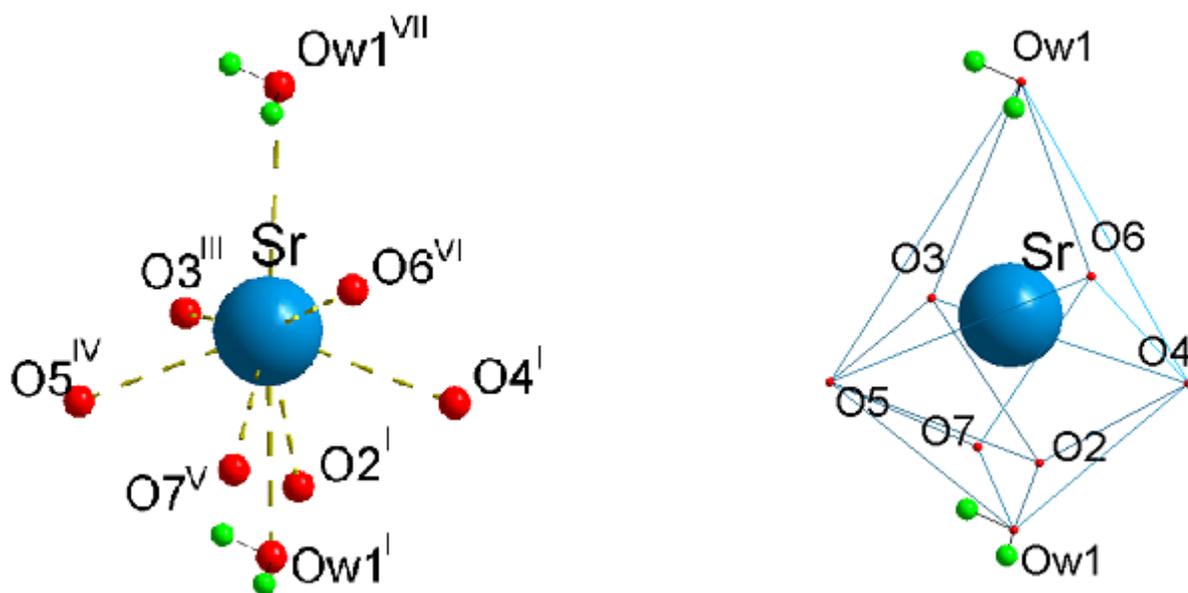


Figure V-4 : Environnement de l'atome de Strontium dans la structure de $BaSr(C_2O_4)_2.H_2O$

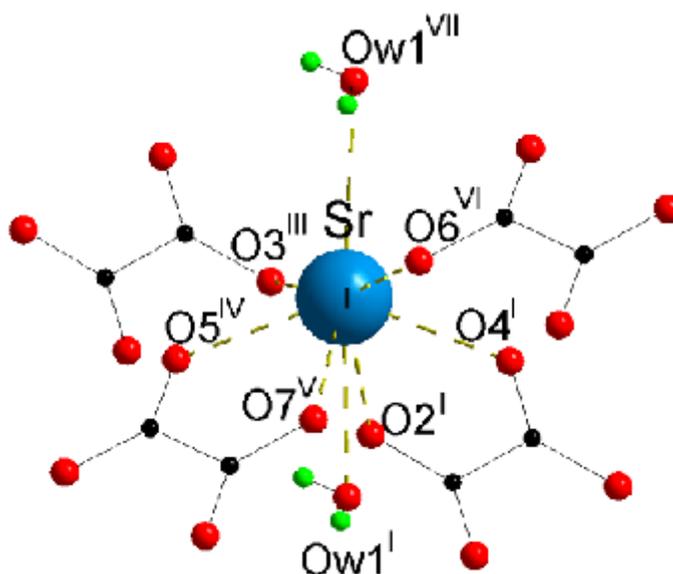


Figure V-5 : Environnement de l'atome de Strontium par quatre groupements oxalate dans la structure de $Ba Sr (C_2O_4)_2 \cdot H_2O$

V.4.3. Le groupement oxalate :

Il y a deux groupements oxalates indépendants : Ox1 (C1, C2, O1-O4) ; Ox2 (C3, C4, O5-O8). Les deux groupements oxalates Ox1, Ox2 relie le Baryum de manière bidentates (figure V-4) et le Strontium de manière monodentates et bidentates (figure V-5).

Les distances C- O varient entre 1.22\AA et 1.30\AA . La distance moyenne C-O est de 1.25\AA . La distance moyenne C-C est de 1.54\AA , ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [6]. Les angles O-C-O et O-C-C moyens, respectivement égaux à 126° et 116.9° , sont comparable aux valeurs proposées par Hahn [7] pour un groupement oxalate, à savoir $125,2^\circ$ pour O-C-O et $117,3^\circ$ pour O-C-C.

V.4.4. Enchaînement de polyèdre :

Le polyèdre de Strontium est constitué de quatre oxygènes d'oxalate bidentate (O5 et O7), (O2 et O1), deux oxygènes d'oxalate monodentate (O2 et O4) et deux oxygènes de molécule d'eau (fig V.6). Et pour le polyèdre BaO4 est constitué de quatre oxygènes d'oxalate bidentate (O1 et O3) (O8 et O6) (fig V.7).

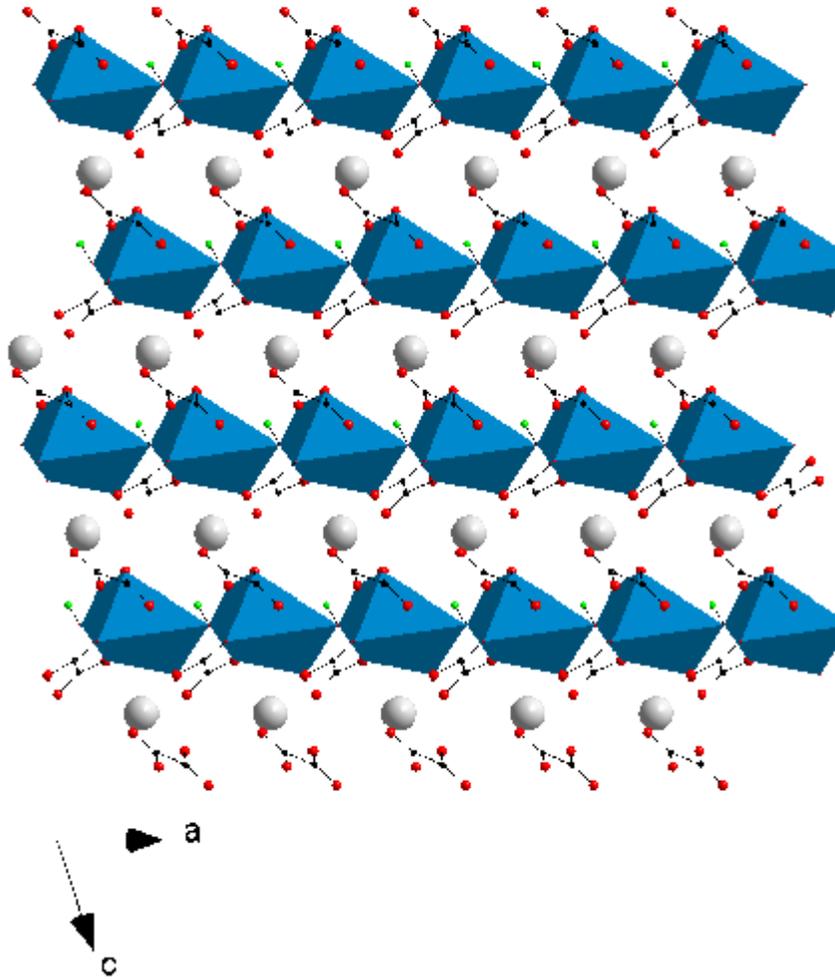


Fig V.6 : Enchaînement de polyèdre $Sr O_6 O w_2$ dans la structure $Sr Ba (C_2O_4)_2, H_2O$

