

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire présenté

par

Melle. BEKHBEKH SOUHILA

Pour l'obtention du diplôme
de Magistère en Chimie
Option : Théorique

Intitulé :

***Etude structurale par la méthode de Rietveld des
précurseurs de faible stabilité thermique.***

Soutenue le / 10 / 2012

devant le jury :

Président :	Ali Boudjada	Professeur	Université Mentouri Constantine.
Rapporteur:	Chaouki Boudaren	Professeur	Université Mentouri Constantine.
Examineurs :	Lotfi Belkhiri	Professeur	Université Mentouri Constantine
	M'hamed Boudraa	M.C. A.	Université Mentouri Constantine

Avant- propos

Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale - URCHEMS, de L'Université Mentouri Constantine sous la direction du Professeur Chaouki Boudaren.

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Boudaren, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagner tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois ans passées sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur BOUDJADA Ali, Professeur à l'université Mentouri Constantine pour avoir accepté de présider mon jury.

Je remercie également Monsieur BELKHIRI Lotfi, professeur à l'université Mentouri de Constantine ait accepté de juger ce travail et pour tout ces conseils en matière de calcul théorique.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur BOUDRAA M'hamed, Maître de Conférences à l'université Mentouri de Constantine d'être membre de mon jury de soutenance et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier toute la promotion de magistère de l'année 2009-2010, et tous les membres du staff technique et administratif du département de chimie.

*A tous mes professeurs du département de chimie de l'Université Mentouri.
A tous les cristallographes.*

DÉDICACE :

A mes parents, LAKHDAR ET DAHBIA

A mes frères SAMIR, MOURAD, ZOUHIR ET ISSAM

A mes amis,

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

SOMMAIRE

Avant propos

Dédicaces

Sommaire

Introduction Générale 1

CHAPITRE I

La diffraction des RX et la méthode des poudres.

<i>I. Introduction.</i>	4
<i>I.1. Diffraction des rayons X.</i>	5
<i>I.2. Les méthodes d'analyses par diffraction RX.</i>	6
<i>I.2.1. Diffraction RX sur monocristal.</i>	6
<i>I.2.2. Diffraction RX sur poudre.</i>	6
<i>I.2.3. Echantillon de poudre.</i>	7
<i>I.2.4. Composition d'un diagramme de Poudre.</i>	7
<i>II. Méthode de Rietveld.</i>	8
<i>II.1. Description de la méthode de Rietveld.</i>	9
<i>II.1.1. L'origine des profils de raies de diffraction.</i>	9
<i>II.1.2. L'origine de $g(x)$.</i>	9
<i>II.1.3. L'origine de $f(x)$.</i>	10
<i>II.2. Paramètres définissant un profil de raies.</i>	12
<i>II.3. La modélisation des raies de diffraction.</i>	12
<i>II.3.1. La décomposition des diagrammes de poudre.</i>	12
<i>II.3.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting).</i>	14
<i>II.3.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld.</i>	15
<i>II.4. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement.</i>	17
<i>II.4.1. Les facteurs d'accord de profil.</i>	17
<i>II.4.2. Les facteurs d'accord de structure.</i>	18
<i>II.5. L'indexation automatique des diagrammes de poudre.</i>	19
<i>II.5.1. Les Principes des méthodes utilisées.</i>	19

II.5.2. Les critères de qualité	20
II.6. La détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction par poudres.	21
II.6.1. Stratégie d'une détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction poudres.	21
II.6.2. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD) .	21
II.6.3. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace .	21
II.6.4. Recherche du modèle structural.	22
II.6.5. Affinement par la méthode de Rietveld.	22
Références	24

CHAPITRE II

Théorie de la diffraction sur poudre et monocristal.

I. Introduction.	27
II.1. Aspect pratique.	28
II.1.1. Le logiciel FULLPROF.	28
II.1.2. Présentation du fichier fichier.dat.	28
II.1.3. Stratégie d'affinement avec FULLPROF.	29
II.1.4. Le logiciel WINGX .	29
II. 1.5. Description de SHELLX97.	30
IV.1. la liaison hydrogène.	31
a- Définition de la liaison hydrogène.	31
b- Les différentes configurations de la liaison hydrogène.	31
Références.	33

CHAPITRE III

Indexation du diagramme de poudre d'oxalates mixtes de $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$.

III.1.Introduction.	35
III.2.Programme d'indexation des poudres DICVOL04.	36
III.3. Préparation de l'échantillon, enregistrement et exploitation des spectres.	37
III.4.Résultats et discussions.	
III.4.1.Détermination des positions des raies.	37

<i>III.4.2. Indexation du diagramme de poudre.</i>	39
<i>Conclusion.</i>	42
<i>Références</i>	42

CHAPITRE IV

Etude structurale du Composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

<i>IV.1. Introduction.</i>	44
<i>IV.2. Etude Cristallographique.</i>	44
<i>IV.3. Description de la structure.</i>	49
<i>IV.3.1. Les éléments de symétries.</i>	49
<i>IV.3.2. Environnement de molécule d'ammonium, de molécule oxalate, des deux molécules acides oxalates.</i>	51
<i>IV.4. Les liaisons hydrogènes .</i>	55
<i>Conclusion.</i>	57
<i>Références.</i>	57

CHAPITRE V

Etude théorique de la structure électronique et stabilité thermique du composé oxalate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ modélisé

<i>V.1. Introduction .</i>	59
<i>V.2. Calcul semi-empirique .</i>	59
<i>V.2.1. Optimisation semi-empirique de la géométrie sans l'effet du packing .</i>	59
<i>V. 2.2. Optimisation semi-empirique de la géométrie sous l'effet du packing .</i>	62
<i>V.3. Calcul DFT .</i>	63
<i>V.3.1. Liaison hydrogène et stabilité relative de l'oxalate d'ammonium.</i>	63
<i>V.3.2. Optimisation DFT de la géométrie .</i>	64
<i>V. 3. 3. Analyse de la structure électronique.</i>	65
<i>Conclusion.</i>	65
<i>Références .</i>	66
Conclusion	67
CONCLUSION GENERALE	68
ANNEXE	72

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

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.

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.

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

L'objectif du présent travail consiste à l'étude expérimentale et théorique de précurseurs d'oxalate mixte de plomb et de zirconium hydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ et de composé $NH_4(C_2HO_4)(C_2H_2O_4) \cdot 2(H_2O)$.

La diffraction par les poudres et les monocristaux sont utilisés au plan structural et dynamique pour comprendre les chemins réactionnels qui conduisent à l'oxyde ou à la phase dérivée. La présente étude visera également à montrer l'impact de la diffraction par les poudres sur la chimie de ces systèmes.

La modélisation des propriétés électronique et structurale, est effectuée par méthodes quantiques, de type semi-empirique AM1, PM3 et MNDO, complétées par des calculs DFT.

Outre une introduction générale, le présent mémoire comprend quatre chapitres, une conclusion générale et une annexe.

Dans le chapitre I, dans la partie généralités sur les RX, est évoqué les différentes étapes de la détermination des structures cristallines par la diffraction RX. Il englobe également une présentation détaillée des développements modernes de la cristallographie des poudres.

Le deuxième chapitre quant à lui, introduit les différentes techniques d'optimisation et du traitement de l'information contenue dans les données de diffraction d'un spectre de diffraction de la poudre ou de la monocristal.

Dans le troisième chapitre, nous reportons les différentes étapes d'indexation des variétés d'oxalate mixte de plomb et de zirconium $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$.

Les deux derniers chapitres comprendra la détermination et la description structurale, du composé oxalate $NH_4(C_2HO_4)(C_2H_2O_4) \cdot 2(H_2O)$ et la calcul théorique de sa structure.

Enfin, les perspectives de ce travail de recherche sont données dans la conclusion générale.

CHAPITRE I :

Diffracton des RX et la méthode des poudres .

I. Introduction :

Après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, trois domaines principaux d'analyses des matériaux ont été développés [1]. Röntgen a déjà démontré la première de ces Techniques –radiographie- dans sa première publication. La deuxième technique, c'est la spectroscopie d'émission des rayons X qui a ses racines dans les années 10, mais elle était découverte en tant que spectrométrie de fluorescence X dans les années 40. La troisième technique, c'est la diffraction des rayons X par poudre qui a ses racines dans La moitié du 20^{ème} siècle, cette dernière n'est pas devenue largement admise aux années 60. Cette technique est devenue encore plus essentielle et incontournable dans le domaine général de la caractérisation des matériaux. C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec une phase solide.

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié [2], par comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés (aujourd'hui plus de 100 000 diagrammes de poudre sont recensés dans les diverses banques de données). Depuis peu, il est même devenu possible de résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre [3]. Ainsi aujourd'hui, la diffraction X sur poudre permet de résoudre des structures cristallines de molécules organiques couramment utilisées dans l'industrie. Elle permet également de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps, c'est à dire observer leur présence ainsi qu'évaluer leur proportion dans l'échantillon [4.5], en fonction des conditions expérimentales telles que la température, la pression,... On peut ainsi connaître le comportement du matériau en condition d'utilisation et donc optimiser sa composition pour obtenir les propriétés désirées (coût réduit, dissolution,...). Les domaines d'application de la diffraction X sur poudre sont très variés: cela va de l'industrie pharmaceutique, aux peintures, en passant par la métallurgie, les céramiques, la cimenterie...

1.1 - Diffraction des Rayons X :

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant [6].

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X c'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [6].

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'onde, appelés photons. Ce qui les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon [7]. Les domaines des différentes ondes électromagnétiques sont représentés sur le schéma ci-dessous :

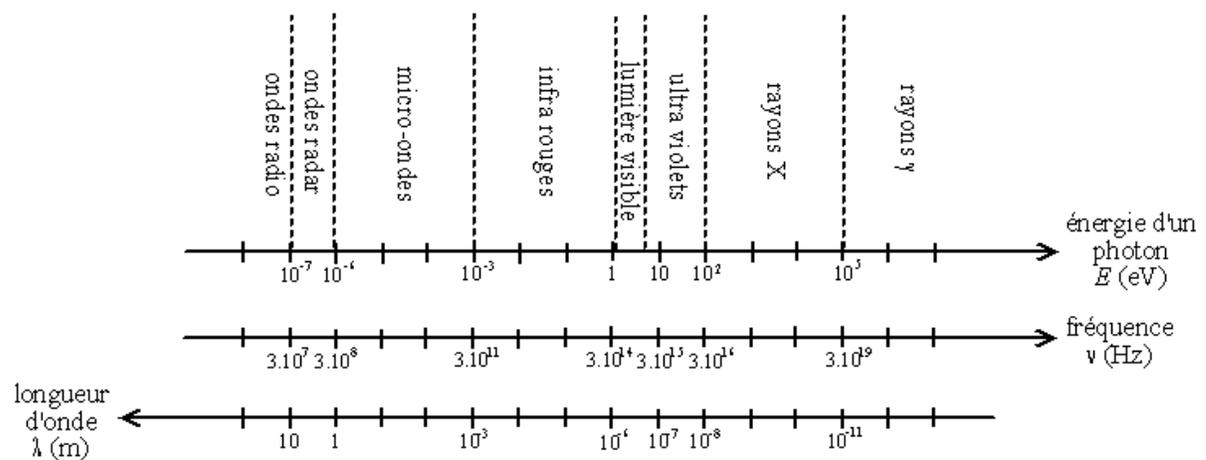


Figure 1 : Spectre des ondes électromagnétiques.

1.2 . Les méthodes d'analyses par diffraction X :

L'analyse par diffraction des rayons X [8] ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de

ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

1.2.1 - Diffraction X sur monocristal :

Un monocristal [9] est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace.

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

La diffraction des rayons X par les cristaux [10-11] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.

1.2.2. Diffraction X sur poudre :

La méthode de diffraction par poudre [12] a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique c'est développée progressivement, pendant plus d'un demi siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode c'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.

1.2.3. Echantillon de poudre :

Ce recouvrement, limité aux faibles angles, devient très présents rapidement dans le diagramme (Figure 2b) pour finir à ne plus avoir de raies isolées : on parle alors d'un continuum des raies. C'est pour cette raison que pendant longtemps, la détermination de structure était impossible sur poudre, sauf pour les matériaux de symétrie élevée (souvent des mailles cubiques) et pour des petits paramètres de maille (pics espacés), c'est à dire les cas où le recouvrement est quasiment inexistant (Figure 2a). Mais les progrès gigantesques réalisés pour la diffraction X, tant au niveau des diffractomètres que dans les logiciels permettant le traitement des données, ont permis à la diffraction sur poudre de passer de la simple étude de phases, à la résolution de structure ab initio [13] et, aujourd'hui, elle permet l'étude de la structure de composés de plus en plus complexes.

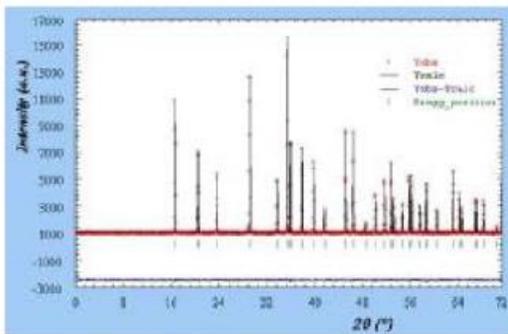


Figure 2a : Diagramme de diffraction X par un cristal cubique

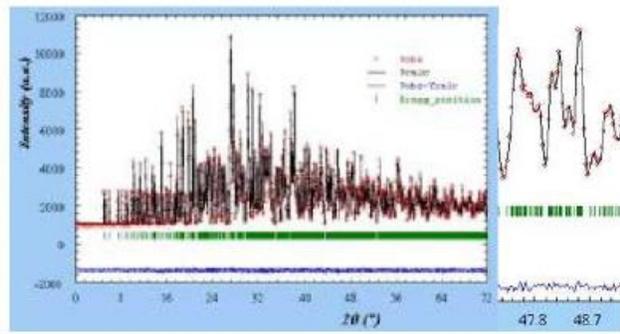


Figure 2b : Diagramme de diffraction X par un cristal triclinique

Pour la résolution d'une structure cristalline, il faut donc en priorité essayer d'obtenir un monocristal qui donne, si sa cristallisation est de qualité, des données de diffraction beaucoup plus simples à analyser qu'en poudre (parfois la résolution peut se faire automatiquement). Quand son obtention n'est pas possible, alors on peut essayer de passer par les poudres.

I.2.4 Composition d'un diagramme de Poudre :

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction (Figure3).

