

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

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

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

N° d'ordre :.....

Série :.....

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

**Option : CRISTALLOCHIMIE**

Par

**Mr. Dib Mohamed Elyes**

Intitulé

**Synthèse, caractérisation et étude structurale par  
diffraction des RX des oxalates mixtes à base de  
Plomb, de Lanthane et de Zirconium**

*Soutenue le 01 /12 / 2010*

Devant le jury :

<b>Présidente : R. ASSABA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Mentouri - Constantine.</b>
<b>Rapporteur: C. BOUDAREN</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Mentouri -Constantine.</b>
<b>Examineur: S. BOUACIDA</b>	<b>M.C</b>	<b>Université Oum el bouaghi.</b>
<b>Examineur: M. BOUDRAA</b>	<b>M.C</b>	<b>Université Mentouri - Constantine.</b>

---

# Sommaire

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

## Chapitre I : Théorie de la diffraction X sur poudre

I. 1.Introduction:.....	3
I.2. Généralités: .....	3
I.1.a. Information fournie par la diffraction X: .....	3
I.2.b. Echantillon de poudre: .....	4
I.3. Composition d'un diagramme de poudre: .....	8
I.3.a. Angles de diffraction: .....	12
➤ Paramètres de maille:.....	13
➤ Groupe d'espace:.....	14
➤ Le zéro :.....	15
➤ Les shifts de centrage : .....	15
I.4. Intensité des raies de diffraction: .....	16
I.4.a. Position des atomes dans la maille : .....	18
I.4.b. La statistique de comptage : .....	19
I.4.c. Facteur de Lorentz Polarisation:.....	20
I.4.d. Facteur d'agitation thermique: .....	20
I.4.e. Orientation préférentielle: .....	21
I.4.f. Absorption:.....	23
I.4.g. Extinctions:.....	24
I.5. Le profil: .....	25
I.5.a. Modélisation de la forme de raies: .....	27
I.5.b. Largeur d'une réflexion: .....	30
I.5.c. Asymétrie : .....	32
I.6. Le fond continu: .....	33
Bibliographie: .....	36

## Chapitre II : Traitement des diagrammes de poudre

II.1.Introduction :.....	39
--------------------------	----

II.2. Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre :.....	40
II.3. Facteurs d'accord.....	41
II.3.a. Facteurs de reliabilité (programmes d'affinement).....	41
II.3.b. Figures de mérite pour programmes d'indexation de diagrammes : .....	44
II.4. Recherche d'informations sur le matériau à étudier : .....	44
II.5. Recherche des paramètres de maille:.....	45
II.5.a. Affinement de la position des raies :utilisation du logiciel WINPLOT : .....	45
II.5.b. Indexation des diagrammes : logiciels TREOR, DICVOL, ITO : .....	46
➤ ITO, méthode déductive : .....	47
➤ TREOR, méthode semi-exhaustive : .....	47
➤ DicVOL91, méthode exhaustive:.....	47
II.6. Affinement des paramètres de maille :FULLPROF en « Profile matching » :.....	48
II.7. Recherche du modèle structural :.....	52
II.7.a. Recherche des informations structurales disponibles :.....	52
II.7.b. Méthodes directes et fonction de Patterson :.....	52
II.8. Affinement structural méthode de Rietveld ( FULLPROF): .....	53
II.8.a. Principe de la méthode de Rietveld :.....	54
II.8.b. FULLPROF en affinement de Rietveld:.....	55
II.9. Diffractomètre D500 Siemens à géométrie Bragg-Brentano : .....	57
Bibliographie: .....	59

## Chapitre III : La chimie des oxalates mixtes de Plomb, de Lanthane et de Zirconium

III.1. Introduction : .....	62
III.2. Les oxalates de PLOMB :.....	62
.a. L'oxalate de plomb anhydre $PbC_2O_4$ :.....	62
.b. Les oxalates de plomb hydraté $PbC_2O_4 \cdot nH_2O$ : .....	62
.c. L'oxalate nitrate de plomb di hydraté $Pb_2 (C_2O_4) (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ :.....	63
.c.1. Première méthode de préparation :.....	63
.c.2. Deuxième méthode de préparation:.....	63
.d. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexa hydraté $Pb_2Zr (C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$ :.....	64
.e. L'oxalate mixte de plomb et de zirconium octahydraté $Pb_2Zr (C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ :.....	64
.f. Chlorure oxalate de plomb $Pb_2Cl_2 (C_2O_4)$ : .....	64
III.3. Les oxalates de LANTHANE:.....	65
.a. L'oxalate de lanthane decahydraté $La_2 (C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ :.....	65
.a.1. Premier méthode de préparation: .....	65
.a.2. Deuxième méthode de préparation: .....	65
.b. L'oxalate mixte de lanthane et de potassium monohydraté $La (H_2O)_2 K (C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ :....	65