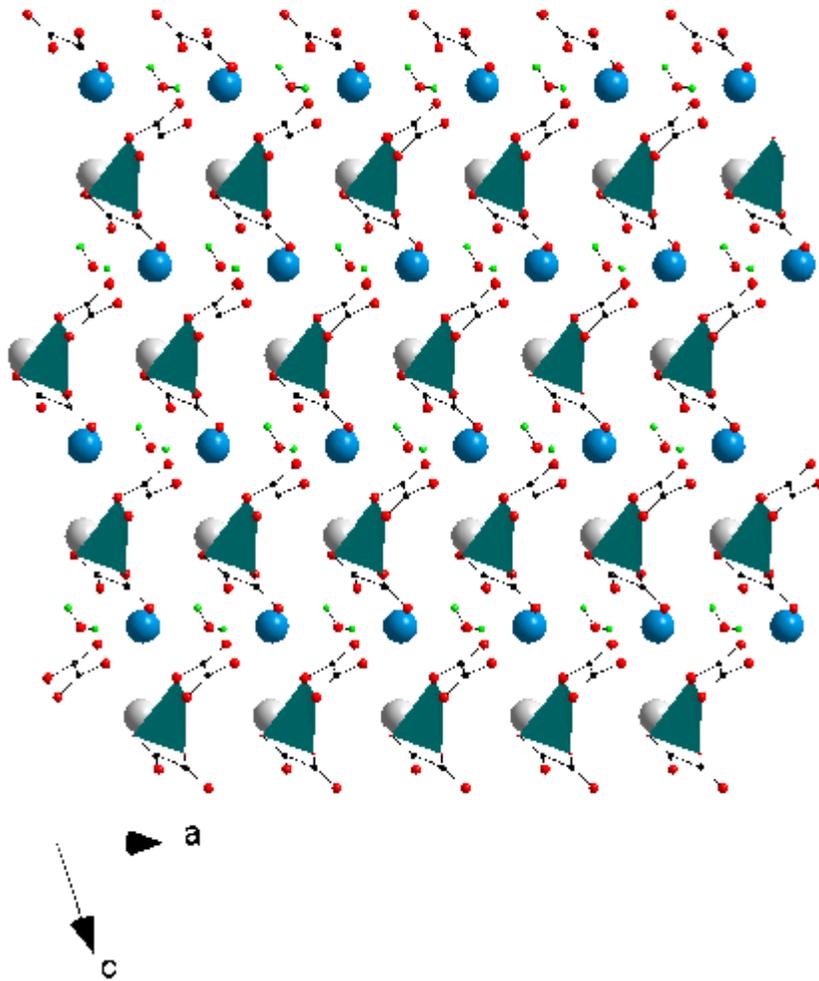


Fig V.7 : Enchaînement de polyèdre Ba O₄ dans la structure BaSr (C₂O₄)₂, H₂O

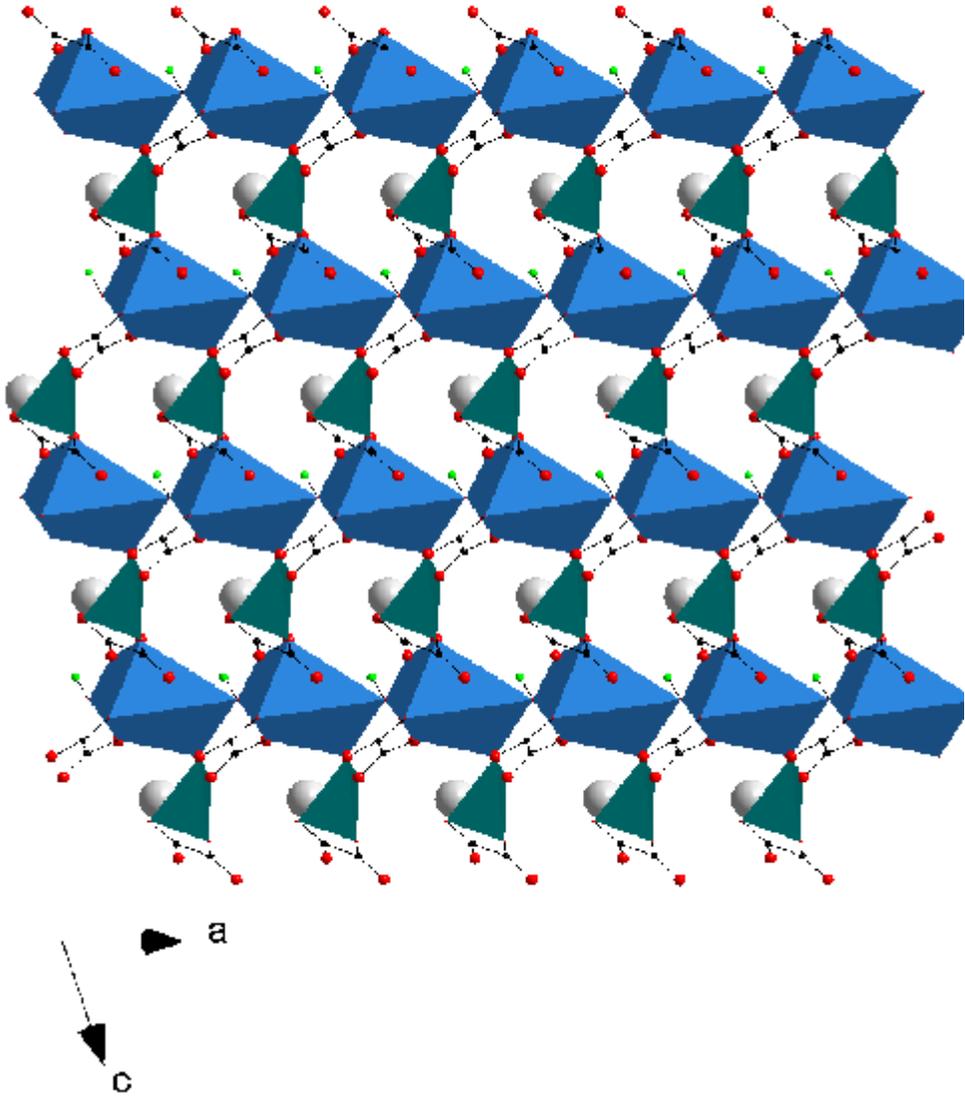


Fig V.8 : Enchaînement de polyèdre SrO_6Ow_2 et BaO_4 dans la structure $SrBa(C_2O_4)_2, H_2O$

V.5. Caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR et la spectroscopie de fluorescence FRX

Nous avons utilisé la spectrométrie de vibration IR et la spectroscopie de fluorescence FRX pour caractériser le composé synthétisé.

a) Caractérisation par Infra-Rouge :

Le spectre de l'oxalate mixte de Baryum et de Strontium monohydraté présente d'intense vibrations de valence ν (OH) entre 3901.7 et 3398.3 cm^{-1} . L'intense absorption vers 1776.3 et 1508.2 cm^{-1} et celle d'un groupement carboxylate ν (C = O) et la bande autour de 1421.4 cm^{-1} correspond à une vibration ν (C-O). La présence des bandes 817.8, 732.9 et 482.2 est compatible avec la vibration δ (OH).

Les principales bandes sont reportées dans le *tableau V.4*.

Tableau V.4 : bandes IR (cm-1) de BaSr (C₂O₄)₂, H₂O

ν (cm^{-1})	Mouvements
ν (OH)	3901.7 - 3246.0
ν (C=O)	1776.3 - 1508.2
ν (C-O)	1359.7-1126.4
δ (OH)	817.8- 482.2

La figure V.9 présente le spectre IR du composé BaSr (C₂O₄)₂, H₂O

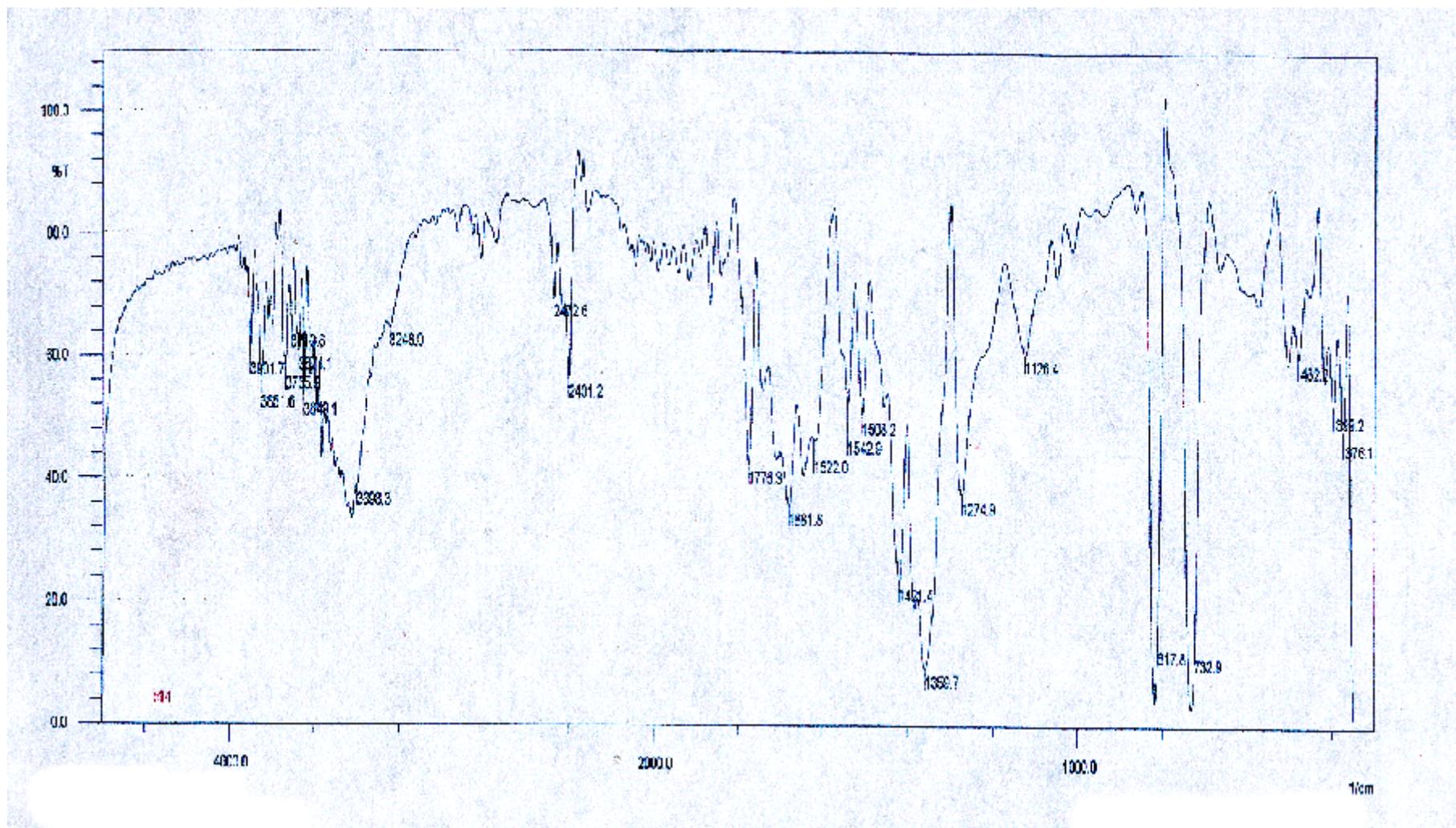


Fig V.9 : Spectre IR du composé BaSr (C₂O₄)₂, H₂O

b) Caractérisation par fluorescence FRX :