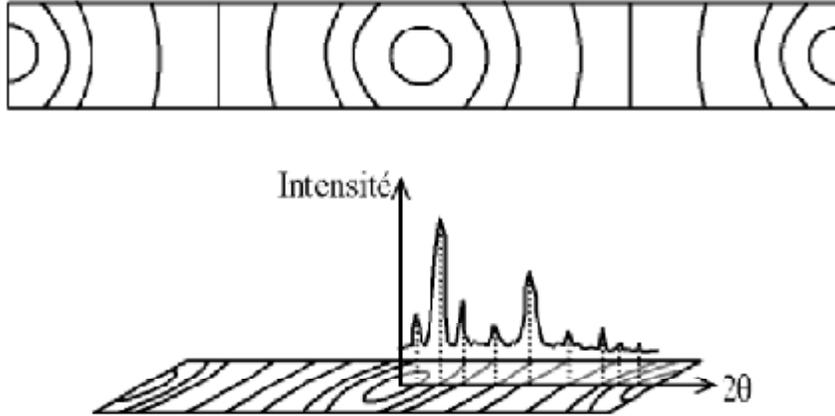


Figure 3 : diagramme de poudre $I = f(\theta)$.

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes :

- *La position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal.*
- *l'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille.*
- *le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier.*
- *le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe.*

II. Méthode de Rietveld :

La méthode de Rietveld [14] considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme soit la ou les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (par ex. les constantes réticulaires). Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles de Bragg qui se chevauchent partiellement.

II.1. Description de la méthode de Rietveld

II.1.1. L'origine des profils de raies de diffraction

Les techniques de traitement des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, distance et angle de liaison, taille des particules, fractions massiques etc...). Ceci ne peut, bien évidemment, être fait sans une connaissance a priori de la contribution de chacun des effets mentionnés dans le paragraphe précédent sur le profil des raies observées $h(x)$. Car nous avons vu que le profil $h(x)$ est une composition de deux profils de nature différente : $f(x)$; représente les imperfections structurales propres à l'échantillon et $g(x)$; la fonction instrumentale.

L'opération mathématique qui relie ces trois fonctions de profils est un produit de convolution [15] :

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

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

II.1.2. L'origine de $g(x)$:

Les sources d'aberration instrumentales diffèrent d'une technique à l'autre (géométrie de Bragg –Brentano chambre de Guinier etc...). La fonction instrumentale $g(x)$ est la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, l'écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source largeur de la fonte d'analyse, écart à la planéité de la source irradiée), ou physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [16-18]. Il est intéressant de préciser ici que $g(x)$ dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti et al [19]

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

Où U , V et W sont des constantes.

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

II.1.3. L'origine de $f(x)$:

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

a) l'élargissement dû à la taille des domaines cohérents. Pour des petites particules, l'hypothèse usuelle d'un réseau réciproque infini n'est plus valide. Dans ce cas, les points du réseau réciproque ne sont plus représentés par une fonction de Dirac. Ces points présentent une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne [20] :

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

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

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

On peut montrer que :

$$\Delta(2\theta) = 4 \varepsilon \operatorname{tg}\theta$$

où ε est la déformation relative.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas précédent. A ce point, il est inutile de remarquer que les deux effets de taille et de distorsion peuvent être présents à la fois dans un même échantillon. La mesure des tailles et des distorsions, par exemple pour déterminer la morphologie anisotrope de particules, à partir de données de diffraction n'est pas une chose facile et diverses méthodes de complexités variables ont été proposées [21 ,22].

Les techniques les plus anciennes sont basées sur l'analyse des profils individuels et requièrent la détermination préalable de la largeur de chacune des raies du diagramme expérimental, nous citons le diagramme de Williamson et Hall [23] qui se base sur la relation suivante :

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

La largeur peut être affinée en prenant deux définitions différentes de la largeur d'un pic. On peut considérer la largeur intégrale, qui est la largeur du rectangle de même aire et de même hauteur que la raie considérée (Figure 4).

$$\Gamma_i = \frac{1}{I_{\max}} \int y(2\theta) d(2\theta)$$

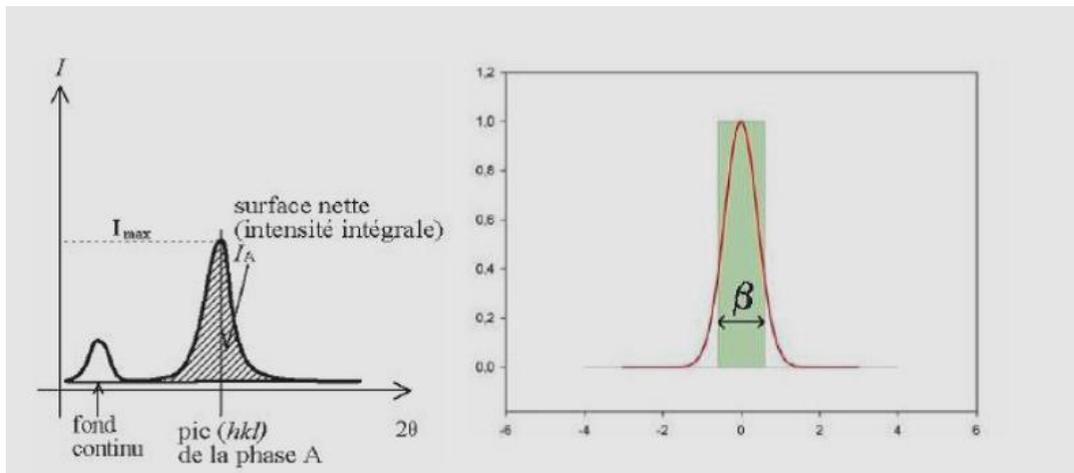


Figure 4: Largeur intégrale β

Mais généralement, on utilise la largeur à mi hauteur FWHM (Figure 5) (*Full Width at Half Maximum*)

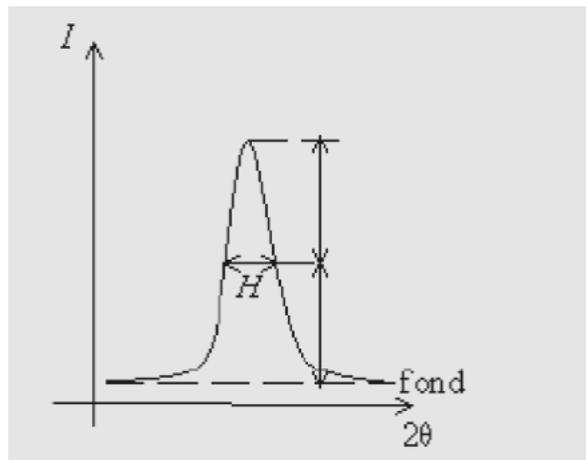


Figure 5: Largeur à mi hauteur FWHM

II.2. Paramètres définissant un profil de raies :

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

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

Ces mesures interviennent dans l'identification de solides, l'indexation d'un diagramme de poudre sert aussi à préciser la nature et la position des atomes, ce qui va permettre d'accéder aux distances interatomiques et les angles de liaison.

II.3. La modélisation des raies de diffraction :

Le problème fondamental de la diffraction par les poudres, est le chevauchement des pics de diffraction [24-26]. Toutes les réflexions qui diffractent aux angles voisins se rapprochent jusqu'à devenir adjacent puis elles se chevauchent et finissent par former un profil continu inexploitable. Ceci explique que la technique des poudres a longtemps été restreinte à l'étude de composées relativement simples, c'est à dire de symétrie élevée. Ce problème met en avant la nécessité d'une résolution instrumentale accrue, en optimisant la fonction $g(x)$, et un traitement mathématique performant c'est à dire capable de restituer de la façon la plus complète les composantes de Bragg pour étudier des échantillons de plus en plus complexes et de résoudre de nombreux problèmes qui ne peuvent être abordés par la technique utilisant des monocristaux. La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres, consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl) pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète.

II.3.1. La décomposition des diagrammes de poudre

Le propos de cette méthode est d'ajuster une fonction analytique simple sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme. Elle est employée lorsque l'information cristallographique recherchée est totalement manquante et que cette information peut être obtenue à partir de la position, de l'intensité et de la forme d'un nombre limité de raies. Par souci de facilité, il est courant de diviser plus ou moins aléatoirement le diagramme en sous domaines qui sont analysés séparément. La position approximative des pics de Bragg est facilement repérée visuellement sur un écran graphique en employant des logiciels interactifs dotés d'une interface graphique, puis ajuster par la méthode des moindres carrés. Le seul problème affronté par cette méthode réside dans le choix de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel dont il existe plusieurs, les plus simples sont la lorentzienne et la gaussienne[27,28], et la plus employée est la fonction Voigt [29]. le Figure 6 représenté la forme maximum de cette fonction 'Pseudo Voigt' enfin la figure 7 représente le comparatif entre les différentes fonctions de profil.

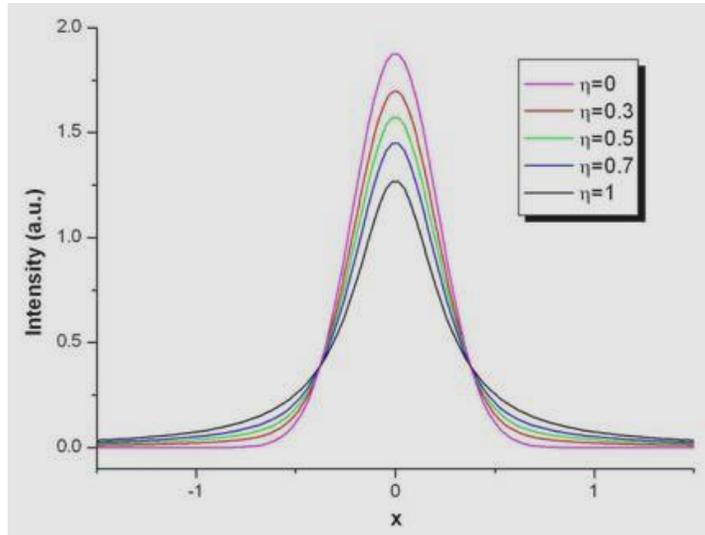


Figure 6 : Peak Shape Pseudo Voigt

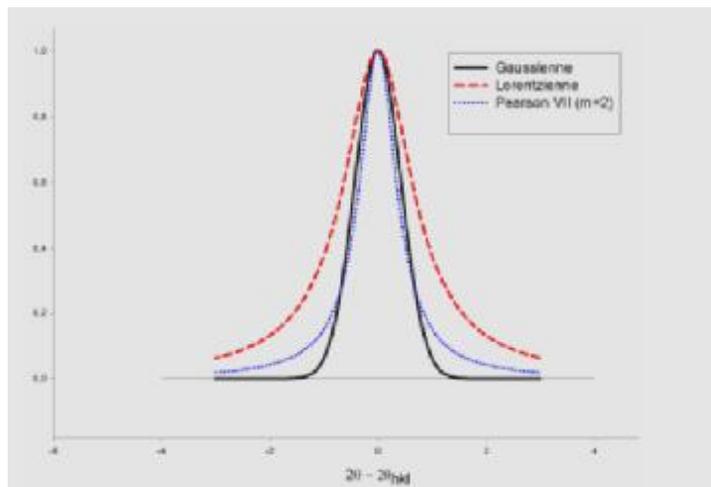


Figure 7 : Comparatif entre les différentes fonctions de profil.

II.3.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)

Dans cette méthode, le profil global de diffraction est sans référence à un modèle structural mais sous contrainte d'une maille élémentaire [30].

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

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

Où est l'intensité mesurée du fond continue au pas de mesure i . décrit la forme du k ième pic à l'angle de Bragg 2θ .

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

Dans cette méthode, la position des raies est liée par les paramètres de maille, par contre l'affinement de Rietveld décrit dans le paragraphe suivant, leurs intensités de référence pour comparaison des intensités ne sont pas basées sur un modèle de structure. Ces intensités sont ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil des raies. Sa dépendance angulaire des largeurs de raies est habituellement décrite par la relation de Cagliotti [31] ou dérivée [32,33].

Cette approche fut initialement proposée par Pawley [34] et porte parfois son nom. Elle constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'information du diagramme de diffraction d'échantillons dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Dans cette procédure, toutes réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités intégrées correspondantes sont affinées par la méthode des moindres carrées en même temps que les paramètres du réseau et du fonction de profil du raie choisi.

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

Un autre algorithme [35,36], plus efficace, utilise la formule de Rietveld pour obtenir les intensités intégrées. Partant de la valeur $I_k(0)$ grossièrement estimé, les nouvelles intensités à chaque cycle ($n+1$) sont calculées par l'expression :

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

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

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

II.3.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld

Cette méthode qui fut proposée par Rietveld [37,38] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction (ou des phases présentes dans le cas cristallin multi phases) est connue approximativement de nos jours, elle est un outil de base dans la résolution *ab initio* de structures cristallines.

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

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

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

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

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

- y_i est l'intensité mesurée au i ème pas ;
- y_{ci} est l'intensité calculée au i ème pas.

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

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

- y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position de θ_i .
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.
- j_k est le facteur de multiplicité de la raie.
- L_{pk} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).
- O_k est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.
- F_K est le module du facteur de structure.
- Ω_{iK} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

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

II.4. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

II.4.1. Les facteurs d'accord de profil :

R-pattern:

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

R-weighted patter:

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

Goodness of Fit:

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

avec :

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

P : le nombre de paramètres ajustés.

C : le nombre des contraintes appliquées.