.c. L'oxalate mixte de lanthane et d'ammonium monohydraté $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	66
.....	66
III.4. Les oxalates de ZIRCONIUM:.....	66
.a. les oxalates de zirconium hydraté $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :.....	66
.b. Le dihydrogénéotrioxalate de zirconium hydraté $[\text{H}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ : .....	66
.c. L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté $\text{Sr}_2 \text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ :.....	67
Bibliographie : .....	68

## Chapitre IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

IV.1. Introduction: .....	69
IV.2. Utude cristallographique : .....	69
IV.2.1. Préparation de $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :.....	69
IV.2.2. Détermination des positions des raies: .....	71
IV.2.3. Indexation de diagramme de poudre : .....	74
IV.2.4. Détermination et affinement de la structure de $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :.....	76
IV.2.4.a. Résolution structurale :.....	76
IV.2.4.b. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld: .....	76
IV.2.5. Description de la structure: .....	81
IV.2.5.a. Environnement des atomes de Lanthane :.....	81
IV.2.5.b. Environnement des atomes de Potassium : .....	83
IV.2.5.c. Le groupement oxalate : .....	84
IV.2.5.d. Les molécules d'eau :.....	85
IV.2.5.e. Enchaînements des polyèdres :.....	85
Conclusion :.....	89
Bibliographie : .....	90

## Chapitre V : Indexation du diagramme de poudre d'oxalates mixtes de $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

V.1. Introduction:.....	91
V.2. Préparation de $\text{Pb}_2 \text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : .....	91
V.3. Détermination des positions des raies :.....	93
V.4. Indexation de diagramme de poudre :.....	96
Conclusion : .....	99
Bibliographie : .....	100
Conclusion générale .....	101



## DEDICACES

*Je dédie ce travail*

*A la mémoire de mes grands parents,*

*A mon père,*

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

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

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

*A ma mère,*

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

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

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

*A mon frère : khair edine , a mes sœurs : radja et amina et a leurs maries djalel et amar et a mes neveux fahd abd arachid et achref*

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

*A ma femme,*

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

*A toute la famille DIB et la famille bensihamdi*

*A toute la promotion de la chimie fine structurale 2007,*

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

*A tous les cristallographes.*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, de la Faculté des Sciences à l'Université Mentouri Constantine.*

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

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

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Madame R. Assaba, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de présider le jury et de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur M. BOUDRAA Maître de conférence à l'Université de Constantine d'avoir bien voulu participer à mon jury et suis très reconnaissante pour l'aide qu'il m'a apporté et les sacrifices travaux qu'il a*

*effectués pour le laboratoire de cristallographie. Trouvez Monsieur, dans ce mémoire l'expression de mon grand respect.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur S.Bouacida Maître de conférence à l'Université de Oum el bouaghi, d'avoir mobilisé son temps et ses compétences pour juger ce travail.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma profonde amitié et mes sincères remerciements à M<sup>elle</sup> Bouhali Amira, M<sup>elle</sup> Trifa chahrazed maître assistante à l'université Mentouri Constantine et Mr Lifa Said pour leur fidélité et soutien moral, ses encouragements qu'ils m'ont toujours réservé lors de la réalisation de ce travail et pour les merveilleux moments que nous avons passé ensemble pendant toutes ces années.*

*A toute la promotion de la cristallographie 2007,*

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

*A tous les cristallographes.*

# Introduction générale

---

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

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

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

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

L'apparition de la méthode de Rietveld en 1969 a été un pas substantiel dans le domaine de la diffraction sur poudre, plus d'un millier de structures ont été affinées et plus d'une centaine ont été résolues à partir des seules données de diffraction sur des échantillons en poudre.