Le spectre de fluorescence RXF a été enregistré sur spectromètre Philips Magix Pro [8] de notre laboratoire. Le monocristal a été placé directement dans un porte-échantillon sur un film de plastique spécial (Mylar). Et enfin, l'échantillon est analysé par le spectromètre.

Les figures (V.10- V.11) montre le spectre de fluorescence X du composé $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.

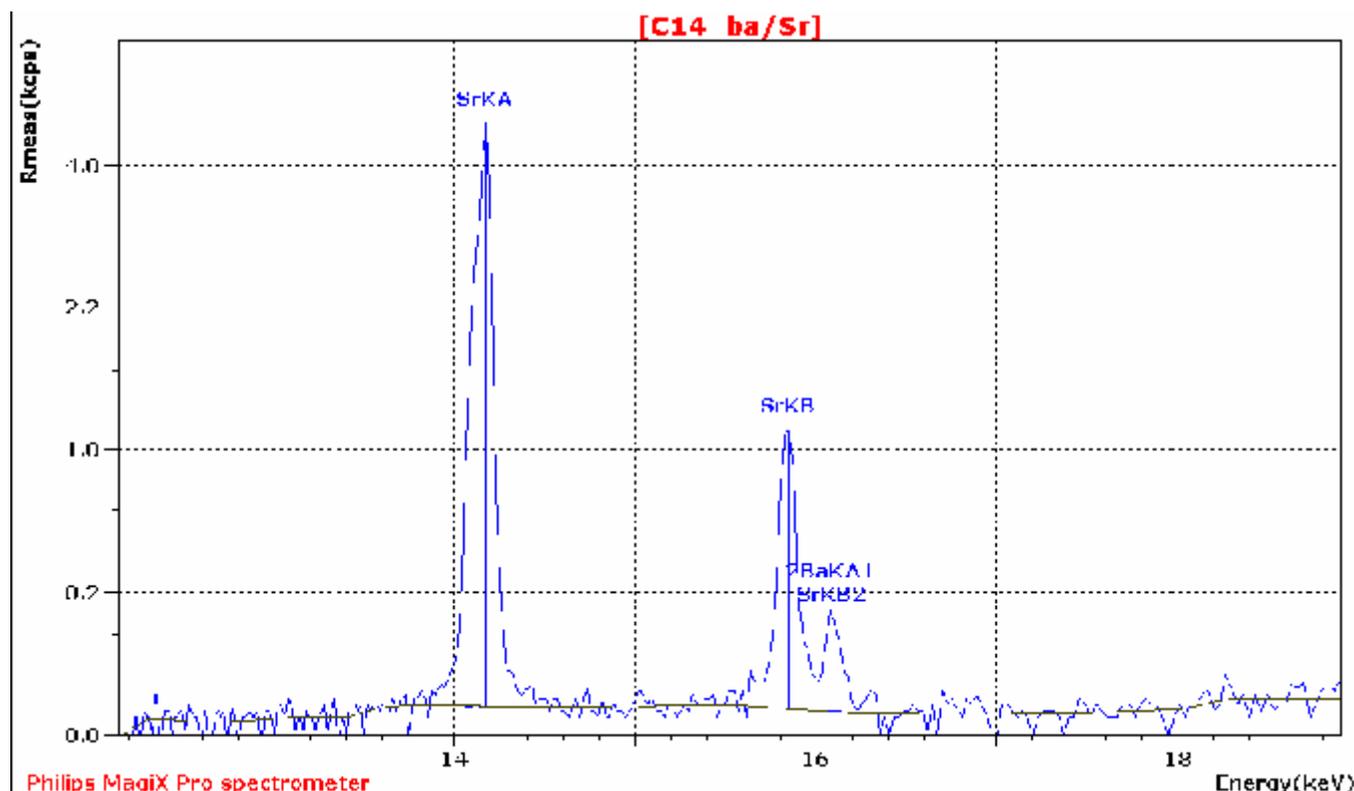


Fig V.10 : spectre de fluorescence X du composé $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$

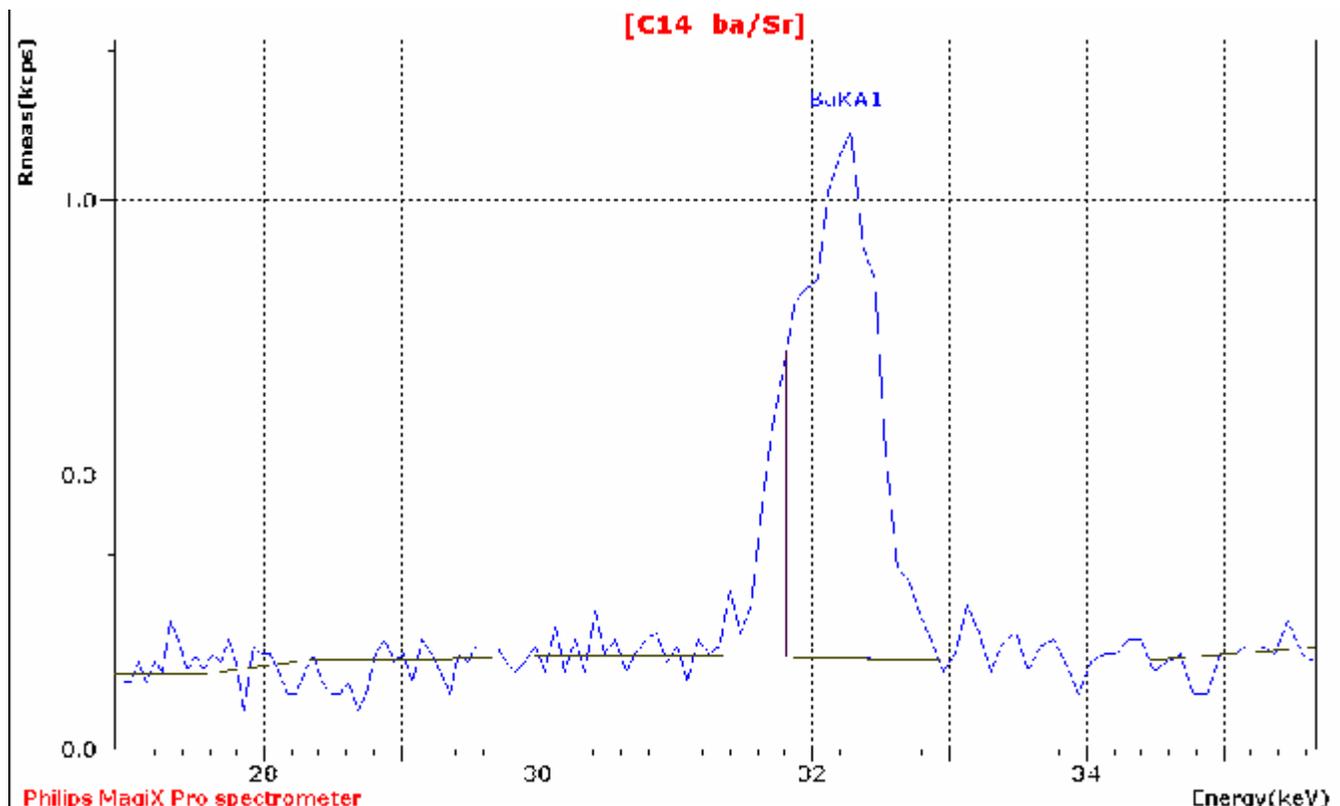


Fig V.11 : spectre de fluorescence X de Baryum du composé $BaSr(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$

Le spectre est ensuite traité avec les logiciels Super Q et IQ+ [9]. Les résultats de l'analyse qualitative et semi quantitative sont résumés dans le *tableau V.5*.

élément	Concentration %
Sr	30.829
Ba	63.829
Ce	5.790

L'étude semi quantitative de l'échantillon nous a permis de déterminer les éléments chimiques le constituant. On note deux raies caractéristiques $K\alpha_1$ qui sont attribuées au Baryum et trois raies caractéristique $K\alpha$, $K\beta$, $K\beta_2$ qui sont attribuées au Strontium : l'analyse semi quantitative donne la composition suivante : Ba 63.829 %, Sr 30.371 %.