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

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

Pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus sur les monocristaux, il convient aussi de calculer le facteur de Bragg:

II.4.2. Les facteurs d'accord de structure :

R_{Bragg} factor :

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

Où

$$I_k = \sum I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{hi}}{y_{ci} - y_{hi}}$$

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

R structure factor

$$R_F = \frac{\sum_N |I_{obs}^{\frac{1}{2}} - I_{cal}^{\frac{1}{2}}|}{\sum_N I_{obs}^{\frac{1}{2}}}$$

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

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

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

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

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

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

- les facteurs de profil (R_p , R_{wp} , R_{exp} , et GoF) se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement mathématique, le facteur pondéré, R_{wp} , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée χ^2 ; il sera, en conséquence, plus sensible à la fluctuation du fond continu. Il a pour forme limite, R_{exp} le facteur attendu en absence de toutes les erreurs systématiques, pour N observateurs et P paramètres variables. GoF permet de vérifier si les écarts sont purement statistiques; il informe sur la présence d'erreurs systématiques induites par mauvais choix du modèle.
- les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expressions ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

II.5. L'indexation automatique des diagrammes de poudre

II.5.1. Les Principes des méthodes utilisées

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

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* \cdot c^* + 2lhc^* \cdot a^* + 2hka^* \cdot b^* \quad \text{Où } h, k, \text{ et } l$$

sont les indices de Miller. La résolution de cette équation a suscité de l'intérêt au tout début de la radiocristallographie en 1912. C'est ainsi que Runge [39], Ito [40] et Wolf ont jeté les bases de calcul dans le réseau réciproque. Toutefois, il faut signaler que cinquante années après n'ont pas suffi pour apporter une solution définitive à ce problème, la raison simple, est exprimée par Wolf qui écrit : "it would be quite an easy puzzle to solve if errors of measurement did not exist" [41]. En effet une précision de l'ordre de 0.02° sur la position des pics est nécessaire pour obtenir une solution exhaustive. La résolution des diffractomètres actuels (FWHM de 0.04° pour les diffractomètres les plus récents, FWHM- 0.008° en 2θ pour les synchrotrons) permet d'atteindre une précision moyenne de l'ordre de 0.005° sur la position des pics. Les développements des différentes méthodes d'indexation sont décrits par Shirley [42,43] et Louër [44]

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

- ✓ la méthode de Runge-Ito-de Wolf, fondée sur la recherche de zones, s'appuie sur l'existence des relations particulières dans l'espace réciproque. Visser [45] a proposé ainsi le premier programme automatique (ITO) efficace pour l'indexation des diagrammes de poudre et qui s'avère performant pour les cristaux de basse symétrie.
- ✓ la procédure élaborée par Werner [46], basée sur une permutation des indices de Miller des raies de base et qui utilise la méthode d'essai et d'erreurs semi-exhaustive. Le principe de Werner est utilisé dans plusieurs programmes comme par exemple, les programmes réalisés par Taupin [47], KholBeck et Hörl [48] et le programme TREOR élaboré par Werner et al [49], ce programme est gratifié d'un taux de succès supérieur à 90% pour les symétries orthorhombiques ou plus élevées.
- ✓ la méthode dichotomique, fondée sur la variation des paramètres directs par dichotomies successives. Elle fut développée par Louër et Louër [50], puis par Louër et Vergas [51]. Dans la version récente, le programme Dicvol91 de Boultif et Louër [52], le programme a été optimisé en particulier pour les cas plus difficiles des basses symétries, à savoir les symétries monocliniques et tricliniques.

II.5.2. Les critères de qualité :

Les programmes cités ci-dessus sont utilisables comme des boîtes noires et la question de savoir lequel est le plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend en partie du système cristallin. L'approche pragmatique, pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, le meilleur et, il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou figure de mérite.

Deux critères sont couramment employés : MN proposé par Wolf [53] et FN introduit par Smith et Snyder [54]. Ces facteurs sont :

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

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

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

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

II.6. La détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction par poudres :

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

II.6.1. Stratégie d'une détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction poudres:

L'organigramme de la figure 8 rend compte des étapes successives mises en oeuvre lors d'une analyse *ab initio*, depuis l'enregistrement du diagramme jusqu'à l'affinement de la structure, en passant par la phase d'indexation et celle de la résolution structurale. Chacune de ces étapes doit être scrupuleusement appréhendée.

II.6.2. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD) :

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

II.6.3. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace :

L'étape suivante consiste à reconstruire géométriquement le réseau réciproque tridimensionnel au moyen des programmes d'indexation automatique. C'est une opération

délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. L'indexation *ab initio* d'un diagramme de poudre exige une erreur absolue inférieure à 0.03° (2θ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette position peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de 0.002° (2θ)) pour le diffractomètre D500 Siemens).

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

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

II.6.4. Recherche du modèle structural

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

II.6.5. Affinement par la méthode de Rietveld

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

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

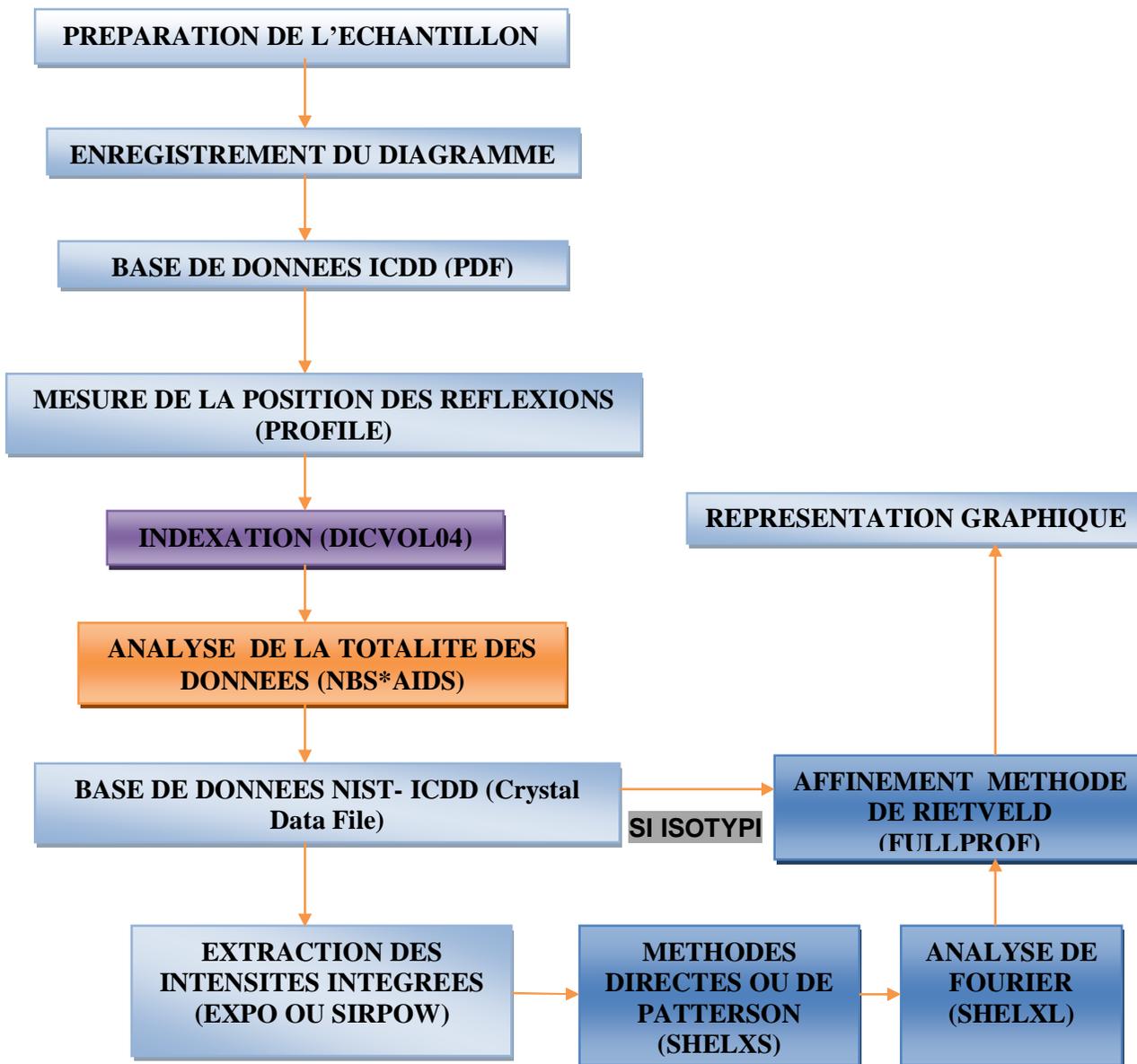


Figure 8 : Organigramme des étapes successives de l'analyse structurale ab initio à partir de la diffraction de la poudre.

Références :

- [1] Ron Jenkins, *J. Chem. Educ.*, 78 (2001) 601.
- [2] The Rietveld Method. Ed. by R. A. Young. Oxford University Press, (1993).
- [3] G. J. McIntyre & R. F. D. Stansfield, *Crystal Diffractometers*, *Acta Cryst.* A44, 257-262 (1988).
- [4] R. Kahn, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas, & D. André, *J. Appl. Cryst.* 15, 330-337. (1982).
- [5] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, 166A, 16 (1938)
- [6] Martijn Fransen, *Faster X-ray powder diffraction measurements*, (2002) p:42-49.
- [7] www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html.
- [8] www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html.
- [9] M. Tournarie, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1965) 2161.
- [10] A.J.C. Wilson, *X-rays Optics*, London: Methuen & Co LTD. (1962).
- [11] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 6 (1967) 266.
- [12] J.I. Langford et D. Louër, *Rep. Prog. Phys.*, 59 (1996) 131.
- [13] McCusker L. *J. Appl. Cryst.*, 21; 305-310 (1988).
- [14] The Rietveld Method. Ed. by R. A. Young. Oxford University Press, (1993).
- [15] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, 166A, 16 (1938)
- [16] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 19, 1068 (1948).
- [17] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 21, 126 (1950).
- [18] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 25, 155 (1955).
- [19] G. Caglioti, A. Paoletti & F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.*, 3, 223 (1958).
- [20] P. Sherrer, *Gött. Nachr.*, 2, 98 (1918).
- [21] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. Addison-Wesley, New York (1974)
- [22] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley, New-York (1969).
- [23] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld & J. W. Visser, *Powder diffract.*, 1, 211 (1986)
- [24] G. N. J. Wagner, *Met. Soc. Conf.*, 36, 219 (1966).
- [25] G. S. Smith, *J. Appl. Cryst.*, 10, 252 (1977).
- [26] D. K. Smith, *reviews in mineralogy* 17, 183 (1989)
- [27] R. L. Snyder, *In advance in materials characterisation II*, Ed. Plenum Press, 449 (1983).
- [28] P. Suorti, *Rietveld Method*, R. A. Young, Oxford University Press (1993).
- [29] J. I. Langford, *Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II*, Nist special
- [30] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 19, 440 (1986).

- [31] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, 35, 223 (1958).
- [32] R. W. Cheary & J. P. Cline, advances in X-ray analysis, 38 (1994).
- [33] E. Prince, Seattle, Washington. Notes available from the American crystallographic Association, Po. Box96, Ellicott station, Buffalo, NY 14205-0096 (1989).
- [34] G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14, 357 (1981).
- [35] J. C. Taylor, S. A. miller & D. M. Bibby, Z. Krist., 176, 183 (1985).
- [36] A. Le Bail, Accuracy in powder diffraction II, Nist Special publication, 846, (1992).
- [37] H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 22, 151 Hens (1967).
- [38] H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst. , 2, 65 (1969).
- [39] C. Runge, Phys. Z., 18, 509 (1917).
- [40] T. Ito, Nature, 164, 755 (1949).
- [41] P. M. Wolf, Acta Cryst. 10, 590 (1964).
- [42] R. Shirley, Computing in crystallography, Ed. H. Shenk, Delf Univ. Press, 221(1990).
- [43] R. Shirley, Nat. Bur. Stand., (us) spec. Publ., N° 567, 361 (1980).
- [44] D. Louër, Mater. Sci. Forum, (1991).
- [45] G. W. Visser, J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969).
- [46] P. Werner, Ziests. Krist., 120, 375 (1964).
- [47] D. Taupin, J. Appl. Cryst., 6,380 (1973).
- [48] F. Kholbeck & E. M. Hörl, J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969).
- [49] P. E. Werner, L. Erickson & H. Westdahl, J. Appl. Cryst., 18, 367 (1985).
- [50] D. Louër & M. Louër, J. Appl. Cryst., 5, 271 (1972).
- [51] D. Louër & R. Vergas, J. Appl. Cryst., 15, 542 (1982).
- [52] A. Boultif & D. Louër, J. Appl. Cryst., 24, 987 (1991).
- [53] P. M. Wolf, J. Appl. Cryst., 12, 60 (1968).
- [54] G. S. Smith & R. L. Snyder, J. Appl. Cryst., 12, 60 (1979).

Chapitre II :

***Rappel de la Théorie de la diffraction sur poudre et
monocristal et la liaison hydrogène .***

I. Introduction :

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.

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 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 : $^aR1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ et $^b_wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$.

II.1.3. 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 VW η ...)

-Faire un premier: $n = 0$ (ligne 13) et IRF = 0 (ligne 19)

- Libérer les variables progressivement.

-Exclure les régions de fond continu.

-Priorités d'affinement

Comment juger du résultat d'un affinement?

-Faire des agrandissements graphiques.

-Observer les valeurs de - **Rwp** (appréciation du *modèle*) Rexp (appréciation de la *statistique*) χ^2 sachant que $\chi^2 = (Rwp/ Rexp)^2$ (Bon Rwp typiquement 7-10%, mais aussi 15% si Rexp élevé).

-Vérifier graphiquement en cours d'affinement si les indices des réflexions mal emboîtées ne correspond 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.

III.1.4. Le logiciel WINGX.

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 [4]. 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 sûr 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.

III.1.5. 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.

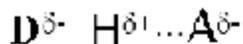
SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

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.

VI .la liaison hydrogène.

a. Définition de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction attractive intra ou intermoléculaire entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène et le fluor, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes. Il s'agit d'une attraction électrostatique, favorisée aussi par le fait que l'atome d'hydrogène est petit et qu'il peut se rapprocher beaucoup du doublet non-participant de l'atome électronégatif.



Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faible.

b- Les différentes configurations de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (**Figure 1**).

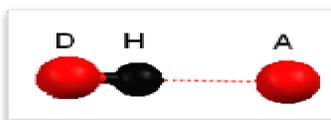


Figure 1: Liaison hydrogène à deux centres

On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A, A') se trouve dans un plan où la somme des angles est approximativement de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (**Figure 2**).

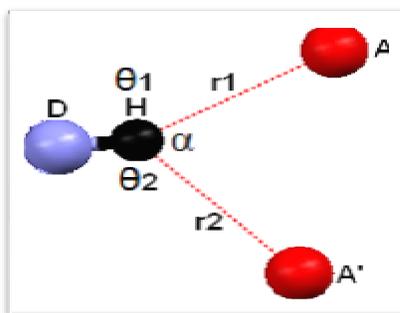


Figure 2: Liaison hydrogène à trois centres.

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (**Figure 3a**), la **figure 3b** présente aussi une liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.