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

Après une description de la théorie de diffraction X sur poudre (chapitre I), suivie d'une description du traitement des diagrammes de poudre (chapitre II), le travail s'articule autour des aspects suivants :

## Introduction générale

---

- Le chapitre III, exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium.
- Le chapitre IV comprendra l'étude structurale de la variété d'oxalate mixte de Potassium et de Lanthane tétrahydraté ***LaK (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O*** à partir des données de la diffraction par la poudre.
- Enfin, Le dernier chapitre est consacré à l'étude cristallographique d'une nouvelle variété d'oxalates mixtes de plomb et de Zirconium ***Pb<sub>2</sub> Zr (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. nH<sub>2</sub>O***.

## I.1- INTRODUCTION

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. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié [1], 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 [2]. 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 [3.4], 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...

## I.2- GÉNÉRALITÉ

### *I.2.a- Information fournie par la diffraction X*

Le principe de la diffraction X est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si ce rayonnement est de longueur d'onde inférieur ou égale aux distances inter atomiques de l'échantillon, alors les atomes réémettent une partie du faisceau incident dans des directions de l'espace qui sont caractéristiques de leur structure. Le domaine spectral correspondant à ces longueurs, de l'ordre de l'Angström, est le rayonnement X. L'information fournie par la diffraction X est quasi nulle pour les gaz (Figure 1a), limitée à la répartition des distances entre les objets diffractant pour les liquides et les amorphes (Figure 1b), par contre, pour les cristaux, on peut retrouver la position précise des atomes dans le cristal (Figure 1c).

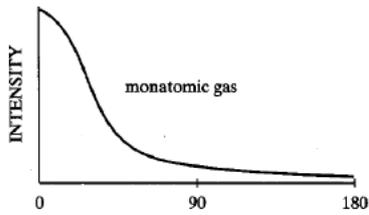


Figure 1a : Diagramme de diffusion X caractéristique d'un gaz monoatomique

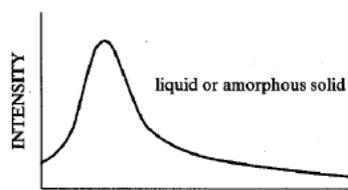


Figure 1b : Diagramme de diffusion X caractéristique d'un amorphe (ou un liquide)

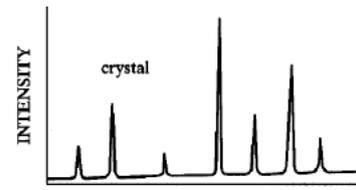


Figure 1c : Diagramme de diffraction X caractéristique d'un cristal

Un monocristal étant la répétition en trois dimensions d'un même ensemble d'atomes (Figure 2a), le rayonnement diffracté l'est essentiellement dans des directions discrètes de l'espace.

En effet, les ondes électromagnétiques réémises par les atomes entrent en interférence d'un atome à l'autre (Figure 2b), si bien que lorsque le déphasage entre les familles de plans d'atomes est nul ou un multiple de  $2\pi$ , il y a interférence constructive. Cette direction particulière de réémission en phase des rayons X voit une intensité diffractée qui peut être importante. En dehors de cette condition de diffraction, les intensités sont très faibles du fait de la destruction totale ou partielle de ces ondes.

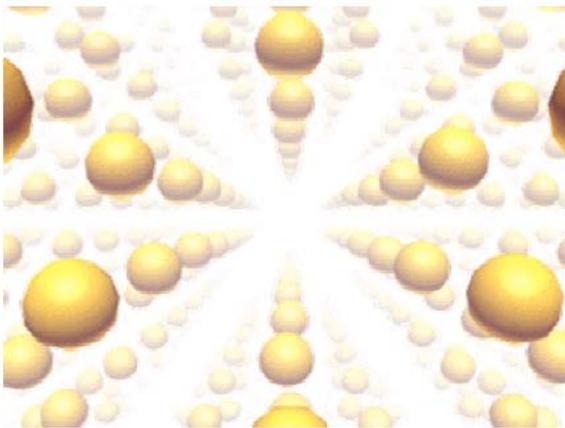


Figure 2a : Réseau 3D dans un cristal

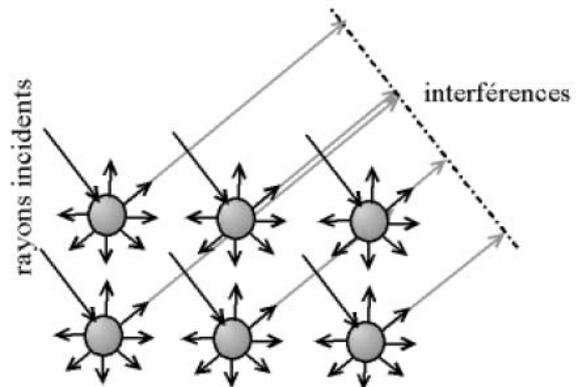


Figure 2b : Interférences entre les atomes du cristal

### 1.2.b- Echantillon de poudre

L'obtention d'un monocristal de qualité est souvent compliquée, parfois impossible [4]: bien souvent le domaine de cohérence (domaine du cristal où tous les atomes appartiennent à