Enfin, une analyse qualitative et semi quantitative par fluorescence X a permis de caractériser les éléments présents.

CONCLUSION GENERALE

V.6. Conclusion :

La structure de nouvel oxalate mixte de BaSr (C₂O₄)₂, H₂O préparé au cours de cette étude, a été déterminée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal et résolue dans un système Triclinique avec un facteur de reliabilité R de 3.5 %. Les paramètres de maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 5.4890 (0) \text{ \AA} & b &= 5.8568 (0) \text{ \AA} & c &= 7.2721 (0) \text{ \AA} \\ \alpha &= 76.658 (0)^\circ & \beta &= 67.918 (0)^\circ & \gamma &= 62.056 (0)^\circ \\ V &= 190.95 \text{ \AA}^3 & Z &= 1 \end{aligned}$$

La structure constituée des couches parallèles à (010), formées des polyèdres SrO₆Ow₂ et BaO₄ liés entre eux par des groupements oxalates ou le Strontium possède une coordinence de 8.

Le polyèdre SrO₆Ow₂ liés entre eux par l'oxygène de la molécule d'eau.

La spectroscopie IR à permis d'une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements oxalates (C = O, C-O) et les molécules d'eau, et l'analyse par fluorescence X a permis de

L'analyse par fluorescence RX a permis de déterminer la présence du Baryum et du Strontium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAD4-EXPRESS. Enraf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands **1992**.
- [2] Cascarano G., Giacovazzo C. & Guagliardi A. Acta Cryst. A48 **(1992)** 859-865.
- [3] G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. Université Göttingen, Allemagne **(1997)**.
- [4] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, J. Appl. Cryst. 32, **(1999)**, 832-838.
- [5] K. Brandenburg, M. Berndt, Diamond (version 2.1 e), Crystal Impact, Bonn, **2001**.
- [6] D. Y. Naumov N. V. Poderezhskaya, E. V. Boldyreva et A. V. Virovets, J. Struc. Chem. 37 **(1996)** 480.
- [7] T. Hahn, Z. Krist. 109 **(1957)** 438.
- [8] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF spectrometers, by Philips Analytical B. V. Almelo, the Netherland.
- [9] Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail reposait sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxalates microcristallins, à base de Baryum. 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 tels phases se présentant sous forme microcristalline.

La première partie de ce travail concerne l'oxalate mixte de Baryum et de Calcium $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille unitaire et le groupe d'espace Pm du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{20} = 18$ et $F_{20} = 36$ (**0.0129, 44**). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 9.006(2) \text{ \AA}, b = 17.656(6) \text{ \AA}, c = 8.821(2) \text{ \AA}, \beta = 103.53(3)^\circ \text{ et } V = 1363.7(5) \text{ \AA}^3$$

L'analyse thermique différentielle montre la formation du carbonate mixte BaCaCO_3 à 500°C et la formation de mélange de deux oxydes BaO et CaO au dessus de 500°C .

Une nouvelle variété d'oxalate mixte de Baryum et de Strontium $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé selon un mode opératoire original. La résolution structurale a été effectuée au moyen des méthodes directes à partir des données mesurées sur un monocristal.

La structure cristalline de $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ est résolue dans le groupe d'espace P1 du système triclinique avec un facteur de reliabilité R de 3.5%. Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 5.4890(0) \text{ \AA} & b &= 5.8568(0) \text{ \AA} & c &= 7.2721(0) \text{ \AA} \\ \alpha &= 76.658(0)^\circ & \beta &= 67.918(0)^\circ & \gamma &= 62.056(0)^\circ \\ V &= 190.95 \text{ \AA}^3 & Z &= 1 \end{aligned}$$

La structure est tridimensionnelle asymétrique construite à partir d'une infinité des polyèdres SrO_6 et BaO_4 parallèles à (010), liés entre eux par des groupements oxalates est forment un angle de 71.31° . Le Baryum et le Strontium possèdent une coordinence de 4 et 8 respectivement.

Nous avons utilisé la spectrométrie IR et la fluorescence X pour caractériser les composés synthétisés au cours de ce travail [$\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$].

L'étude spectroscopique de ces composés nous a permis d'attribuer les bandes IR observés aux groupements oxalate et aux molécules d'eau.

Enfin, une analyse qualitative et semi quantitative par fluorescence X a permis de caractériser les éléments présents.

ANNEXE

Fichier .in

BaCaC₂O₄
21 2 0 0 0 1 1 0
30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. 2 0 1
9.992
10.007
10.089
10.305
11.449
12.627
14.248
15.033
15.975
16.103
18.142
18.271
19.690
20.498
20.798
21.103
21.316
23.046
24.876
25.516
25.672

Le fichier .in pour le composé Ba Ca(C₂O₄)₂, nH₂O

Fichier .dat.

8.00 0.04 40.0

11.	23.	26.	16.	22.	25.	23.	19.
25.	14.	13.	26.	18.	22.	19.	19.
17.	20.	21.	26.	22.	19.	27.	18.
19.	15.	21.	19.	19.	23.	20.	22.
25.	15.	15.	23.	23.	19.	12.	14.
21.	16.	15.	26.	26.	18.	13.	19.
19.	19.	29.	20.	28.	23.	19.	18.
10.	22.	21.	9.	17.	19.	18.	11.
17.	16.	21.	16.	13.	18.	20.	10.
18.	20.	17.	18.	14.	21.	28.	21.
29.	25.	11.	17.	17.	13.	19.	13.
14.	9.	8.	12.	10.	28.	9.	12.
12.	20.	9.	11.	20.	17.	15.	15.
18.	18.	11.	17.	17.	15.	11.	14.
20.	21.	40.	100.	124.	50.	19.	16.
14.	20.	19.	16.	15.	21.	16.	7.
20.	16.	17.	16.	11.	13.	11.	22.
22.	16.	11.	15.	12.	24.	21.	10.
17.	12.	7.	10.	17.	20.	10.	15.
8.	17.	35.	66.	88.	77.	44.	22.
10.	10.	13.	5.	15.	14.	10.	14.
12.	21.	19.	24.	38.	54.	99.	328.
691.	187.	22.	13.	16.	16.	17.	12.
13.	12.	14.	14.	17.	11.	13.	20.
24.	17.	16.	9.	20.	10.	19.	37.
37.	43.	56.	60.	42.	19.	11.	12.
8.	12.	11.	11.	7.	12.	14.	10.
14.	20.	19.	21.	11.	9.	8.	10.
13.	14.	11.	12.	9.	7.	13.	11.
9.	13.	12.	11.	8.	8.	18.	18.
10.	19.	26.	37.	33.	13.	14.	11.
12.	11.	16.	9.	14.	48.	55.	14.
13.	14.	9.	5.	13.	15.	26.	15.
17.	11.	14.	13.	9.	13.	6.	11.
19.	23.	16.	10.	15.	6.	7.	12.
11.	12.	9.	9.	18.	12.	12.	10.
13.	14.	41.	136.	378.	308.	33.	11.
12.	17.	26.	33.	28.	19.	19.	10.
12.	13.	11.	10.	25.	14.	9.	9.
17.	15.	9.	22.	14.	12.	9.	13.
15.	9.	11.	5.	14.	10.	4.	13.
15.	7.	5.	7.	39.	72.	38.	18.
10.	6.	10.	7.	12.	14.	12.	10.

8.	6.	8.	8.	15.	8.	19.	14.
9.	11.	8.	16.	13.	16.	9.	10.
8.	8.	10.	14.	15.	20.	7.	13.
8.	13.	17.	14.	12.	24.	61.	403.
1219.	724.	62.	21.	14.	10.	14.	14.
17.	12.	12.	8.	11.	7.	9.	8.
13.	11.	11.	12.	7.	7.	19.	9.
24.	22.	18.	14.	21.	14.	24.	11.
11.	18.	14.	9.	20.	21.	19.	16.
16.	11.	20.	20.	8.	30.	47.	20.
10.	7.	10.	12.	13.	11.	8.	8.
3.	7.	9.	12.	4.	12.	5.	5.
18.	10.	18.	17.	11.	7.	11.	12.
15.	16.	9.	5.	11.	8.	5.	8.
9.	7.	11.	10.	6.	14.	11.	9.
18.	10.	12.	12.	15.	8.	8.	8.
13.	7.	8.	9.	4.	9.	10.	13.
13.	13.	19.	12.	10.	12.	8.	11.
8.	10.	12.	6.	10.	10.	8.	14.
11.	12.	10.	14.	13.	10.	15.	12.
13.	7.	10.	9.	9.	8.	11.	17.
9.	8.	13.	12.	24.	11.	17.	15.
12.	92.	358.	123.	11.	14.	11.	16.
39.	133.	308.	111.	24.	14.	3.	14.
9.	9.	11.	15.	8.	14.	16.	17.
12.	7.	12.	10.	6.	8.	10.	10.
12.	11.	16.	12.	8.	31.	111.	235.
90.	15.	9.	3.	9.	10.	9.	15.
12.	7.	14.	9.	13.	6.	11.	8.
8.	16.	13.	15.	7.	14.	23.	17.
41.	42.	28.	12.	43.	139.	428.	378.
79.	88.	139.	49.	17.	20.	22.	24.
56.	61.	44.	28.	38.	31.	48.	27.
27.	17.	16.	10.	19.	21.	21.	20.
19.	14.	13.	6.	11.	9.	8.	17.
54.	107.	60.	10.	17.	7.	14.	4.
10.	17.	9.	11.	11.	6.	15.	7.
5.	13.	8.	8.	6.	13.	14.	20.
22.	21.	76.	123.	82.	25.	8.	9.
15.	15.	6.	8.	7.	8.	8.	8.
7.	13.	11.	14.	11.	10.	18.	9.
14.	17.	12.	14.	11.	12.	6.	14.
12.	62.	244.	395.	122.	84.	64.	18.
16.	17.	10.	7.	9.	11.	8.	12.
8.	11.	23.	12.	16.	7.	5.	4.
6.	8.	8.	20.	11.	15.	14.	10.
16.	16.	12.	11.	15.	19.	9.	14.
17.	15.	15.	20.	19.	21.	12.	14.
16.	12.	9.	13.	17.	16.	16.	9.
10.	7.	11.	19.	13.	13.	8.	10.