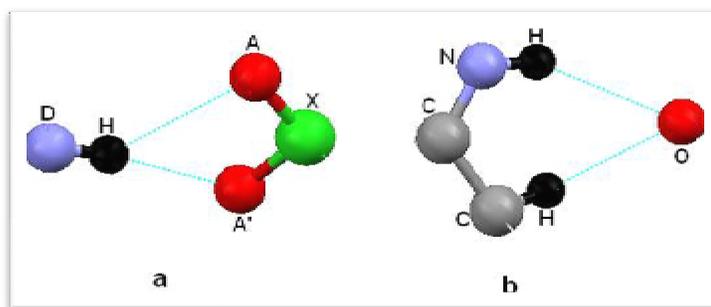


Figure 3: Liaison hydrogène chélatée.

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (Figure 4). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à 90° .

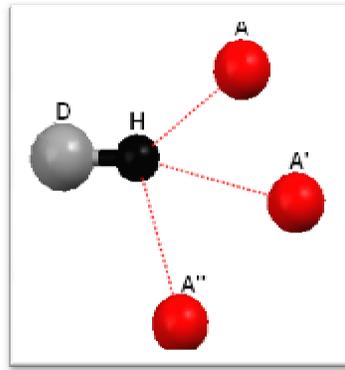


Figure 4 : Liaison hydrogène à quatre centres.

Références :

- [1] D. B. Wiles & R. A. Young, *J. Appl. Cryst.*, 14, 149 (1981).
- [2] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Method*, 35, 223 (1958).
- [3] G. S. Pawley. *J. Appl. Cryst.*, 14, 357 (1981).
- [4] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 832-838.

Chapitre III :

Indexation du diagramme de poudre d'oxalates mixtes de $Pb_2Zr(C_2O_4)_4nH_2O$.

III.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 poly cristallins (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 poly cristallins 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 I (méthode d'indexation).

Ce chapitre comprendra donc trois parties qui concerneront successivement, fit dans logiciel winploter, l'indexation et NBS*AIDS83.

III.2. Programme d'indexation des poudres DICVOL04 :

La méthode dichotomique dans l'indexation automatique du diagramme de diffraction des poudres a été introduite par D.Louër et M. Louër [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.

III.3. Préparation de l'échantillon, enregistrement et exploitation des spectres.

Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesure l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données brutes des profils de raies

collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée, les trois grandeurs les plus importantes sont : La position, l'intensité et la largeur à mi hauteur des raies de diffraction. Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 10- 120° (2θ) avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas. La **figure 1** montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$.

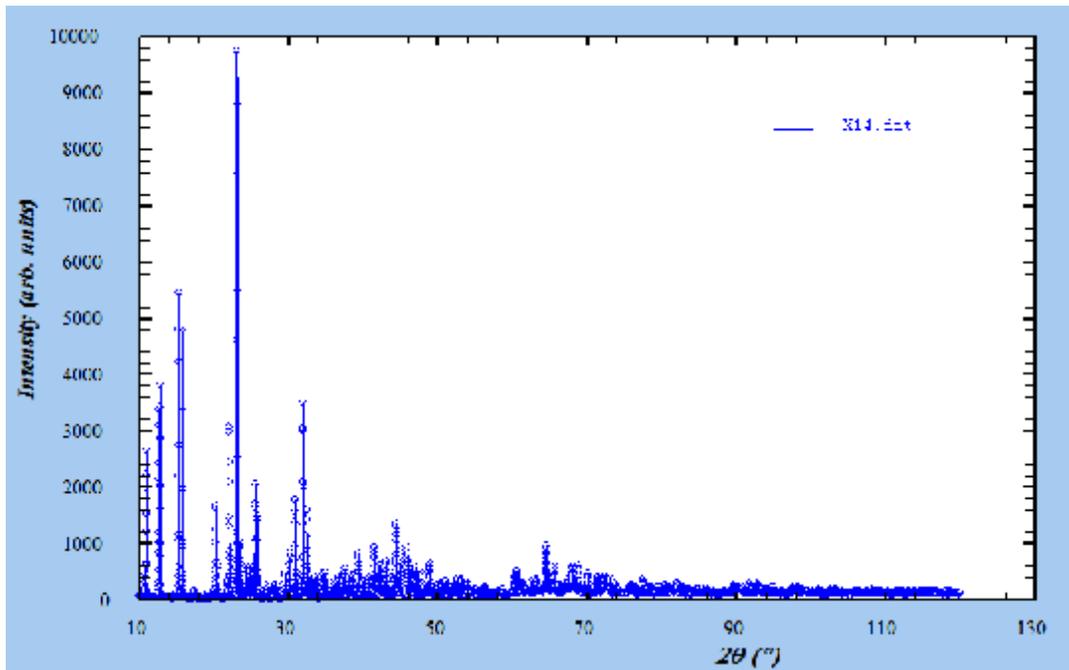


Figure 1 : le diagramme de la diffraction des rayons X du composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$

III.4. Résultats et discussions :

III.4.1. 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 [5]. 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, par exemple pour la raie 23.122 en 2θ pour le composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ est représenté dans la Figure 2.

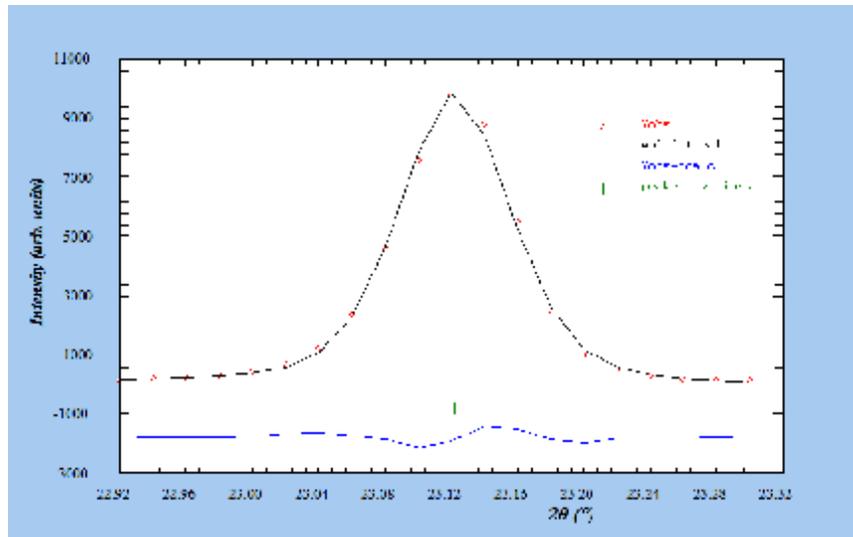


Figure 2: Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter pour la raie 23.122° (2θ)

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

Tableau 1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé Pb₂Zr(C₂O₄)₄.nH₂O

Les positions 2θ(°)	Les intensités I(u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
10.993	312.22	7.8	9.2
12.671	301.55	6.9	9.6
12.821	331.65	6.9	9.6
15.321	530.48	5.0	6.4
15.585	11.20	9.1	10.7
15.821	401.97	9.1	10.7
20.274	178.42	3.9	6.1
20.658	55.19	5.5	8.0
22.067	364.68	2.1	2.9
23.122	1007.84	3.9	5.1
23.563	128.12	3.4	4.7
24.426	88.03	4.1	5.3
24.796	66.08	5.9	7.9
25.067	123.21	0.9	1.2
25.252	21.78	2.7	3.6
25.518	199.05	1.9	2.6
25.830	208.59	8.9	10.7
25.967	65.51	8.9	10.7
27.115	40.67	9.0	11.4
28.223	22.71	7.3	8.3
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rp=5.66	Rwp=8.365

III.4.2. Indexation du diagramme de poudre :

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL 04 [6], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée *.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax, β_{max} , Vmax...etc (Annexe Tableau I). Le fichier de sortie *.out montre les détails des résultats de l'indexation (Annexe Tableau II).

L'indexation des 20 premières raies du diagramme de poudre du composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [6] a conduit à une solution Orthorhombique de paramètres : $a = 22.346(2) \text{ \AA}$, $b = 11.541(1) \text{ \AA}$, $c = 8.744(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$ (2), $\beta = 90$ (4), $\gamma = 90$ (3), et $V = 2255.06 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites **M20= 30.5 et F20=68.2 (0,0047 ; 63)**. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [7]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a = 22.373$ (2) \AA , $b = 11.552$ (1) \AA , $c = 8.748$ (3) \AA , $\alpha = 90$ (2), $\beta = 90$ (4), $\gamma = 90$ (3), et $V = 2260$ (2) \AA^3 . Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques. Le fichier sortie pour ce programme est "PDFEAPC.OUT"(Annexe Tableau III) contient 20 observer, 20 calculer, $\Delta 2\theta$ et enfin les meilleurs résultats confirmés par les figures de mérites M, F. Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont **M (20) =23.7et F (30) =44.9(0.0015, 234)** L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : Pnma . Le tableau 2 rassemble les résultats de l'indexation du composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$.

Tableau 2: Indexation du diagramme de diffraction X du composé $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	8.04196	8.04423	2 1 0	10.993	10.990	0.003
2	6.98050	6.98247	0 1 1	12.671	12.667	0.004
3	6.89916	6.89862	2 0 1	12.821	12.822	-0.001
4	5.77856	5.77904	0 2 0	15.321	15.320	0.001
5	5.68126	5.67873	3 0 1	15.585	15.592	-0.007
6	5.59704	5.59522	1 2 0	15.821	15.826	-0.005
7	4.37664	4.37722	0 0 2	20.274	20.271	0.003
8	4.29614	4.29566	1 0 2	20.658	20.660	-0.002
9	4.02491	4.02608	1 1 2	22.067	22.061	0.006
10	3.77265	3.77431	3 0 2	23.563	23.552	0.011
11	3.64127	3.64074	2 3 0	24.426	24.430	-0.004

12	3.58777	3.58749	3 1 2	24.796	24.798	-0.002
13	3.54959	3.54753	6 1 0	25.067	25.082	-0.015
14	3.52401	3.52441	0 3 1	25.252	25.249	0.003
15	3.48787	3.48798	0 2 2	25.518	25.517	0.001
16	3.44645	3.44629	1 2 2	25.830	25.831	-0.001
17	3.42857	3.42948	6 0 1	25.967	25.960	0.007
18	3.28596	3.28751	6 1 1	27.115	27.102	0.013
19	3.15943	3.15903	3 2 2	28.223	28.227	-0.004
20	3.12967	3.12784	5 0 2	28.497	28.514	-0.017
M (20)			30.5			
F(20)			68.2			

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 [Fobs]. Cette opération s'effectue avec l'option "*full-pattern matching*" du programme FULLPROF [9] lequel est introduit dans le logiciel WinPloter [5]. 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
- Coefficients W, V et U définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).

Le diagramme de Rietveld représenté sur la figure 3 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé.

Plusieurs tentatives de résolution *ab initio* de la structure $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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.

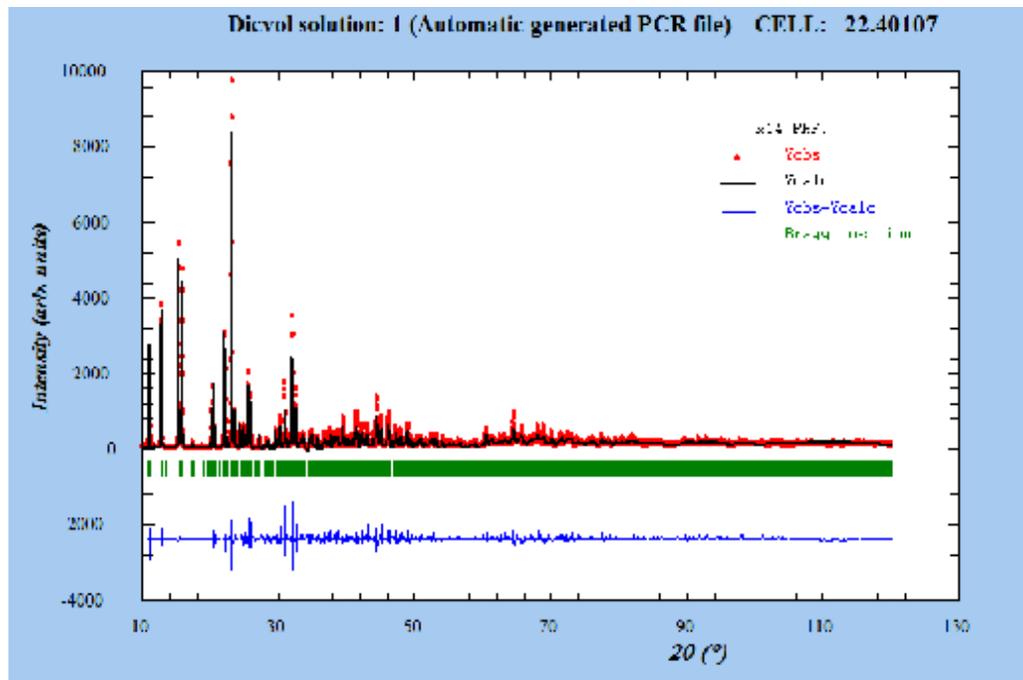


Fig 3 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de profil la structure

Conclusion

Ce chapitre concerne l'oxalate mixte de plomb et de Zirconium $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 **Pnma** du système Orthorhombique avec les figures de mérite $M20 = 30.5$ et $F20 = 68.2$ (0.0047, 63). Les paramètres de la maille sont : $a = 22.346$ (2) Å, $b = 11.541$ (6) Å, $c = 8.744$ (2) Å, $\alpha = 90$ (2), $\beta = 90$ (4), $\gamma = 90$ (3) et $V = 2255.06$ (5) Å³.

Références

- [1] Y. Jeanin, Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [2] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Cryst., 37; 724 -731 (2004).
- [3] D. Louër, M. Louër, J. Appl. Cryst., 5; 271 (1972).
- [4] A. Boultif et D. Louër, J. Appl. Cryst., 24; 987 (1991).
- [5] J. Rodriguez-Caravajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20; 35 (1998).
- [6] A. Boultif et D. Louër, J. Appl. Cryst., 37; 724-731 (2004).
- [7] A.D. Mighell, C.R. Hubbard et J.K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [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.

Chapitre IV :

Etude structurale du composé $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2 (\text{H}_2\text{O})$.

IV.1.Introduction :

L'étude microscopique d'un composé solide et de ses propriétés physico-chimiques, est devenue possible grâce au RX. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de donner une image plus précise de la structure de la matière et servir comme base pour plusieurs méthodes de détermination des structures moléculaires, nécessitant deux grandes étapes :

La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.