un même réseau) est limité en taille et on ne peut travailler en diffraction sur monocristal. Il faut alors se résoudre à travailler en diffraction sur poudre c'est à dire sur un échantillon constitué de très nombreux petits monocristaux. Il est parfois également plus intéressant de travailler sur poudre que sur monocristal, notamment lorsque l'échantillon requiert une préparation spécifique (cas des matériaux présentant un polymorphisme par exemple) : la préparation d'un monocristal, qui nécessite des conditions physiques ou chimiques spécifiques de croissance cristalline, annulerait cette première préparation. La poudre est aussi très pratique dans le cas simple d'étude de phases, c'est à dire quand la structure du cristal est connue. Par contre pour des déterminations de structure, le monocristal est à privilégier. En effet, l'information fournie par un diagramme de poudre est de moins bonne qualité que pour un monocristal.

Une poudre, ou poly cristal, est composé d'une multitude de petits grains, eux même pouvant avoir en leur sein plusieurs domaines de cohérences différents nommé cristallites. Ce sont ces cristallites qui diffractent le faisceau incident de façon cohérente. Chacune d'entre elles diffracte le rayonnement en un angle de Bragg qui est fonction de son orientation par rapport au faisceau incident, ainsi que par rapport à sa structure cristalline (Figure 3).

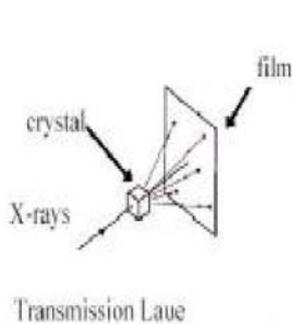


Figure 3a : Figure de diffraction d'un monocristal

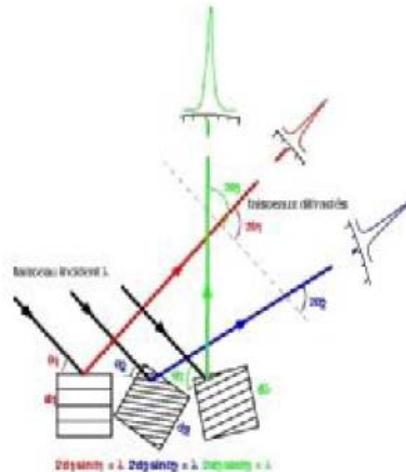


Figure 3b : Figure de diffraction de trois cristallites différentes en position de diffraction

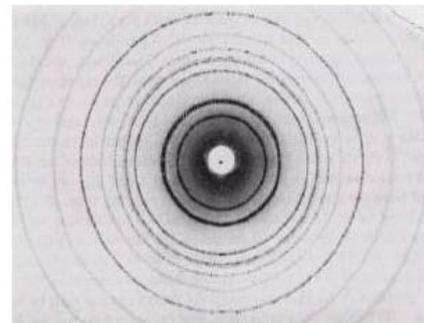


Figure 3c : Figure de diffraction de très nombreuses cristallites (chaque famille de plan diffractante formant un anneau)

Il est nécessaire d'avoir de nombreuses cristallites orientées aléatoirement afin d'avoir une répartition homogène dans toutes les directions de diffraction et ainsi minimiser l'effet des orientations préférentielles (Figure 4).