7.	9.	12.	13.	19.	7.	13.	12.
13.	14.	19.	25.	10.	15.	22.	26.
60	203.	238.	65.	40.	44.	14.	11.
10.	16.	8.	15.	8.	16.	10.	10.
15.	8.	15.	17.	9.	10.	13.	18.
11.	14.	17.	10.	10.	16.	39.	62.
38.	16.	11.	9.	12.	14.	21.	24.

Le fichier .dat du composé $BaCa(C_2O_4)_2, nH_2O$

1

|BACAc2o4 |

INPUT DATA

EXPERIMENTAL 2-THETA	EXPERIMENTAL ERROR
9.992	0.030
10.007	0.030
10.089	0.030
10.305	0.030
11.449	0.030
12.627	0.030
14.248	0.030
15.033	0.030
15.975	0.030
16.103	0.030
18.142	0.030
18.271	0.030
19.690	0.030
20.498	0.030
20.798	0.030
21.103	0.030
21.316	0.030
23.046	0.030
24.876	0.030
25.516	0.030
25.672	0.030

----- PARAMETER LIMITS ----- VOLUME LIMITS -----

A MAXIMUM = 30.00 A		
B MAXIMUM = 30.00 A		VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3
C MAXIMUM = 30.00 A		
BETA MINIMUM = 90.00 Deg.		VOLUME MAXIMUM = 2000.00 A**3
BETA MAXIMUM = 125.00 Deg.		

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: 2

**

**

** 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 :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

10 1 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 800.00 A**3 HIGHER BOUND = 1200.00 A**3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

69 6 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1200.00 A**3 HIGHER BOUND = 1600.00 A**3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

162 12 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1600.00 A**3 HIGHER BOUND = 2000.00 A**3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

293 32 1 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO ORTHORHOMBIC SYMMETRY: 0.120 SEC

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 18.244 BMAX= 18.244 CMAX= 18.244

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

398 30 3 2 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 800.00 A**3 HIGHER BOUND = 1200.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

2826 827 65 27 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1200.00 A**3 HIGHER BOUND = 1600.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 9.0213 B=17.6534 C= 8.8105 BETA=103.232 VOLUME=1365.88

STANDARD DEVIATIONS : 0.0051 0.0117 0.0056 0.076

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0041 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 8.8105 B=17.6534 C= 9.0213 BETA=103.232 VOLUME=1365.88

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

```

0 2 0 8.84525 8.83033 0.01492 9.992 10.009 -0.017
0 2 0 8.83202 8.83033 0.00169 10.007 10.009 -0.002
1 0 0 8.76042 8.78544 -0.02502 10.089 10.060 0.029
0 0 1 8.57728 8.57998 -0.00270 10.305 10.302 0.003
0 1 1 7.72266 7.71710 0.00557 11.449 11.457 -0.008
1 0 -1 7.00472 6.98936 0.01536 12.627 12.655 -0.028
1 2 0 6.21123 6.22730 -0.01607 14.248 14.211 0.037
0 3 0 5.88861 5.88607 0.00253 15.033 15.040 -0.007
1 0 1 5.54343 5.53657 0.00686 15.975 15.995 -0.020
( 1 2 -1) 5.49965 ***** 16.103 0.059
1 3 0 4.88588 4.88958 -0.00371 18.142 18.128 0.014
0 3 1 4.85167 4.85328 -0.00161 18.271 18.265 0.006
1 3 -1 4.50511 4.50184 0.00327 19.690 19.704 -0.014
2 0 -1 4.32931 4.33211 -0.00280 20.498 20.485 0.013
2 1 0 4.26754 4.26193 0.00561 20.798 20.826 -0.028
2 1 -1 4.20654 4.20731 -0.00076 21.103 21.099 0.004
0 1 2 4.16499 4.16790 -0.00291 21.316 21.301 0.015
0 2 2 3.85610 3.85785 -0.00175 23.046 23.035 0.011
( 2 0 1) 3.57641 ***** 24.876 -0.096
2 0 -2 3.48814 3.49411 -0.00596 25.516 25.472 0.044
2 3 -1 3.48878 -0.00063 25.511 0.005
0 3 2 3.46730 3.46621 0.00109 25.672 25.680 -0.008

```

* NUMBER OF LINES

```

.- LINES INPUT = 21
.- LINES INDEXED = 19
.- LINES CALCULATED = 44

```

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

```

<Q> =0.5816E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.1413E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

```

* FIGURES OF MERIT

```

1.- M( 19) = 16.3
2.- F( 19) = 30.6(0.0141, 44)

```

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 49 LINES :

```

=====
DIRECT PARAMETERS : A= 9.0141 B=17.6434 C= 8.8073 BETA=103.246 VOLUME= 1363.45
STANDARD DEVIATIONS : 0.0035 0.0054 0.0038 0.060
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0126 deg. 2-theta

```

REDUCED CELL : A= 8.8073 B=17.6434 C= 9.0141 BETA=103.246 VOLUME=1363.45

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

```

0 2 0 8.84525 8.83283 0.01242 9.992 10.006 -0.014
0 2 0 8.83202 8.83283 -0.00081 10.007 10.006 0.001
1 0 0 8.76042 8.78534 -0.02491 10.089 10.060 0.029
0 0 1 8.57728 8.58345 -0.00618 10.305 10.298 0.007
0 1 1 7.72266 7.71936 0.00330 11.449 11.454 -0.005
1 0 -1 7.00472 6.99072 0.01400 12.627 12.652 -0.025
1 2 0 6.21123 6.22658 -0.01535 14.248 14.213 0.035
0 3 0 5.88861 5.88606 0.00255 15.033 15.040 -0.007
1 0 1 5.54343 5.53544 0.00799 15.975 15.998 -0.023
( 1 2 -1) 5.49965 ***** 16.103 0.059

```

1	3	0	4.88588	4.88865	-0.00277	18.142	18.132	0.010
0	3	1	4.85167	4.85300	-0.00133	18.271	18.266	0.005
1	3	-1	4.50511	4.50139	0.00372	19.690	19.706	-0.016
2	0	-1	4.32931	4.33097	-0.00165	20.498	20.490	0.008
2	1	0	4.26754	4.26008	0.00746	20.798	20.835	-0.037
2	1	-1	4.20654	4.20617	0.00037	21.103	21.105	-0.002
0	1	2	4.16499	4.16776	-0.00277	21.316	21.302	0.014
0	2	2	3.85610	3.85753	-0.00143	23.046	23.037	0.009
(2	0	1)	3.57641	*****	24.876		-0.083
2	0	-2	3.48814	3.49359	-0.00545	25.516	25.476	0.040
2	3	-1	3.48770	0.00044		25.519		-0.003
0	3	2	3.46730	3.46570	0.00160	25.672	25.684	-0.012
0	3	2	3.46597	3.46570	0.00027	25.682	25.684	-0.002
(2	1	-2)	3.43364	*****	25.928		0.051
(2	2	1)	3.31464	*****	26.876		-0.076
2	4	-1	3.08882	3.09068	-0.00186	28.882	28.864	0.018
(2	3	1)	3.05621	*****	29.197		-0.069
1	5	1	2.97456	2.97607	-0.00151	30.017	30.001	0.016
0	6	0	2.94201	2.94177	0.00025	30.357	30.360	-0.003
3	1	-1	2.94438	-0.00237		30.332		0.025
0	0	3	2.85861	2.85878	-0.00017	31.265	31.263	0.002
3	2	-1	2.82793	2.82863	-0.00069	31.613	31.605	0.008
1	6	-1	2.71217	2.71114	0.00104	33.000	33.013	-0.013
(2	1	-3)	2.67035	*****	33.532		0.090
(2	2	2)	2.63173	*****	34.039		-0.108
(2	2	-3)	2.58439	*****	34.682		0.105
*	(1	0	3)	2.55711	*****	35.064	0.081*
*	(1	0	3)	2.53964	*****	35.313	-0.168*
1	5	2	2.49885	2.50157	-0.00272	35.909	35.869	0.040
*	(1	5	2)	2.49811	*****	35.920	-0.051*
3	3	-2	2.47249	2.47253	-0.00004	36.305	36.304	0.001
3	4	-1	2.47295	-0.00046		36.298		0.007
1	4	-3	2.43373	2.43644	-0.00271	36.904	36.861	0.043
2	6	-1	2.43314	0.00058		36.913		-0.009
2	6	-1	2.43290	2.43314	-0.00024	36.917	36.913	0.004
0	6	2	2.42321	2.42564	-0.00243	37.070	37.032	0.038
1	7	0	2.42332	-0.00011		37.068		0.002
1	7	-1	2.37203	2.37157	0.00046	37.900	37.908	-0.008
3	3	1	2.37303	-0.00100		37.883		0.017
1	3	3	2.33859	2.34071	-0.00212	38.463	38.427	0.036
*	(1	3	3)	2.33766	*****	38.479	-0.052*
*	(1	3	3)	2.33736	*****	38.484	-0.057*
(3	0	-3)	2.33346	*****	38.551		0.083
(3	1	-3)	2.31332	*****	38.900		0.082
(2	6	1)	2.27182	*****	39.640		-0.051