La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Dans ce chapitre, seront successivement décrits la détermination et la description structurale, du composé oxalate $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$ et la calcul théorique de sa structure.

IV.2. Etude Cristallographique :

Le composé $NH_4.(C_2H_1O_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$ cristallise dans le groupe d'espace P-1, du système triclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 6.2638(2) \text{ \AA}$, $b = 7.2032(2) \text{ \AA}$, $c = 10.5000(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.4919(2)^\circ$, $\beta = 100.0290(2)^\circ$, $\gamma = 97.0940(2)^\circ$.

L'enregistrement des intensités de la variété s'est effectué sur un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS MACH 3 muni d'une anticathode au Molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été réalisée à température ambiante. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués avec les programmes SIR92 [1] et SHELX [2] disponibles dans l'interface WINGX [3], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de réliabilités non pondéré $R = 3.5 \%$ et pondéré $R_w = 8.08 \%$ avec une estimée de la variance de 1.074, (tableau 1), résume les données cristallographiques du composé ainsi que les conditions d'enregistrement; et les positions atomiques sont représentées dans le tableau 2.

La structure $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$ est iso-type de $K.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

Tableau 1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement de la variété $\text{NH}_4.(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$.

Système Cristallin	Triclinique
a (Å)	6.2638 (2)
b (Å)	7.2032 (2)
c (Å)	10.5000 (4)
α (°)	94.4919 (2)
β (°)	100.0290 (2)
γ (°)	97.0940 (2)
V (Å) ³	460.5
Z	2
Diffractomètre	ENRAF NONIUS MACH 3
Groupe d'espace probable	P -1
Limite d'enregistrement en θ	3.31-27.48

Le tableau 3 et la figure 1 vont représenter les distances C-O des trois groupements oxalate dans la structure $\text{NH}_4.(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$.

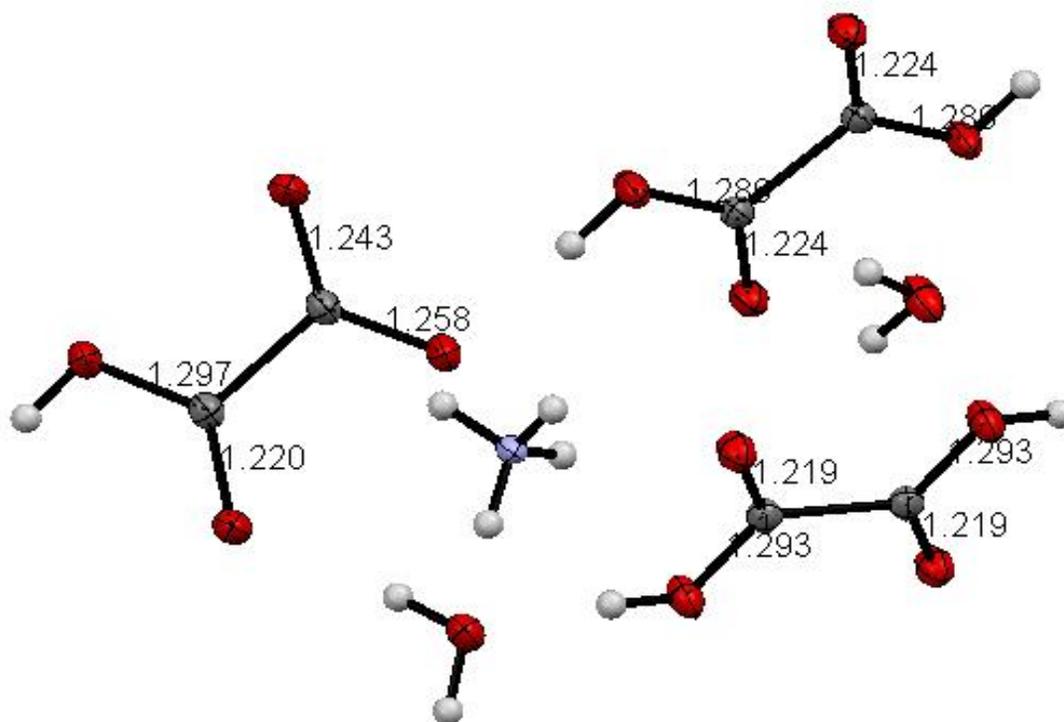


Figure 1: les trois groupements oxalates dans la structure $\text{NH}_4.(\text{C}_2\text{H O}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$.

Tableau 2 : coordonnées atomiques de composé $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	x	y	z	U(eq)
C1	0.75598(18)	0.32285(16)	1.07979(11)	0.0144(2)
O2	0.72481(15)	0.15136(11)	1.06871(8)	0.0190(2)
O3	0.81676(16)	0.43006(11)	1.18849(8)	0.0216(2)
H3	0.85220	0.36400	1.24920	0.03200
C4	0.72639(19)	0.43505(16)	0.95855(11)	0.0142(2)
O5	0.66918(15)	0.33555(11)	0.85114(8)	0.0195(2)
O6	0.76347(15)	0.60938(11)	0.97819(8)	0.0206(2)
C11	0.58141(19)	0.00959(15)	0.56503(10)	0.0141(2)
O12	0.50087(14)	-0.07796(12)	0.65263(8)	0.0189(2)
H12	0.59690	-0.07030	0.7202	0.02800
O13	0.76259(14)	0.10058(12)	0.57746(8)	0.01830(19)
C21	0.49412(19)	0.45175(15)	0.56324(10)	0.0137(2)
O22	0.33870(14)	0.33306(11)	0.56765(8)	0.01746(19)
O23	0.65983(14)	0.50948(12)	0.65448(8)	0.0194(2)
H23	0.64950	0.44940	0.7191	0.02900
O31	0.76838(15)	-0.07235(13)	0.85493(8)	0.01773(19)
H31A	0.76100(3)	-0.17800(3)	0.880(2)	0.05000
H51A	0.87100(4)	0.21300(3)	0.430(2)	0.05000
N41	1.15738(17)	0.15559(14)	0.77498(10)	0.0113(2)
H41A	1.18900(3)	0.05600(3)	0.804(2)	0.05000
H41B	1.23200(4)	0.19700(3)	0.729(2)	0.05000
H41C	1.17100(3)	0.23900(3)	0.836(2)	0.05000
H41D	1.03300(4)	0.13800(3)	0.733(2)	0.05000
O51	0.94522(16)	0.25131(14)	0.37523(9)	0.0230(2)
H51B	1.06900(4)	0.30100(3)	0.42000(2)	0.05000
H31B	0.74300(3)	0.00000(3)	0.91700(2)	0.05000

Tableau 3: distances C-O des trois groupements oxalates dans la structure de $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atomes	Distances
O2 -C1	1.2196(14)
O3 -C1	1.2970(15)
O6 -C4	1.2426(14)
O5 -C4	1.2582(16)
O13 -C11	1.2189(14)
O12-C11	1.2931(15)
O22-C21	1.2236(14)
O23-C21	1.2855(15)

Dans le tableau 4 et la figure 2, sont représentées les distances O-H et N-H de la structure $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Tableau 4: les distances O-H et N-H dans la structure de $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atomes	Distances
O3 - H3	0.84
O12 - H12	0.84
O23 - H23	0.84
O31 - H31A	0.82(2)
O31 - H31B	0.85(2)
N41 - H41A	0.83(2)
N41 - H41B	0.78(2)
N41 - H41C	0.83(2)
N41 - H41D	0.82(2)
O51 - H51A	0.84(2)

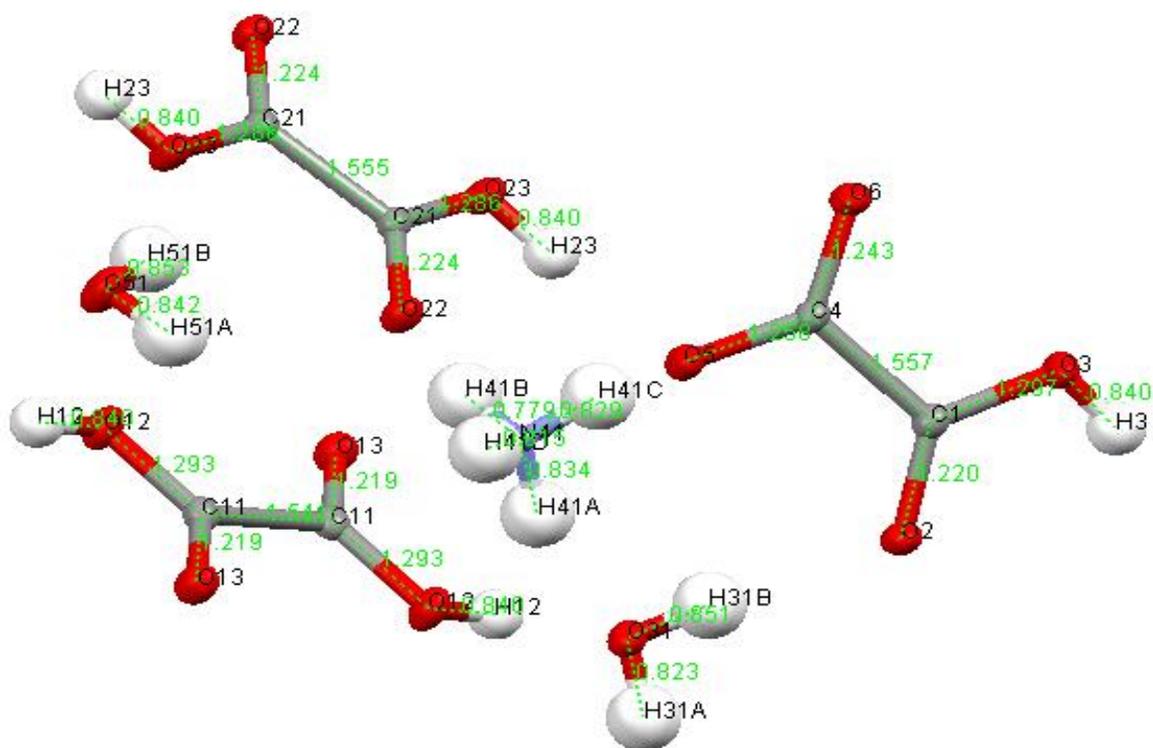


Figure 2: Représentation des trois distances C-C O-H N-H dans la structure $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Dans le tableau 5 et la figure 3, sont représentées les angles dans la structure $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{HO}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Tableau 5: angles des liaisons dans le composé $\text{NH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2 (\text{H}_2\text{O})$.

Atomes	Angles [°]
O2 - C1 - O3	125.58(10)
O2 - C1 - C4	121.27(10)
O3 - C1 - C4	113.14(10)
C1 - O3 - H3	109.5(10)
O6 - C4 - O5	127.82(10)
O6 - C4 - C1	117.22(10)
O5 - C4 - C1	114.95(10)
O13 - C11 - O12	126.96(10)
O13 - C11 - C11	120.72(13)
O12 - C11 - C11	112.31(13)
C11 - O12 - H12	109.5(10)
O22 - C21 - O23	126.94(10)
O22 - C21 - C21	120.07(12)
O23 - C21 - C21	112.99(12)
C21 - O23 - H23	109.5(10)
H31A - O31 - H31B	106.0(19)
H41A - N41 - H41B	115(2)
H41A - N41 - H41C	109.3(19)
H41B - N41 - H41C	105(2)
H41A - N41 - H41D	109.8(19)
H41B - N41 - H41D	106(2)
H41C - N41 - H41D	112(2)
H51A - O51 - H51B	105.1(19)

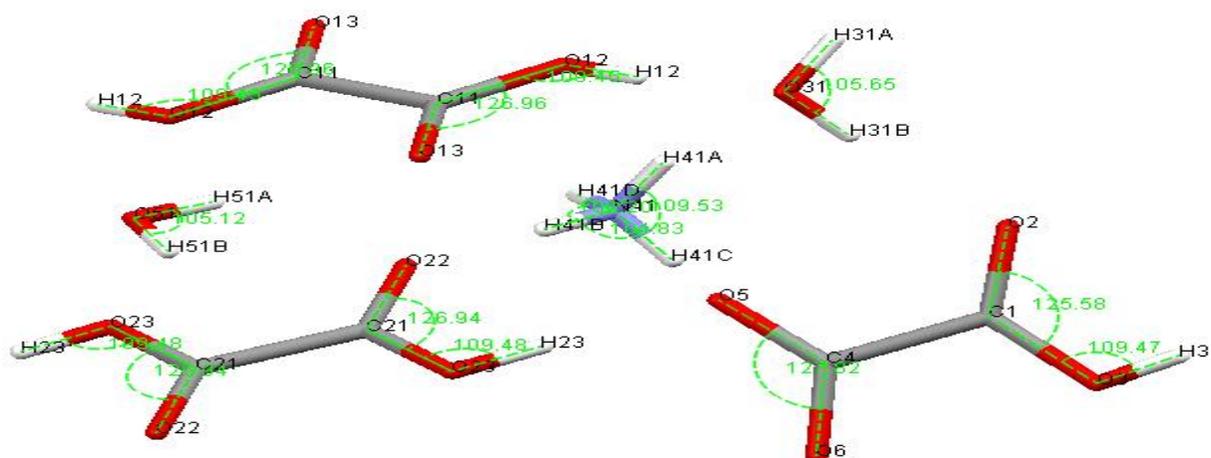


Figure 3 : Représentation des angles dans la structure de $NH_4 \cdot (C_2HO_4) \cdot (C_2H_2O_4) \cdot 2(H_2O)$.

La comparaison des distances et des angles de cette structure $NH_4 \cdot (C_2H_1O_4) \cdot (C_2H_2O_4) \cdot 2(H_2O)$ avec la structure iso-type $K \cdot (C_2HO_4) \cdot (C_2H_2O_4) \cdot 2(H_2O)$ montre que les distances presque

identique mais pour les angles il y a une légère différence (diminution des angles) par exemple 126.96 -126.1 , 127.82-127.3 , 125.59-124.4 , 117.59-117.9 , 114.95-114.5.

IV.3. Description de la structure :

L'unité asymétrique de composé est constituée d'un groupement d'ammonium ,trois groupements oxalates , et deux molécules d'eau (figure 4) .

Ce composé oxalate d'ammonium comporte des liaisons hydrogènes très importantes de type :à deux centres .

IV.3.1.Les éléments de symétries :

Il y à un seul élément de symétrie dans cette structure cristalline c'est le centre d'inversion, il prend sept positions $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0, 1/2)$; $(1/2, 1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2, 1/2)$; $(0,1/2,1/2)$.