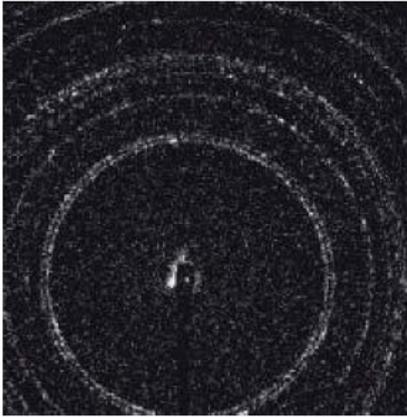


Figure 4a : Diagramme de poudre avec trop peu de cristallites (les anneaux ne sont pas uniformes)

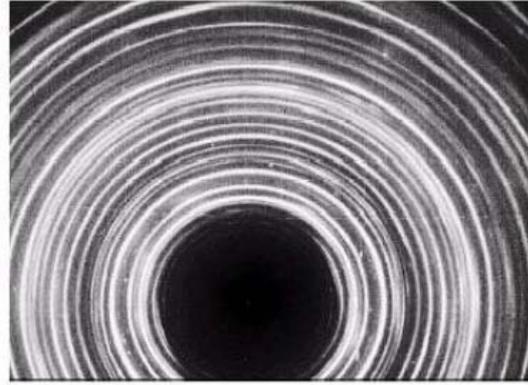


Figure 4b : Diagramme de poudre d'un nombre de cristallites suffisant (les anneaux sont uniformes)

Un échantillon polycristallin se caractérise par une poudre dont les cristallites sont de taille, ni trop grandes, ni trop petites. La diffraction cohérente étant assurée par ces cristallites, seules leurs propriétés peuvent influencer sur la bonne mesure en diffraction X et non celles des grains qui ne sont que des amas de cristallites. Des cristallites trop petites (de l'ordre de quelques mailles cristallines) ont des domaines de cohérence trop petits pour que le cristal puisse être considéré comme de taille infinie. Il en résulte un élargissement important des raies de diffraction (la formule de Scherrer [5] nous enseigne que l'élargissement des pics est proportionnel à l'inverse de la taille des cristallites). A l'inverse, il ne faut pas que les cristallites soient trop grandes, car cela limiterait leur nombre dans l'échantillon ce qui pourrait entraîner une mauvaise statistique au niveau de l'orientation des cristallites et rendrait donc notre mesure dépendante de l'axe choisi pour enregistrer le diagramme de diffraction. Le phénomène d'extinction primaire et secondaire, survenant lors de multiples réflexions dans le cristal, diminue les intensités des raies, et son effet peut être minimisé avec l'emploi de petites cristallites. Tous ces paramètres conduisent à un domaine de taille de cristallites conseillée de l'ordre de 10 à 50 micromètres [6], c'est à dire suffisamment grandes pour que l'élargissement dû à la taille des cristallites n'intervienne pas trop dans le profil. Pour obtenir ces conditions optimales, il est parfois nécessaire de réduire la taille des grains après une préparation, par broyage par exemple (les tailles des grains dans les poudres commerciales étant adaptées à ces études). Cependant, le broyage ne doit en aucun cas modifier les propriétés physiques du matériau (contraintes dans le réseau cristallin, amorphisation, décomposition du produit, changement de phase cristalline). Quand cela a été nécessaire, nous avons utilisé un mortier

manuel d'agate qui permet d'avoir un broyage léger mais suffisant pour réduire sensiblement la taille des grains tout en contrôlant de visu la finesse de la poudre.

L'inconvénient majeur d'une poudre par rapport à un monocristal est la perte d'information dû au passage d'une figure de diffraction en trois dimensions à une seule dimension (Figure 5). Cela entraîne un recouvrement des pics parfois très importants notamment dans le cas des mailles à faible symétrie (monocliniques ou tricliniques).

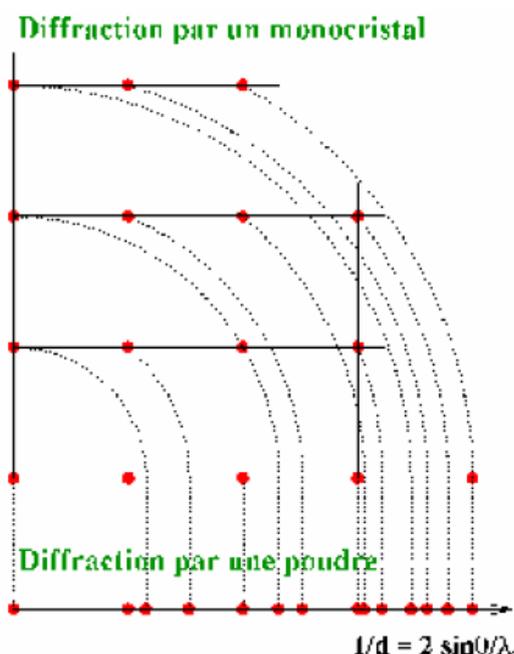


Figure 5 : Phénomène de recouvrement lors du passage de trois à une dimension

Ce recouvrement, limité aux faibles angles, devient très présents rapidement dans le diagramme (Figure 6b) 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 6a). 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 [7] et, aujourd'hui, elle permet l'étude de la structure de composés de plus en plus complexes.