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 49

.- LINES INDEXED = 33

.- LINES CALCULATED = 132

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0020

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.7360E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.1283E-01

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

* FIGURES OF MERIT

- 1.- M(20) = 2.6
- 2.- F(20) = 34.3(0.0133, 44)
- 3.- F(33) = 19.5(0.0128, 132)

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 9.0000 B=17.6463 C= 8.8152 BETA=103.550 VOLUME=1361.03
STANDARD DEVIATIONS : 0.0033 0.0074 0.0032 0.037
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0154 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 8.8152 B=17.6463 C= 9.0000 BETA=103.550 VOLUME=1361.03

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

0	2	0	8.84525	8.83665	0.00860	9.992	10.002	-0.010
0	2	0	8.83202	8.83665	-0.00463	10.007	10.002	0.005
1	0	0	8.76042	8.76276	-0.00234	10.089	10.086	0.003
0	0	1	8.57728	8.58257	-0.00529	10.305	10.299	0.006
0	1	1	7.72266	7.71914	0.00353	11.449	11.454	-0.005
1	0	-1	7.00472	7.00480	-0.00008	12.627	12.627	0.000
1	2	0	6.21123	6.21936	-0.00813	14.248	14.229	0.019
0	3	0	5.88861	5.88806	0.00054	15.033	15.034	-0.001
(1	0	1)	5.54343	*****	15.975		0.080
1	2	-1	5.49965	5.48719	0.01246	16.103	16.140	-0.037
1	3	0	4.88588	4.88561	0.00027	18.142	18.143	-0.001
0	3	1	4.85167	4.85368	-0.00201	18.271	18.263	0.008
1	3	-1	4.50511	4.50578	-0.00067	19.690	19.687	0.003
2	0	-1	4.32931	4.33191	-0.00259	20.498	20.486	0.012
1	0	-2	4.26754	4.26601	0.00153	20.798	20.806	-0.008
2	1	-1	4.20654	4.20708	-0.00054	21.103	21.100	0.003
0	1	2	4.16499	4.16688	-0.00189	21.316	21.306	0.010
0	2	2	3.85610	3.85695	-0.00085	23.046	23.041	0.005
2	0	1	3.57641	3.57437	0.00205	24.876	24.890	-0.014
2	3	-1	3.48814	3.48846	-0.00031	25.516	25.514	0.002
0	3	2	3.46730	3.46543	0.00187	25.672	25.686	-0.014
1	1	2		3.46813	-0.00083		25.666	0.006

* NUMBER OF LINES

- .- LINES INPUT = 21
- .- LINES INDEXED = 20
- .- LINES CALCULATED = 44

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.3499E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.7936E-02

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

* FIGURES OF MERIT

- 1.- M(20) = 27.0
- 2.- F(20) = 57.3(0.0079, 44)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 49 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS : A= 9.0029 B=17.6459 C= 8.8181 BETA=103.541 VOLUME= 1361.95

STANDARD DEVIATIONS : 0.0017 0.0031 0.0017 0.013

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0121 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 8.8181 B=17.6459 C= 9.0029 BETA=103.541 VOLUME=1361.95

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

0	2	0	8.84525	8.83365	0.01160	9.992	10.005	-0.013
0	2	0	8.83202	8.83365	-0.00163	10.007	10.005	0.002
1	0	0	8.76042	8.76319	-0.00277	10.089	10.086	0.003
0	0	1	8.57728	8.58308	-0.00580	10.305	10.298	0.007
0	1	1	7.72266	7.71927	0.00340	11.449	11.454	-0.005
1	0	-1	7.00472	7.00488	-0.00016	12.627	12.627	0.000
1	2	0	6.21123	6.21905	-0.00782	14.248	14.230	0.018
0	3	0	5.88861	5.88670	0.00191	15.033	15.038	-0.005
(1	0	1)	5.54343	*****	*****	15.975		0.076
1	2	-1	5.49965	5.48696	0.01270	16.103	16.141	-0.038
1	3	0	4.88588	4.88524	0.00063	18.142	18.144	-0.002
0	3	1	4.85167	4.85335	-0.00168	18.271	18.265	0.006
1	3	-1	4.50511	4.50550	-0.00039	19.690	19.688	0.002
2	0	-1	4.32931	4.33248	-0.00317	20.498	20.483	0.015
1	0	-2	4.26754	4.26661	0.00093	20.798	20.803	-0.005
2	1	-1	4.20654	4.20759	-0.00104	21.103	21.098	0.005
0	1	2	4.16499	4.16771	-0.00272	21.316	21.302	0.014
0	2	2	3.85610	3.85756	-0.00147	23.046	23.037	0.009
2	0	1	3.57641	3.57542	0.00099	24.876	24.883	-0.007
2	3	-1	3.48814	3.48865	-0.00051	25.516	25.512	0.004
0	3	2	3.46730	3.46582	0.00148	25.672	25.683	-0.011
1	1	2		3.46911	-0.00181		25.658	0.014
0	3	2	3.46597	3.46582	0.00015	25.682	25.683	-0.001
1	1	2		3.46911	-0.00314		25.658	0.024
2	1	-2	3.43364	3.43384	-0.00020	25.928	25.926	0.002
2	2	1	3.31464	3.31377	0.00086	26.876	26.883	-0.007
2	4	-1	3.08882	3.09143	-0.00261	28.882	28.857	0.025
2	3	1	3.05621	3.05542	0.00079	29.197	29.205	-0.008
1	5	1	2.97456	2.97352	0.00104	30.017	30.028	-0.011
0	6	0	2.94201	2.94214	-0.00012	30.357	30.356	0.001
3	1	-1		2.94264	-0.00063		30.350	0.007
0	0	3	2.85861	2.85875	-0.00014	31.265	31.263	0.002
3	2	-1	2.82793	2.82712	0.00082	31.613	31.622	-0.009
1	6	-1	2.71217	2.71227	-0.00009	33.000	32.999	0.001
2	1	-3	2.67035	2.66940	0.00095	33.532	33.544	-0.012
2	2	2	2.63173	2.63207	-0.00034	34.039	34.034	0.005
2	2	-3	2.58439	2.58226	0.00214	34.682	34.712	-0.030
3	0	1		2.58453	-0.00014		34.680	0.002
3	1	1	2.55711	2.55725	-0.00015	35.064	35.062	0.002
(1	0	3)	2.53964	*****	*****	35.313		-0.108
1	5	2	2.49885	2.49889	-0.00004	35.909	35.908	0.001
2	3	2		2.49689	0.00196		35.938	-0.029
1	5	2	2.49811	2.49889	-0.00078	35.920	35.908	0.012
2	3	2		2.49689	0.00122		35.938	-0.018
3	3	-2	2.47249	2.47493	-0.00243	36.305	36.268	0.037
3	4	-1		2.47202	0.00047		36.312	-0.007
2	6	-1	2.43373	2.43363	0.00009	36.904	36.905	-0.001
3	4	0		2.43428	-0.00055		36.895	0.009

2	6	-1	2.43290	2.43363	-0.00074	36.917	36.905	0.012
3	4	0	2.43428	-0.00138		36.895	0.022	
0	6	2	2.42321	2.42584	-0.00263	37.070	37.028	0.042
1	6	-2	2.42177	0.00144		37.093	-0.023	
1	7	0	2.42315	0.00006		37.071	-0.001	
1	7	-1	2.37203	2.37240	-0.00038	37.900	37.894	0.006
1	3	3	2.33859	2.33748	0.00111	38.463	38.482	-0.019
2	4	2	2.33843	0.00016		38.466	-0.003	
1	3	3	2.33766	2.33748	0.00018	38.479	38.482	-0.003
2	4	2	2.33843	-0.00078		38.466	0.013	
1	3	3	2.33736	2.33748	-0.00011	38.484	38.482	0.002
2	4	2	2.33843	-0.00107		38.466	0.018	
3	0	-3	2.33346	2.33343	0.00002	38.551	38.551	0.000
3	1	-3	2.31332	2.31330	0.00002	38.900	38.900	0.000
2	6	1	2.27182	2.27155	0.00028	39.640	39.645	-0.005

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 49

.- LINES INDEXED = 47

.- LINES CALCULATED = 132

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0000

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.4006E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.6633E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 24.8

2.- F(20) = 53.1(0.0086, 44)

3.- F(47) = 53.7(0.0066, 132)

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

3778 2296 288 58 11 3 2

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

--- T O T A L CALCULATION TIME : 4.210 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.