Les projections selon l'axe a et c démontrent que ,Les deux groupement acides oxaliques presque parelle au (001) , pendant que les trois groupement oxaliques parallèlement au (100).

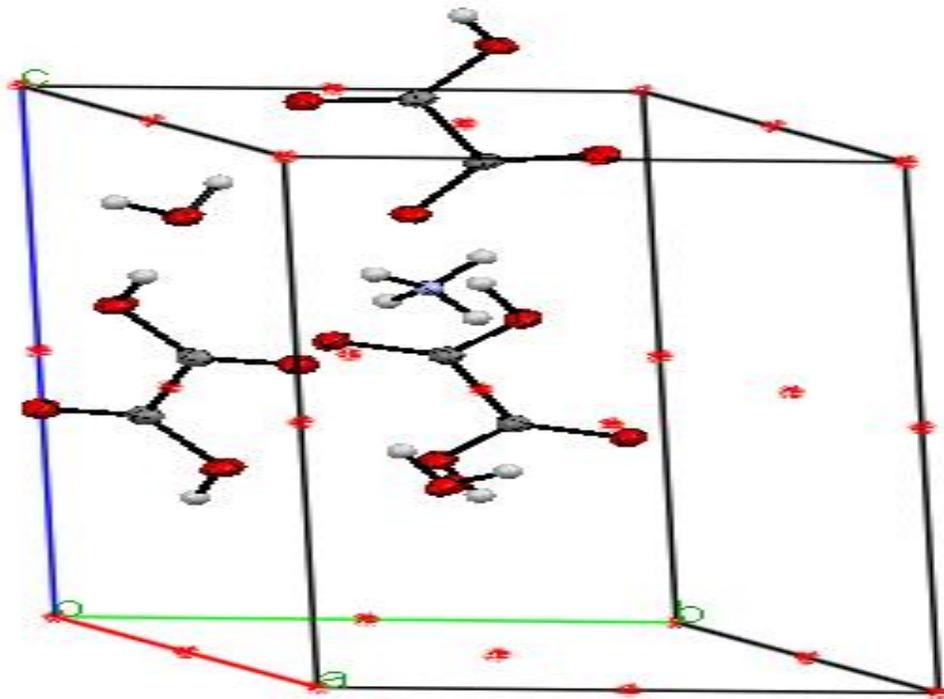


Figure 4 : Unité asymétrique de la structure $NH_4 \cdot (C_2HO_4) (C_2H_2O_4) \cdot 2 (H_2O)$.

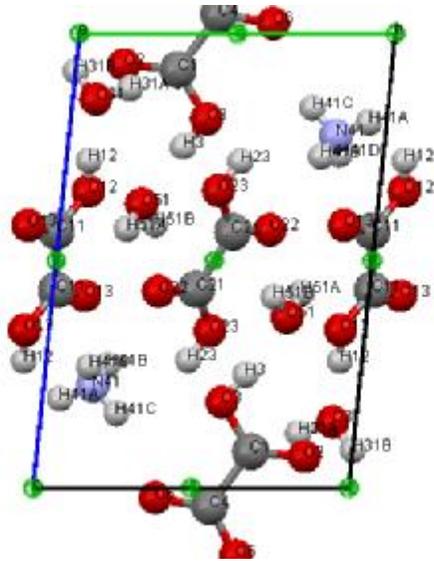


Figure 5 : projection selon l'axe a de la structure $NH_4.(C_2HO_4) (C_2H_2O_4).2 (H_2O)$.

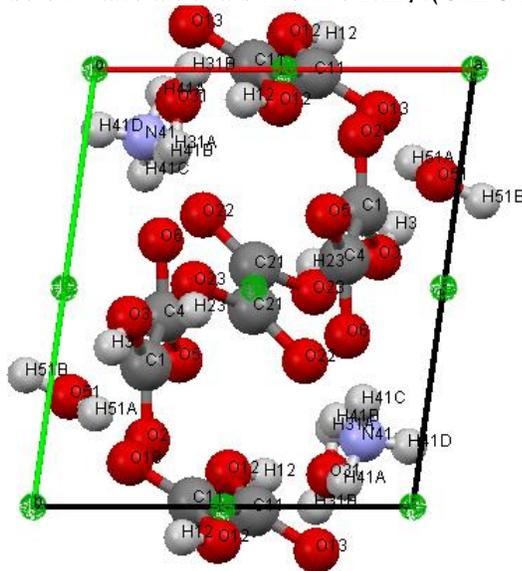


Figure 6 : projection selon l'axe c de la structure $NH_4.(C_2HO_4) (C_2H_2O_4).2 (H_2O)$.

IV.3.2. Environnement de molécule d'ammonium, de molécule oxalate, des deux molécules acides oxalates :

- *Environnement de molécule d'ammonium :*

La coordinence d'ammonium égale à six. Cet molécule est entouré par six atomes d'oxygène appartenant à deux groupements d'hydrogènes oxalates bidentates O6-O3et O2 monodentates et deux groupements acides oxalates monodentates et un atome d'oxygène de molécule d'eau la distance est représenté dans la Figure 7.

Figure 9 : Environnement de molécule d'hydrogène oxalate dans la structure de $NH_4(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

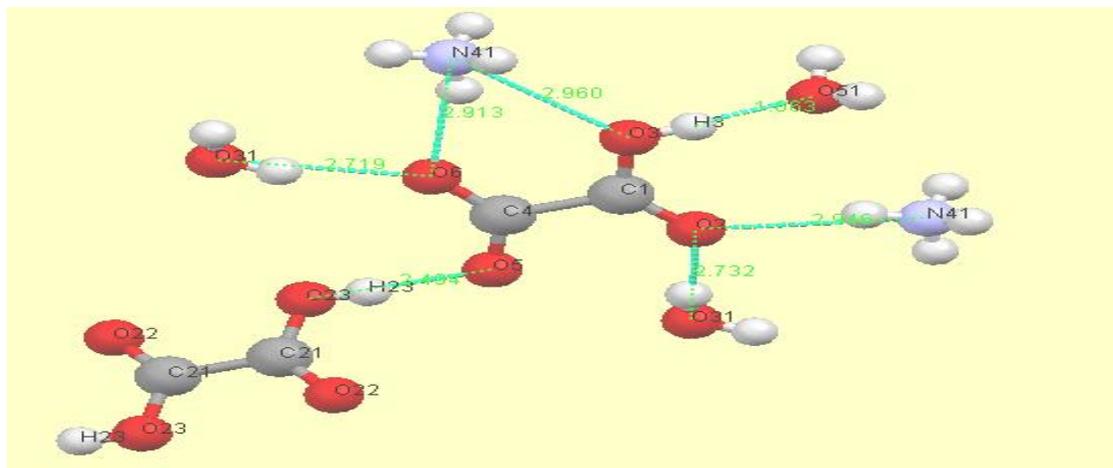


Figure 10 : Environnement de molécule d'hydrogène oxalate par un groupement oxalate, trois molécule d'eau et deux molécules d'ammonium dans la structure de $NH_4(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

- **Environnement de molécule acide oxalique :**

La coordinnence de l'acide oxalique égale à huit. Cette molécule est entouré par cinq atomes d'oxygène et deux atomes de *nitrogène* appartenant à deux groupement d'hydrogènes oxalate monodentates et deux molécules d'ammonium et deux atomes d'oxygènes de molécules d'eau. la distance est représenté dans la Figure 11

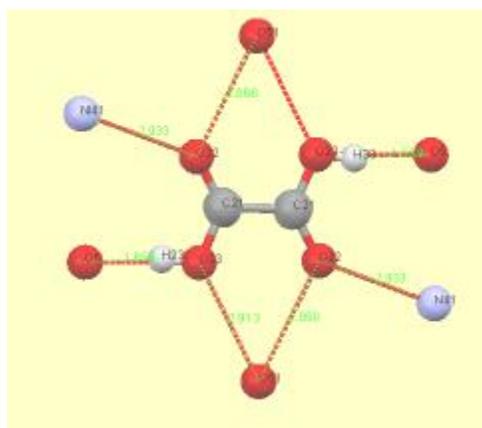


Figure 11: Environnement de molécule acide oxalique dans la structure de $NH_4(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

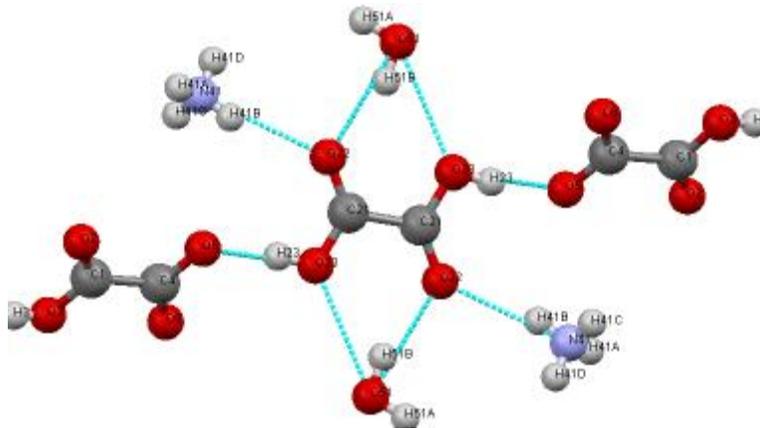


Figure 12 : Environnement de molécule acide oxalique par deux groupements oxalates, deux molécule d'eau et deux molécules d'ammonium dans la structure de $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

- **Environnement de molécule acide oxalique :**

La coordinence de l'acide oxalique est égale à huit. Cette molécule est entourée par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de nitrogène appartenant à deux molécules d'ammonium et quatre atomes d'oxygènes de molécules d'eau. (Figure 13)

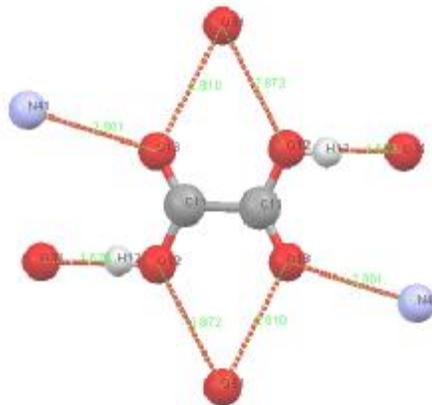


Figure 13 : Environnement de molécule acide oxalate dans la structure de $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$.

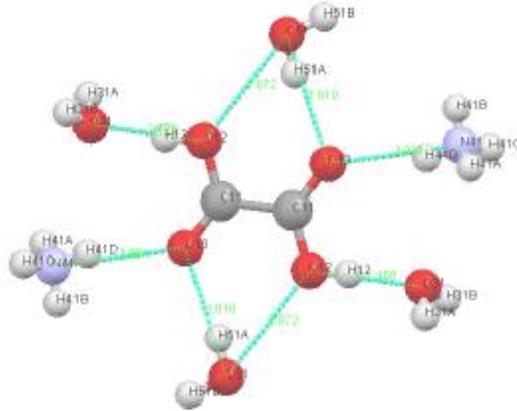


Figure 14 : Environnement de molécule acide oxalate par quatre molécules d’eaux et deux molécules d’ammonium dans la structure de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$.

IV.4. Les liaisons hydrogènes :

Les groupements oxaliques sont enchainés avec les molécules d’eau par des liaisons hydrogènes à deux centres dans les quels : les atomes donneurs H3 et H51 établir une interaction intermoléculaire avec O51, O13, respectivement.

Les liaisons hydrogènes présentent dans ce composé sont tous de type O-H...O (figure 15).



Figure 15 : Enchainement des groupements acides oxalate, d’hydrogènes oxalates et les molécules d’eaux par les liaisons hydrogène dans la structure de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$

La molécule d’eau suivante (**figure 16**) est engagée dans un liaison hydrogène, la première à deux centres : H12 comme atome donneur et O₃₁ accepteur, la distance est représenté dans la figure 16 .

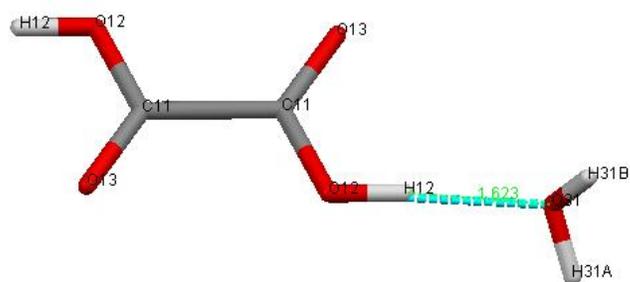


Figure 16 : distance de contact assurée par le premier groupement oxalate .

La molécule d'eau suivante (figure 17) est engagée dans un liaison hydrogène, la première à deux centres : H51A comme atome donneur et O13 accepteur, la distance est représenté dans la Figure 17 :

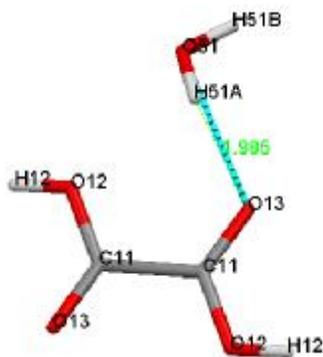


Figure 17 : distance de contact assurer par la molécule d'eau.

La molécule d'eau suivante (**figure 18**) est engagée dans un liaison hydrogène, la première à deux centres : H3 comme atome donneur et O51 accepteur, la distance est représenté dans la Figure 18 .

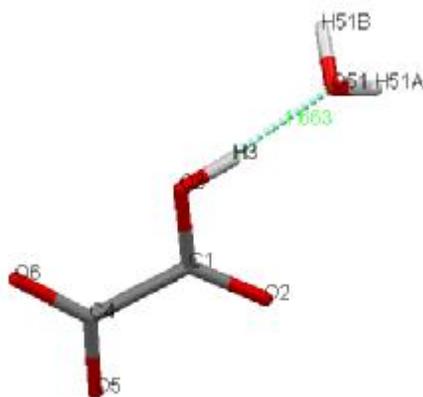


Figure 18 : distance de contact assurer par la molécule d'eau.

Le groupement oxalate est engagé dans une liaison hydrogène, une à deux centres : H23 comme atome donneur et O5 accepteur, la distance est représenté dans la Figure 19.



Figure 19 : distance de contact assurée par le groupement oxalate.

Conclusion :

De composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$, L'affinement de ce composé à été faite à l'aide du programme SHELXL du logiciel WinGX, et les figures sont développées par le programme Mercury2.2, représentent des liaisons hydrogènes fortes intermoléculaires.