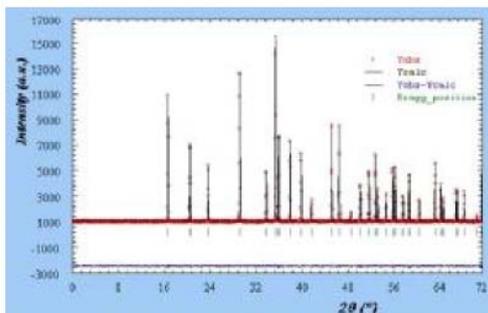


Figure 6a : Diagramme de diffraction X par un cristal cubique ( $Fd\bar{3}c$  ;  $a = 15 \text{ \AA}$ )

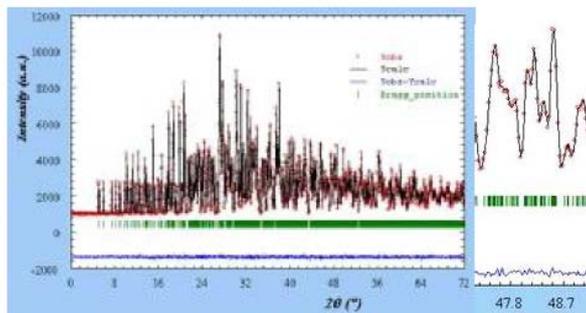


Figure 6b : Diagramme de diffraction X par un cristal triclinique ( $P-1$  ;  $a = 10 \text{ \AA}$ ,  $b = 15 \text{ \AA}$ ,  $c = 20 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80^\circ$ ,  $\beta = 120^\circ$ ,  $\gamma = 100^\circ$ )

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.3 – 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 (le détail de cette étape sera traité dans la partie suivante sur les diffractomètres). 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 (Figure7).

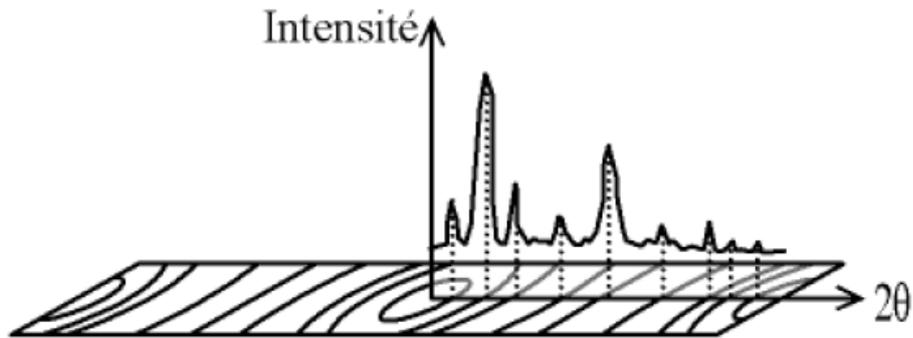


Figure 7: Diagramme de poudre  $I=f(\theta)$

La détermination de la structure d'un cristal se résume à résoudre ces deux problèmes (Figure8):

- trouver les dimensions de la maille élémentaire et ses éléments de symétrie (groupe d'espace),
- trouver la position, l'orientation, et la conformation de la (des) molécule(s) à l'intérieur de cette maille élémentaire.