Le fichier .out de l'indexation du composé BaCa(C₂O₄)₂, n H₂O

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.11422E+00	.56616E-01	.11654E+00	90.0000	76.4975	90.0000	.732776E-03
R C CORRECTIONS						
-.73793E-04	-.53263E-04	-.14971E-03	.0000	.0475	.0000	*****
DIRECT CELL						
9.004019	17.662900	8.824765	90.0000	103.5025	90.0000	1364.673000
D C CORRECTIONS						
.004019	.016602	.009565	.0000	-.0475	.0000	3.639771

Cycle 2

2-Theta TOLERANCE = .05000

N	H	K	L	D calc	D obs	Lambda	2-é calc	2-é obs	2-é DIFF	WT
1	1	0	0	8.75515	8.76021	1.540560	10.09485	10.08900	.00585	1.00
2	0	0	1	8.58084	8.57707	1.540560	10.30045	10.30500	-.00455	1.00
3	0	1	1	7.71824	7.72247	1.540560	11.45530	11.44900	.00630	1.00
4	-1	0	1	6.99947	7.00455	1.540560	12.63621	12.62700	.00921	1.00
5	-1	2	0	6.21763	6.21108	1.540560	14.23292	14.24800	-.01508	1.00
6	0	3	0	5.88763	5.88846	1.540560	15.03513	15.03300	.00213	1.00
7	-1	2	1	5.48551	5.49952	1.540560	16.14439	16.10300	.04139	1.00
8	-1	3	0	4.88567	4.88576	1.540560	18.14234	18.14200	.00034	1.00
9	0	3	1	4.85474	4.85155	1.540560	18.25888	18.27100	-.01212	1.00
10	-1	3	1	4.50563	4.50500	1.540560	19.68723	19.69000	-.00277	1.00
11	-2	0	1	4.33014	4.32921	1.540560	20.49354	20.49800	-.00446	1.00
12	-1	0	2	4.26637	4.26743	1.540560	20.80322	20.79800	.00521	1.00
13	-2	1	1	4.20560	4.20644	1.540560	21.10724	21.10300	.00424	1.00
14	0	1	2	4.16919	4.16489	1.540560	21.29375	21.31600	-.02225	1.00
15	0	2	2	3.85912	3.85600	1.540560	23.02711	23.04600	-.01889	1.00
16	2	0	1	3.57607	3.57633	1.540560	24.87779	24.87600	.00179	1.00
17	-2	3	1	3.48830	3.48806	1.540560	25.51419	25.51600	-.00181	1.00

LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .04139 for OBS 7
STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .01418 with DEGREES of FREEDOM 13

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.11421E+00	.56624E-01	.11660E+00	90.0000	76.4461	90.0000	.733065E-03
R C CORRECTIONS						
-.55644E-05	.83942E-05	.59439E-04	.0000	-.0513	.0000	.288652E-06
DIRECT CELL						
9.006399	17.660280	8.822167	90.0000	103.5539	90.0000	1364.135000
D C CORRECTIONS						
.002380	-.002619	-.002598	.0000	.0513	.0000	-.537354

Cycle 3

2-Theta TOLERANCE = .05000

N	H	K	L	D calc	D obs	Lambda	2-é calc	2-é obs	2-é DIFF	WT
1	1	0	0	8.75557	8.76021	1.540560	10.09436	10.08900	.00536	1.00
2	0	0	1	8.57647	8.57707	1.540560	10.30572	10.30500	.00072	1.00
3	0	1	1	7.71484	7.72247	1.540560	11.46036	11.44900	.01136	1.00
4	-1	0	1	7.00178	7.00455	1.540560	12.63202	12.62700	.00502	1.00
5	-1	2	0	6.21732	6.21108	1.540560	14.23362	14.24800	-.01438	1.00
6	0	3	0	5.88676	5.88846	1.540560	15.03737	15.03300	.00437	1.00
7	-1	3	0	4.88524	4.88576	1.540560	18.14393	18.14200	.00193	1.00
8	0	3	1	4.85346	4.85155	1.540560	18.26374	18.27100	-.00726	1.00
9	-1	3	1	4.50585	4.50500	1.540560	19.68624	19.69000	-.00377	1.00

10	-2	0	1	4.33190	4.32921	1.540560	20.48512	20.49800	-.01288	1.00
11	-1	0	2	4.26630	4.26743	1.540560	20.80360	20.79800	.00560	1.00
12	-2	1	1	4.20718	4.20644	1.540560	21.09924	21.10300	-.00377	1.00
13	0	1	2	4.16715	4.16489	1.540560	21.30430	21.31600	-.01170	1.00
14	0	2	2	3.85742	3.85600	1.540560	23.03741	23.04600	-.00859	1.00
15	2	0	1	3.57468	3.57633	1.540560	24.88763	24.87600	.01163	1.00
16	-2	3	1	3.48904	3.48806	1.540560	25.50870	25.51600	-.00731	1.00

LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT -.01438 for OBS 5

STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .00882 with DEGREES of FREEDOM 12

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.11421E+00	.56637E-01	.11660E+00	90.0000	76.4709	90.0000	.733289E-03

R C CORRECTIONS

-.53467E-05 .12783E-04 .26813E-05 .0000 .0248 .0000.224391E-06

DIRECT CELL

9.005883 17.656300 8.821046 90.0000 103.5291 90.00001363.718000

D C CORRECTIONS

-.000516 -.003984 -.001122 .0000 -.0248 .0000 -.417480

Cycle 4

2-Theta TOLERANCE = .05000

N H K L D calc D obs Lambda 2-é calc 2-é obs 2-é DIFF WT

1	1	0	0	8.75598	8.76021	1.540560	10.09388	10.08900	.00488	1.00
2	0	0	1	8.57627	8.57707	1.540560	10.30596	10.30500	.00096	1.00
3	0	1	1	7.71437	7.72247	1.540560	11.46107	11.44900	.01207	1.00
4	-1	0	1	6.99994	7.00455	1.540560	12.63536	12.62700	.00836	1.00
5	-1	2	0	6.21677	6.21108	1.540560	14.23488	14.24800	-.01312	1.00
6	0	3	0	5.88543	5.88846	1.540560	15.04079	15.03300	.00779	1.00
7	-1	3	0	4.88455	4.88576	1.540560	18.14651	18.14200	.00451	1.00
8	0	3	1	4.85268	4.85155	1.540560	18.26671	18.27100	-.00429	1.00
9	-1	3	1	4.50477	4.50500	1.540560	19.69103	19.69000	.00103	1.00
10	-2	0	1	4.33115	4.32921	1.540560	20.48869	20.49800	-.00931	1.00
11	-1	0	2	4.26537	4.26743	1.540560	20.80819	20.79800	.01019	1.00
12	-2	1	1	4.20644	4.20644	1.540560	21.10299	21.10300	-.00001	1.00
13	0	1	2	4.16700	4.16489	1.540560	21.30504	21.31600	-.01096	1.00
14	0	2	2	3.85718	3.85600	1.540560	23.03885	23.04600	-.00715	1.00
15	2	0	1	3.57530	3.57633	1.540560	24.88328	24.87600	.00728	1.00
16	-2	3	1	3.48837	3.48806	1.540560	25.51366	25.51600	-.00234	1.00

LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT -.01312 for OBS 5

STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .00882 with DEGREES of FREEDOM 12

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL						
.11421E+00	.56637E-01	.11660E+00	90.0000	76.4709	90.0000	.733290E-03

R C STNDRD ERRS

.30962E-04 .18381E-04 .29004E-04 .0000 .0258 .0000

R C CORRECTIONS

.32565E-08-.13900E-08 .52046E-08 .0000 .0000 .0000.582077E-10

DIRECT CELL

9.005883 17.656300 8.821046 90.0000 103.5291 90.00001363.718000

D C STNDRD ERRS

.002234 .005730 .002190 .0000 .0258 .0000 .507523

D C CORRECTIONS

.000000 -.000002 .000000 .0000 .0000 .0000 .000000

DIRECT CELL VARIANCE-COVARIANCE MATRIX						ROW
.499153E-05	-.315749E-05	-.907249E-06	.000000E+00	-.479489E-08	.000000E+00	1
-.315749E-05	.328342E-04	-.248763E-05	.000000E+00	-.146895E-06	.000000E+00	2
-.907249E-06	-.248763E-05	.479419E-05	.000000E+00	.209602E-06	.000000E+00	3
.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	4
-.479489E-08	-.146895E-06	.209602E-06	.000000E+00	.202047E-06	.000000E+00	5
.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	6