On constate une diminution des distances et des angles par rapport aux distances et les angles théorique à cause de recouvrement.

Références

- [1] Altomare A. Cascarano G. Giacovazzo C. & Guagliardi A. J. Appl. Cryst., 26, 343-350 (1993).
- [2] G. M. Sheldrick. SHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany. (1997).
- [3] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 32, 837-838. (1999).

CHAPITRE V :

Etude théorique de la structure électronique et stabilité thermique du composé oxalate d'ammonium $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$ modélisé.

V.1.Introduction :

En absence d'une résolution structurale cristallographique précise ou de monocristal déterminé par diffraction RX, les méthodes théoriques de modélisation peuvent fournir des informations utiles et parfois précieuses à l'expérience.

Dans le cas de nos composés précurseur d'oxalate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$ par exemple, de faible stabilité thermique justement, la diffraction RX sur poudres ne permet pas d'obtenir d'accéder aux données structurales ou cristallographiques et géométriques des composés en poudre. De plus, la littérature montre que la chimie des oxalates mixtes, est peu connue.

Afin de calculer la géométrie de notre précurseur d'oxalate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$ en question, d'analyser théoriquement sa structure électronique et moléculaire ainsi que sa stabilité thermodynamique, nous avons entrepris une étude quantique au moyen de deux approches ; celle en méthodes semi-empiriques AM1, PM3 et MNDO et celle, utilisant la théorie plus avancée et plus quantitative de la fonctionnelle de la densité connue sous son acronyme DFT.

Cette dernière, s'est avérée cette dernière décennie, une technique bien adaptée pour le calcul et la prédiction des structures moléculaire de composés organique, inorganique ou organométallique. Elle permet également d'accéder aux modes de vibration dont les valeurs sont généralement très proches de celles fournies par les données expérimentales.

La comparaison des résultats issus des deux approches aux données expérimentales, nous permettra de valider le modèle de la molécule $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$ isolée utilisé.

V.2.Calcul semi-empirique :

Nous avons entrepris un calcul d'optimisation selon trois méthodes semi-empiriques : AM1, PM3, MNDO au moyen du logiciel open-source ARGUSLAB.

V.2.1.Optimisation semi-empirique de la géométrie sans l'effet du packing :

L'optimisation préliminaire en AM1 par exemple, de la géométrie moléculaire de l'oxalate sans l'effet du packing, donne la structure représentée sur la figure 1.

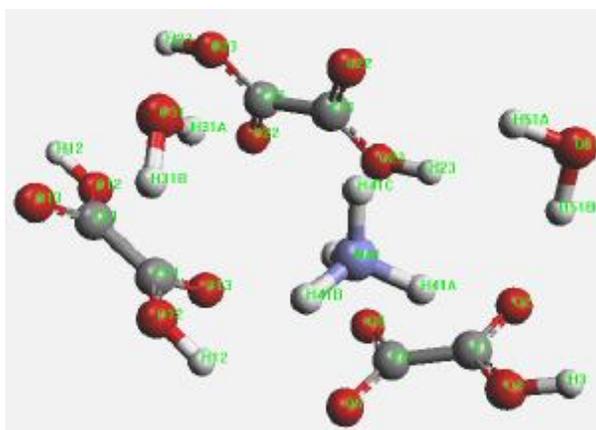


Figure 1 : Géométrie optimisée en méthode semi-empirique AM1 du composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$.

Les énergies électroniques totales, Le calcul des OM frontières dites HOMO (High Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (High Unoccupied Molecular Orbital) et leur Gap (différence absolue HOMO-LUMO) à l'issue de l'optimisation de géométrie, sont reportées dans le tableau 1. La méthode MNDO donne l'énergie la plus basse, ce qui se traduit par la plus grande stabilité relativement aux autres méthodes semi-empiriques AM1 et PM3.

Tableau 1 : Energie relative calculée selon les trois méthodes semi-empiriques.

méthode	u.a.	kcal/mol	HOMO	LUMO	Gap
AM1	-207.446	-130174.487	-0.364948	-0.009854	0.3551
PM3	-190.698	-119664.917	-0.374735	-0.002012	0.3727
MNDO	-208.445	-130801.151	-0.398278	-0.003706	0.4019

Les charges atomiques sont aussi reportées dans le tableau 2. Il apparait que les atomes H25 , H26 sont chargés positivement, alors que les atomes O3 et O5, portent une charge négative. Cette tendance est reproduite par les trois méthodes semi-empiriques.

Tableau 2 : Analyse des charges nettes atomiques

ATOMES	AM1	PM3	MNDO
H25	0.3534	0.3316	0.3057
H26	0.3009	0.2597	0.2783
O5	-0.6786	-0.6417	-0.6380
O3	-0.3448	-0.3003	-0.3897
H22	0.2726	0.2495	0.2477

Les distances calculées par les trois méthodes AM1, PM3 et MNDO sont données dans le tableau 3, et sont pratiquement identiques.

Tableau 3 : Longueur de liaison calculée.

DISTANCE	AM1	PM3	MNDO
C1 - O2	1.2380	1.2249	1.2282
C1 - O3	1.3509	1.3410	1.3548
C1 - C4	1.5212	1.5373	1.5470
O3 - H3	0.9707	0.9552	0.9459
C4 - O6	1.2490	1.2405	1.2552
C4 - O5	1.2725	1.2718	1.2582
C11 - O13	1.2280	1.2273	1.2223
C11 - O12	1.3332	1.3481	1.3455
C11 - C11	1.5025	1.5277	1.5292
O12 - H12	0.9725	0.9545	0.9471
C21 - O22	1.2255	1.2214	1.2268
C21 - O23	1.3542	1.3342	1.3370
C21 - C21	1.5023	1.5253	1.5295
O23 - H23	0.9722	0.9544	0.9471
O31 - H31A	0.9609	0.9515	0.9402
O31 - H31B	0.9658	0.9636	0.9405
N41 - H41A	1.0265	1.0265	1.0201
N41 - H41B	1.0212	1.0270	1.0201
N41 - H41C	1.0179	1.0136	1.0222
N41 - H41D	1.0333	1.0275	1.0152
O51 - H51A	0.9612	0.9533	0.9413
O51 - H51B	0.9632	0.9680	0.9397

Dans le tableau 4 , nous reportons les distances des liaisons hydrogènes probables obtenues par les trois méthodes AM1, PM3 et MNDO.

Tableau 4 : distances de contacte .

DISTANCE	AM1	PM3	MNDO
H23-O5	1.9940	1.7503	1.8233
H23-O6	1.6184	1.8393	1.7482
O5-H28	2.2092	1.7869	1.6800
O2-H28	2.0653	1.7279	2.2892
H30-O14	2.0553	1.8148	1.7530

V. 2.2. Optimisation semi-empirique de la géométrie sous l'effet du packing

Sur la figure 2, est représentée la géométrie optimisée du composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$ obtenue par le programme ARGUSLAB et en tenant compte de l'effet du packing

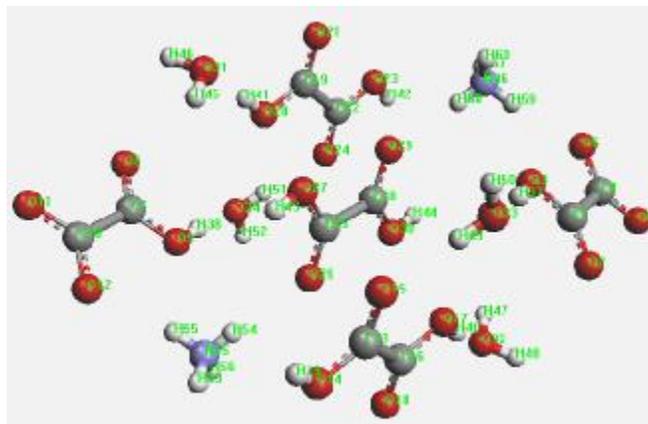


Figure 2 : Géométrie optimisée en méthode semi-empirique AM1 du composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$ avec effet de packing .

OM frontières dites HOMO (High Le calcul des Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (High Unoccupied Molecular Orbital) et leur Gap (différence absolue HOMO-LUMO) avec effet de packing sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Energies HOMO , LUMO et Gap.

méthode	HOMO	LUMO	Gap
AM1	-0.354536	-0.042180	0.31235
PM3	-0.361374	-0.021470	0.33990
MNDO	-0.412831	0.002101	0.41073

Les énergies en ua et kcal/mol, sont reportées dans le tableau 7. La méthode MNDO prédit également l'énergie la plus basse pour ce système.

Tableau 6 : calcul de l'énergie électronique du système sous effet de packing.

Energie	AM1	PM3	MNDO
u.a.	-357.3340	-328.3203	-359.1739
kcal/mol	-224230.70	-206024.30	-225385.23

4. Analyse des charges atomiques sous effet de packing:

Les charges atomiques nettes et relatives aux liaisons hydrogènes suspectées, sont reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 : charges atomiques nettes

Atome	AM1	PM3	MNDO
H37	0.2921	0.2471	0.2803
H44	0.3587	0.3029	0.2907
O5	-0.4358	-0.4628	-0.3321
O11	-0.4359	-0.4628	-0.3294
H38	0.2921	0.2472	0.2800

Les ordres de liaisons sous l'effet du packing ont été également calculés et diffèrent peu de ceux obtenus pour la molécule isolée (tableau 4). La même tendance est obtenue en tenant compte des forces de packing, les distances varient peu avec les trois méthodes semi-empiriques utilisées.

La molécule semble préserver ses propriétés structurales et électroniques sous l'effet du packing.

V.3. Calcul DFT :

Afin de rechercher la meilleure conformation de plus basse énergie du précurseur d'axale d'ammonium, nous avons aussi étendu notre étude théorique en utilisant la méthode DFT, plus quantitative et plus précise dans la prédiction des géométries moléculaires.

La stabilité de ce système peut aussi dépendre d'interaction intramoléculaires de type hydrogène que nous comptons quantifier au moyen de la méthode DFT. Une analyse de la structure électronique, nous permettra de déceler les liaisons d'hydrogène probables.

Nous avons entrepris deux types de calculs DFT ; une première étape consistait à optimiser la structure moléculaire pour déterminer les minimas possibles sur la surface d'énergie potentielle, ensuite, dans une deuxième étape, un calcul thermodynamique au moyen du sous-programme mopac09, implémenté dans le code ADF, pour analyser la stabilité relative du système. Ce calcul mopac09, fait appel à l'Hamiltonien PM6.

Les calculs ont été effectués moyennant le code ADF version 2010.01 [1]. La fonctionnelle locale Vosko–Wilk–Nusair (VWN) [2] avec la correction du gradient d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86) [3], ont été utilisées pour l'ensemble des calculs DFT. La base des orbitales de valence de Slater triple- ξ (STO) augmentée d'un jeu de fonctions de polarisation a été utilisée pour tous les atomes.

V.3.1. Liaison hydrogène et stabilité relative de l'oxalate d'ammonium:

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison chimique non covalente, de type dipôle-dipôle comme illustrée sur la figure 3. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible qu'une liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. On pensait à l'origine que l'électron de cet atome était partagé entre les molécules liées, et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90% électrostatique. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals.

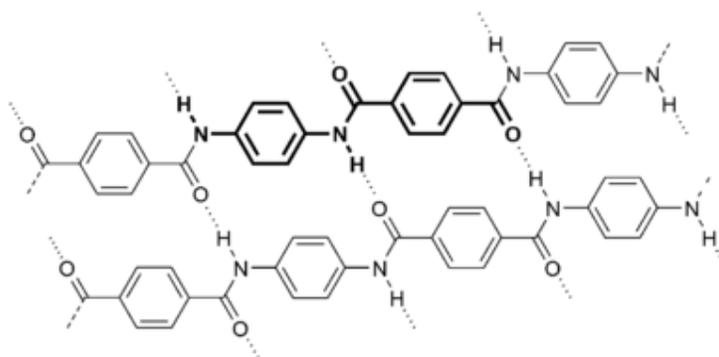


Figure 3: exemple de distance de contact intermoléculaire de type H

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- § le donneur est composé d'un composé à H acide, c'est-à-dire un [hétéroatome](#) (azote, oxygène, fluor) porteur d'un atome hydrogène (comme dans les amines, alcools, thiols) ;
- § l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 2 Å, c'est-à-dire 0,2 nm.

V.3.2. Optimisation DFT de la géométrie :

L'optimisation de géométrie en méthode DFT/BP86 en utilisant une base tripe-zeta (TZP) a été effectuée sur la base de la structure fournie par la diffraction RX sur poudre. La géométrie optimisée obtenue est représentée sur la figure suivante, avec quelques distances de liaisons H probables.

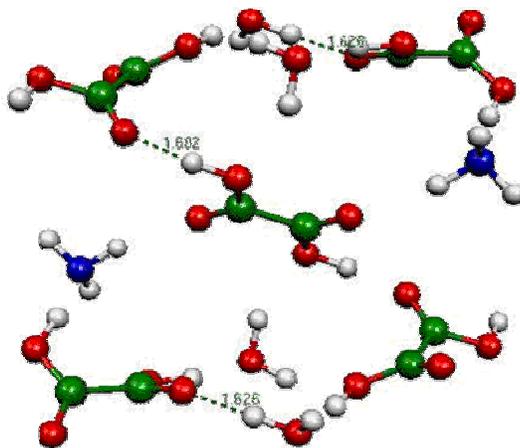


Figure 4 : géométrie DFT/BP86 de l'oxalate d'ammonium.

Conclusion :

L'analyse semi-empirique MNDO, donne l'énergie la plus basse pour ce type de composé. L'optimisation de la géométrie moléculaire du composé oxalate $NH_4.(C_2HO_4)(C_2H_2O_4).2(H_2O)$, sans et avec l'effet du packing, démontre que l'édifice ne subit qu'une faible variation structurale et électronique.

Les résultats des calculs DFT au moyen de fonctionnelle BP86, montrent l'existence d'interactions intermoléculaires fortes de type liaisons H polarisées qui contribueraient à stabiliser le précurseur à l'échelle moléculaire.

Références :

1. (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597 ; (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783. (c) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505. (e) Fonseca, G. C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 391 (f) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943. (g) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca, G. C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
2. ADF2007.01, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>
3. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200.
4. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
5. (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* *98* (1993) 5648;
(b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, *37* (1988) 785.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude et la caractérisation de composés d'oxalates microcristallins à base de plomb. Les progrès spectaculaires de la diffraction des rayons X par les poudres, survenus au cours de la dernière décennie, constituaient un outil puissant pour élucider les structures et leurs propriétés thermiques. De telles phases, se présentent sous forme microcristalline. L'étude structurale par poudre du composé $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été effectuée dans un premier temps, par l'indexation du diagramme de poudre et qui permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace **Pnma** du système **Orthorhombique** avec les paramètres de la maille $a = 22.346(2) \text{ \AA}$, $b = 11.541(1) \text{ \AA}$, $c = 8.744(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000(2)^\circ$, $\beta = 90.000(4)^\circ$, $\gamma = 90.000(3)^\circ$, et $V = 2255.06 \text{ \AA}^3$, et les figures de mérites $M_{20} = 30.5$ et $F_{20} = 68.2$ (**0,0047 ; 63**).

Une variété de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, la résolution structurale a été effectuée au moyen du programme SHELXL du logiciel WinGX. La structure cristalline du composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ a été résolue dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec les paramètres de la maille : $a = 6.2638(2) \text{ \AA}$, $b = 7.2032(2) \text{ \AA}$, $c = 10.5000(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.4919(2)^\circ$, $\beta = 100.029(2)^\circ$, $\gamma = 97.0940(2)^\circ$, $Z = 2$.

L'étude théorique au moyen de calculs quantiques semi-empiriques et DFT, a été réalisée pour modéliser la structure du composé oxalate $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ et afin d'analyser sa structure électronique et sa stabilité thermique. La structure moléculaire de départ est celle obtenue par la diffraction RX en poudre du composé.

L'analyse semi-empirique MNDO, donne l'énergie la plus basse pour ce type de composé. L'optimisation de la géométrie moléculaire du composé oxalate $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, sans et avec l'effet du packing, démontre que l'édifice ne subit qu'une faible variation structurale et électronique.

Les résultats des calculs DFT au moyen de fonctionnelle BP86, montrent l'existence d'interactions intermoléculaires fortes de type liaisons H polarisées qui contribueraient à stabiliser le précurseur à l'échelle moléculaire.

Résumé

L'objectif du présent travail consiste à l'étude expérimentale et théorique de précurseurs d'oxalate mixte de plomb et de zirconium hydraté $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et de composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

La diffraction par les poudres et les monocristaux sont utilisés au plan structural et dynamique pour comprendre les chemins réactionnels qui conduisent à l'oxyde ou à la phase dérivée. La modélisation des propriétés électronique et structurale, est effectuée de deux méthodes quantiques, à avoir, de type semi-empirique AM1, PM3 et MNDO, complétées par des calculs DFT.

L'oxalate mixte de plomb et de Zirconium $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 **Pnma** du système Orthorhombique avec les figures de mérite $M20 = 30.5$ et $F20 = 68.2$ (0.0047, 63).

Une variété de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ a été synthétisée selon un mode opératoire original. La structure cristalline du composé $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ a été résolue dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec les paramètres de la maille : $a = 6.2638(2)\text{Å}$, $b = 7.2032(2)\text{Å}$, $c = 10.5000(4)\text{Å}$, $\alpha = 94.4919(2)^\circ$, $\beta = 100.029(2)^\circ$, $\gamma = 97.0940(2)^\circ$, $Z = 2$. L'étude théorique au moyen de calculs quantiques semi-empiriques et DFT, a été réalisée pour modéliser la structure du composé oxalate $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ et afin d'analyser sa structure électronique et sa stabilité thermique. La structure moléculaire de départ est celle obtenue par la diffraction RX en poudre du composé. L'analyse semi-empirique MNDO, donne l'énergie la plus basse pour ce type de composé. L'optimisation de la géométrie moléculaire du composé oxalate $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, sans et avec l'effet du packing, démontre que l'édifice ne subit qu'une faible variation structurale et électronique. Les résultats des calculs DFT au moyen de fonctionnelle BP86, montrent l'existence d'interactions intramoléculaires fortes de type liaisons H polarisées qui contribueraient à stabiliser le précurseur à l'échelle moléculaire.

Mots- clés

Diffraction par les poudres - Diffraction par monocristal

Indexation- Affinement de Rietveld

Méthodes quantiques – DFT- MNDO

Abstract

The objective of this work is the experimental and theoretical study of mixed oxalate precursors lead and zirconium hydrous $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and compound $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

The powder diffraction and single crystals are used to plan and structural dynamics to understand the reaction pathways that lead to oxide or phase derivative. Modeling of structural electronic properties you is made of two quantum methods, to have, a semi-empirical AM1,PM3 and MNDO, complemented by DFT calculations. The mixed oxalate of lead and zirconium $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ although the study of this compound could not be exhaustive. Indexing the powder diagram has determined the unit cell and space group Pnma system Orthorhombic with figures of merit $M_{20} = 30.5$ and $F_{20} = 68.2$ (0.0047,63).

A variety of $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ was synthesized according to an original procedure. The crystal structure of $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ was solved in the space group P-1 triclinic system with cell parameters: $a = 6.2638(2) \text{ \AA}$, $b = 7.2032(2) \text{ \AA}$, $c = 10.5000(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.4919(2)^\circ$, $\beta = 100.029(2)^\circ$, $\gamma = 97.0940(2)^\circ$, $Z = 2$. The theoretical study of quantum computation using semi-empirical and DFT was performed to model the structure of the compound NH_4 oxalate. $(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ and to analyze its electronic structure and thermal stability. The molecular structure of the starting material is obtained by the X-ray diffraction of the powder compound. The semi-empirical MNDO analysis gives the lowest energy for this type of compound. The optimization of the molecular geometry of the compound NH_4 oxalate. $(\text{C}_2\text{HO}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, with and without the effect of the packing shows that the building undergoes only small structural variation and electronics. The results of DFT calculations using both BP86 functional and show the existence of strong intermolecular interactions like hydrogen bonds polarized that contribute to stabilizing the molecular precursor to SMS communications.

Key words

Powders diffraction - Single-crystal diffraction

Indexing- Rietveld refinement

Quantum methods – DFT- MNDO

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على دراسة اوكسالات جديدة مختلطة
للرصاص و الزركونيوم انطلاقا من معطيات انعراج الأشعة على المساحيق تمت
معرفة البنيات البلورية

نوع من حمض الاكساليك الذي يتبلور في النظام أحادي المحور و الذي تم
اصطناعه وفق طريقة عملية جديدة عينا انطلاقا من معطيات انعراج الأشعة
السينية على البلورات

DFT, ARGUSLAB, لقد استخدمت هاته البرامج من اجل دراسة مدى استقرار البنية البلورية

AM1, PM3, MNDO, سمح لنا بمعرفة الخصائص الالكترونية

DFT, سمح لنا بمعرفة وجود الروابط الهيدروجينية خارجية قوية

الكلمات المفتاحية

اوكسالات الرصاص

الانعراج على المساحيق

الانعراج على البلورات

AM1, PM3, MNDO

DFT



ANNEXE

Tableau 1 : Fichier d'entrée.in

X14

20 2 0 0 0 1 0 0

30. 30. 30. 0. 4000. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.03 0. 0 0 1

10.993

12.671

12.821

15.321

15.585

15.821

20.274

20.658

22.067

23.122

23.563

24.426

24.796

25.067

25.252

25.518

25.830

25.967

27.115

28.223

28.497

Tableau 2 : Données du fichier de out

INPUT DATA

EXPERIMENTAL 2-THETA	EXPERIMENTAL ERROR
10.993	0.030
12.671	0.030
12.821	0.030
15.321	0.030
15.585	0.030
15.821	0.030
20.274	0.030
20.658	0.030
22.067	0.030
23.122	0.030
23.563	0.030
24.426	0.030
24.796	0.030
25.067	0.030
25.252	0.030
25.518	0.030
25.830	0.030
25.967	0.030
27.115	0.030
28.223	0.030

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

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M(20) = 10.0
 MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20
 INPUT LINES: 0

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 :

6 0 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 :

60 2 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 :

112 15 1 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 :

194 44 1 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2000.00 A**3 HIGHER BOUND = 2400.00 A**3

ORTHORHOMBIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 22.34468 B= 11.53975 C= 8.74229 VOLUME= 2254.22

STANDARD DEVIATIONS : 0.00358 0.00219 0.00128

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0257 deg. 2-theta

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

2	1	0	8.04196	8.04551	-0.00354	10.993	10.988	0.005
0	1	1	6.98050	6.98248	-0.00198	12.671	12.667	0.004
2	0	1	6.89916	6.89872	0.00044	12.821	12.822	-0.001
0	2	0	5.77856	5.77950	-0.00094	15.321	15.318	0.003
3	0	1	5.68126	5.67885	0.00241	15.585	15.592	-0.007
1	2	0	5.59704	5.59565	0.00140	15.821	15.825	-0.004
4	0	0		5.59518	0.00186		15.826	-0.005
0	0	2	4.37664	4.37663	0.00001	20.274	20.274	0.000
1	0	2	4.29614	4.29511	0.00103	20.658	20.663	-0.005

1	1	2	4.02491	4.02561	-0.00070	22.067	22.063	0.004
4	2	0	4.01800	0.00691		22.105	-0.038	
0	3	0	3.84359	3.85081	-0.00722	23.122	23.078	0.044
2	1	2	3.84304	0.00055		23.125	-0.003	
3	0	2	3.77265	3.77394	-0.00129	23.563	23.555	0.008
5	1	1	3.76585	0.00680		23.606	-0.043	
2	3	0	3.64127	3.64082	0.00045	24.426	24.429	-0.003
3	1	2	3.58777	3.58716	0.00061	24.796	24.800	-0.004
6	1	0	3.54959	3.54770	0.00189	25.067	25.081	-0.014
0	3	1	3.52401	3.52437	-0.00036	25.252	25.249	0.003
0	2	2	3.48787	3.48765	0.00022	25.518	25.520	-0.002
1	2	2	3.44645	3.44596	0.00048	25.830	25.834	-0.004
4	0	2	3.44586	0.00059		25.834	-0.004	
6	0	1	3.42857	3.42953	-0.00096	25.967	25.960	0.007
6	1	1	3.28596	3.28754	-0.00158	27.115	27.102	0.013
3	2	2	3.15943	3.15878	0.00065	28.223	28.229	-0.006

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 62

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.2766E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.4920E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 29.2

2.- F(20) = 65.6(0.0049, 62)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 21 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS : A= 22.34568 B= 11.54066 C= 8.74450 VOLUME= 2255.06
STANDARD DEVIATIONS : 0.00386 0.00219 0.00150
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0233 deg. 2-theta

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

2	1	0	8.04196	8.04423	-0.00226	10.993	10.990	0.003
0	1	1	6.98050	6.98247	-0.00197	12.671	12.667	0.004
2	0	1	6.89916	6.89862	0.00054	12.821	12.822	-0.001
0	2	0	5.77856	5.77904	-0.00048	15.321	15.320	0.001
3	0	1	5.68126	5.67873	0.00254	15.585	15.592	-0.007
1	2	0	5.59704	5.59522	0.00182	15.821	15.826	-0.005
4	0	0	5.59458	0.00246		15.828	-0.007	
0	0	2	4.37664	4.37722	-0.00058	20.274	20.271	0.003
1	0	2	4.29614	4.29566	0.00048	20.658	20.660	-0.002
1	1	2	4.02491	4.02608	-0.00117	22.067	22.061	0.006
4	2	0	4.01781	0.00710		22.106	-0.039	
0	3	0	3.84359	3.85071	-0.00712	23.122	23.079	0.043
2	1	2	3.84345	0.00015		23.123	-0.001	

3	0	2	3.77265	3.77431	-0.00166	23.563	23.552	0.011
5	1	1	3.76579	0.00685		23.607	-0.044	
2	3	0	3.64127	3.64074	0.00054	24.426	24.430	-0.004
3	1	2	3.58777	3.58749	0.00028	24.796	24.798	-0.002
6	1	0	3.54959	3.54753	0.00206	25.067	25.082	-0.015
0	3	1	3.52401	3.52441	-0.00040	25.252	25.249	0.003
0	2	2	3.48787	3.48798	-0.00011	25.518	25.517	0.001
1	2	2	3.44645	3.44629	0.00016	25.830	25.831	-0.001
4	0	2	3.44614	0.00031		25.832	-0.002	
6	0	1	3.42857	3.42948	-0.00091	25.967	25.960	0.007
6	1	1	3.28596	3.28751	-0.00154	27.115	27.102	0.013
3	2	2	3.15943	3.15903	0.00040	28.223	28.227	-0.004
5	0	2	3.12967	3.12784	0.00183	28.497	28.514	-0.017
6	2	0	3.13164	-0.00197		28.479	0.018	

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 21

.- LINES INDEXED = 21

.- LINES CALCULATED = 65

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = -0.0004

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.3051E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.5245E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 30.5

2.- F(20) = 68.2(0.0047, 63)

3.- F(21) = 61.6(0.0052, 65)

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

247 55 2 1 1 1 1

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

 --- T O T A L CALCULATION TIME : 0.100 SEC

OK0 K = 2n
00L L = 2n

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

THEORETICAL # of LINES = 682
THEORETICAL RESOLVABLE = 264
UNIQUE OBSERVED LINES = 141

TOTAL LINES INPUT= 142
NUMBER INDEXED= 128
NUMBER UNINDEXED= 14
NUMBER FLAGGED = 0

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

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = .000
with DIFF > +0.05(2-Theta) = 1
with DIFF < -0.05(2-Theta) = 1

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = .54

M(20) = 23.7 (DLIMIT = 3.1485, # POSSIBLE = 46)
X(20) = 0
F(30) = 44.9 (DELTA 2-Theta = .0088, # POSSIBLE = 76)

Tableau 4: Pcr sans atome

```
COMM Dicvol solution: 1 (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 12.69
! Files => DAT-file: X14, PCR-file: X14
!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
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 2 0 4 0 0 3 0 1 1 -2 2 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540560 1.544330 0.5000 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 10.0000 0.020000 120.0000 0.000 0.000
!
!
  16 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.02839 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
-96.220 -265.25 160.33 260.80 -125.27 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: 2.15
!-----
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 1438796.375 0 5 0
!
p n m a <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.10912E-02 0.07177 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  0.00000 161.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.579514 -0.194114 0.020451 0.020732 0.000000 0.000000 0.000000 0
  121.000 111.000 101.000 131.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
22.397270 11.552497 8.750512 90.000000 90.000000 90.000000
  71.00000 81.00000 91.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.70103 0.00000 -0.22751 0.18645 0.39101 -0.33994
  141.00 0.00 151.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
  10.000 120.000 1
```