DIRECT CELL CORRELATION MATRIX						ROW
1.000000	-.246639	-.185461	.000000	-.004775	.000000	1
-.246639	1.000000	-.198273	.000000	-.057032	.000000	2
-.185461	-.198273	1.000000	.000000	.212967	.000000	3
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	4
-.004775	-.057032	.212967	.000000	1.000000	.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	17.6563					0	1	0			5.001			
2	8.8281	8.8450	0	0	2	0C	0	2	0	M	9.992	10.011	.019	1.0
2	8.8281	8.8318	0			U	0	2	0	M	10.007	10.011	.004	1.0
3	8.7560	8.7602	0	1	0	0C	1	0	0		10.089	10.094	.005	1.0
4	8.5763	8.5771	0	0	0	1C	0	0	1		10.305	10.306	.001	1.0
5	7.8444					1	1	0			11.271			
6	7.7144	7.7225	0	0	1	1C	0	1	1		11.449	11.461	.012	1.0
7	6.9999	7.0046	0	-1	0	1C	-1	0	1		12.627	12.635	.008	1.0
8	6.5072					-1	1	1			13.596			
9	6.2168	6.2111	0	-1	2	0C	-1	2	0		14.248	14.235	-.013	1.0
10	6.1515					0	2	1			14.387			
11	5.8854	5.8885	0	0	3	0C	0	3	0		15.033	15.041	.008	1.0
12	5.5157	5.5433	0	1	0	1C	1	0	1	R	15.975	16.055	.080	1.0
13	5.4849	5.4995	0	-1	2	1C	-1	2	1	M	16.103	16.146	.043	1.0
14	5.2648					1	1	1			16.826			
15	4.8846	4.8858	0	-1	3	0C	-1	3	0		18.142	18.147	.005	1.0
16	4.8527	4.8516	0	0	3	1C	0	3	1		18.271	18.267	-.004	1.0
17	4.6778					1	2	1			18.956			
18	4.5048	4.5050	0	-1	3	1C	-1	3	1		19.690	19.691	.001	1.0
19	4.4141					0	4	0			20.100			
20	4.3780					2	0	0			20.267			
21	4.3312	4.3292	0	-2	0	1C	-2	0	1		20.498	20.489	-.009	1.0
22	4.2881					0	0	2			20.696			
23	4.2654	4.2674	0	-1	0	2C	-1	0	2		20.798	20.808	.010	1.0
24	4.2493					-2	1	0			20.888			
25	4.2064	4.2064	0	-2	1	1C	-2	1	1		21.103	21.103	.000	1.0
26	4.1670	4.1649	0	0	1	2C	0	1	2		21.316	21.305	-.011	1.0
27	4.1461					-1	1	2			21.414			
28	4.0246					1	3	1			22.068			
29	3.9415					-1	4	0			22.539			
30	3.9247					0	4	1			22.637			
31	3.9222					2	2	0			22.652			
32	3.8884					-2	2	1			22.851			
33	3.8572	3.8560	0	0	2	2C	0	2	2		23.046	23.039	-.007	1.0
34	3.8406					-1	2	2			23.140			
35	3.7337					-1	4	1			23.812			

36	3.5753	3.5763	0	2	0	1C	2	0	1	24.876	24.883	.007	1.0
37	3.5380						1	0	2		25.150		
38	3.5313						0	5	0		25.199		
39	3.5127						-2	3	0		25.334		
40	3.5042						2	1	1		25.397		
41	3.5000						-2	0	2		25.428		
42	3.4884	3.4881	0	-2	3	1C	-2	3	1	25.516	25.514	-.002	1.0
43	3.4691						1	1	2		25.658		
44	3.4658	3.4672	0	0	3	2C	0	3	2M	25.672	25.683	.011	1.0
45	3.4537						-1	3	2		25.774		
46	3.4464						1	4	1		25.830		
47	3.4332						-2	1	2		25.931		

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

d CALC	d OBS	INT	H	K	L	2-ThOBS	2-ThCLC	DIFF	WT
8.8318	0		U	10.007			1.00		
5.5157	5.5433	0	1	0	1C	15.975	16.055	.080	1.00

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
ESTIMATED RESOLUTION = .075 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 47
THEORETICAL RESOLVABLE = 41
UNIQUE OBSERVED LINES = 21

TOTAL LINES INPUT= 21
NUMBER INDEXED= 20
NUMBER UNINDEXED= 1
NUMBER FLAGGED = 0

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

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = .008
with DIFF > +0.05(2-Theta) = 1
with DIFF < -0.05(2-Theta) = 0

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = 2.01

M(20) = 17.6 (DLIMIT = 3.4540, # POSSIBLE = 44)
X(20) = 1

F(20) = 35.3 (DELTA 2-Theta = .0129, # POSSIBLE = 44)

Le fichier (PDF EAPC. Out) de composé BaCa (C₂O₄)₂, n H₂O

Fichier .pcr

```

COMM Dicvol solution: 1 (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 7.504
! Files => DAT-file: bcx1, PCR-file: bcx1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 0 0 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 8.0000 0.040000 40.0000 0.000 0.000
!
!
  12 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.07957 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  11.929 50.894 228.53 392.85 253.95 0.0000
  21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.72
!-----
phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  0 0 0 1.0 0.0 0.0 2 2 0 0 0 0.000 0 5 0
!
P m <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.63897E-04 0.18060 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  0.00000 501.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
  0.200431 -0.077657 0.011777 0.005010 0.000000 0.000000 0.000000 0
  91.000 81.000 71.000 541.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
  8.987623 17.595324 8.779648 90.000000 103.509117 90.000000
  101.00000 111.00000 121.00000 0.00000 71.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.88011 0.00000 -0.16830 0.18645 0.39101 -0.33994
  551.00 0.00 561.00 571.00 581.00 591.00

```

Le fichier .pcr du composé BaCa(C₂O₄)₂, n H₂O

Résumé

L'objectif principal de ce mémoire reposait sur la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale des oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium. Les phases BaCa (C₂O₄)₂, nH₂O et BaSr (C₂O₄)₂, H₂O ont été synthétisés selon un mode opératoire original.

La phase BaCa (C₂O₄)₂, nH₂O a été déterminée à partir des données de diffraction par poudre.

La deuxième phase BaSr (C₂O₄)₂, H₂O a été résolue à partir des données de diffraction mesurées sur monocristal, elle est constituée des couches parallèles à (010) formées des polyèdres de SrO₆Ow₂ et BaO₄ liés entre eux par des groupements oxalates.

La diffraction des rayons X associée à l'analyse thermique DSC a permis de décrire totalement les mécanismes de la décomposition thermique de ces oxalates mixtes.

La caractérisation spectroscopique par infra-rouge IR et la fluorescence ont permis de caractériser les composés synthétisés.

Mots-clés :

Oxalate à base de Baryum

Diffraction des rayons X par les poudres

Diffraction des rayons X par monocristal

Structure cristalline

Méthode de Rietveld

Analyse thermique

Synthesis, characterization and structural study by diffraction of x-rays of mixed oxalates containing Barium, Calcium and Strontium

ABSTRACT

The principal objective of this memory rested on the synthesis, the characterization and the structural study of mixed oxalates containing barium, calcium and strontium. The phases $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were synthesized according to an original procedure.

The phase $\text{BaCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was given starting from the data of diffraction by powder.

The second phase $\text{BaSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was solved starting from the data of diffraction measured on monocrystal, it is consisted of the layers parallel with (010) formed of the polyhedrons of SrO_6 and BaO_4 dependent between them by groupings oxalates.

The diffraction of x-rays associated with thermal analysis DSC made it possible to completely describe the mechanisms of the thermal decomposition of these mixed.

The spectroscopic characterization by infrared IR and the fluorescence made it possible characterization the synthesised compounds.

Key words:

Oxalate containing Barium

Diffraction of x-rays by the powders

Diffraction of x-rays per monocrystal

Crystalline structure

Method of Rietveld

thermal analysis

نحضير, تحليل و وصف البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية للاوكسالات المختلطة للباريوم, الكالسيوم و السترونسيوم

الملخص

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على اصطناع و دراسة اوكسالات جديدة مختلطة للباريوم, الكالسيوم و السترونسيوم. انطلاقاً من معطيات انعراج الأشعة السينية على المساحيق و البلورات للطورين $BaSr(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ و $BaCa(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ للذان تم اصطناعهما وفق طريقة عملية حديثة. تمت معرفة البنية البلورية للطور $BaCa(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ بطريقة *ab initio*. حيث $BaSr(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ فقد تمت معرفة بنيته البلورية بطريقة انعراج الأشعة السينية على البلورات, حيث حصلنا على بنية مكونة من طبقات موازية للمحور [010] BaO_4 SrO_6Ow_2 يرتبطان ببعضهما البعض بواسطة مجموعة اوكسالات. انعراج الأشعة السينية المرفق بالتحليل الحراري DSC يسمح بوصف كلي لآليات التفكك الحراري لهذه الاوكسالات المختلطة. مطيافية تحت الحمراء و مطيافية انتشار الأشعة السينية سمحتا لنا بتمييز المركبات المحللة.

الكلمات المفتاحية

اوكسالات الباريوم
طريقة Rietveld.
انعراج الأشعة السينية على المساحيق
التحليل الحراري:
البنية البلورية