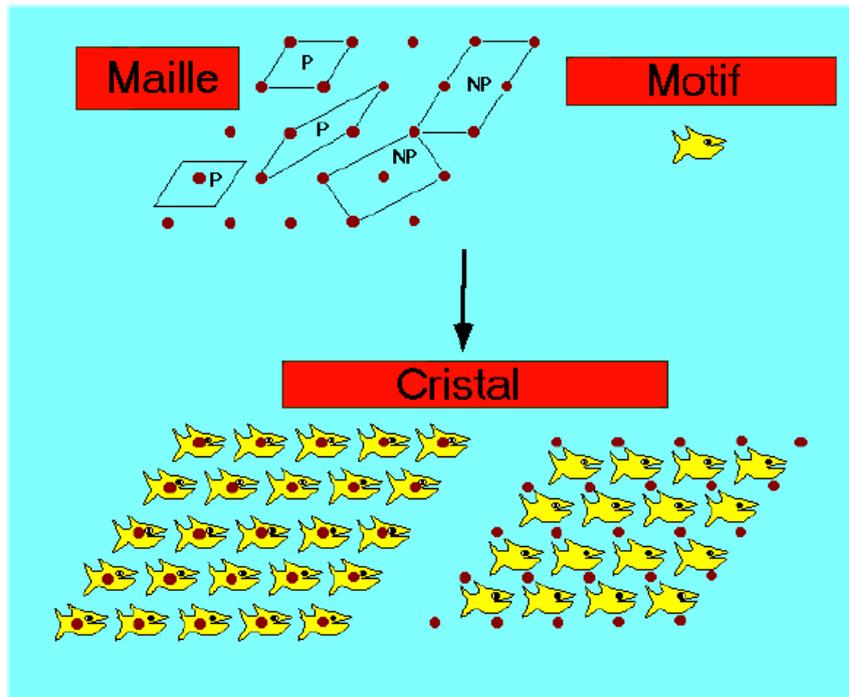


Figure 8:  $\text{Cristal} = \text{Motif} + \text{Réseau}$

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes (chacune de ces contributions sera détaillée dans la suite du chapitre):

- la position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal (Figure9);

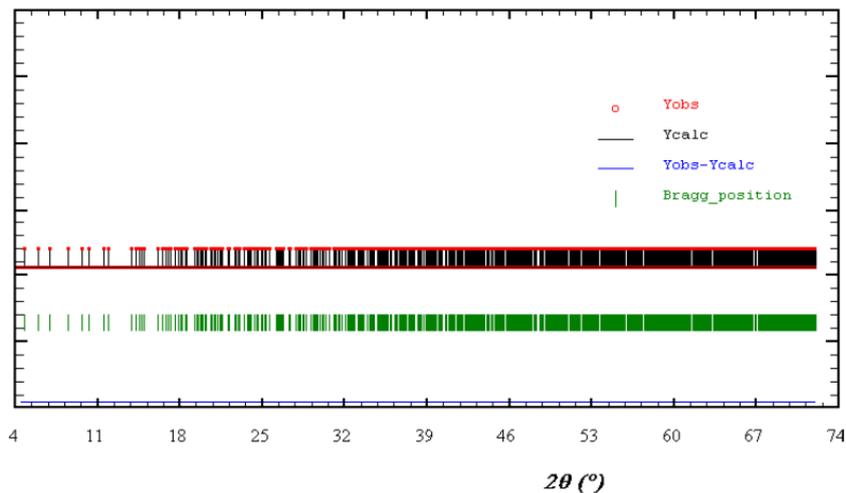


Figure 9 : Diagramme de diffraction avec comme seule information la position des raies

- l'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille (Figure 10);

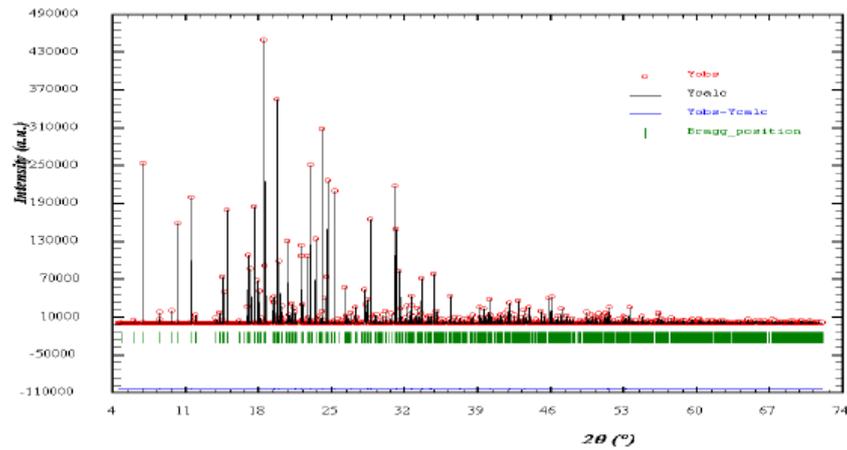


Figure 10 : Diagramme de diffraction ne comportant que la position et l'intensité des raies de diffraction

➤ le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier (Figure 11);

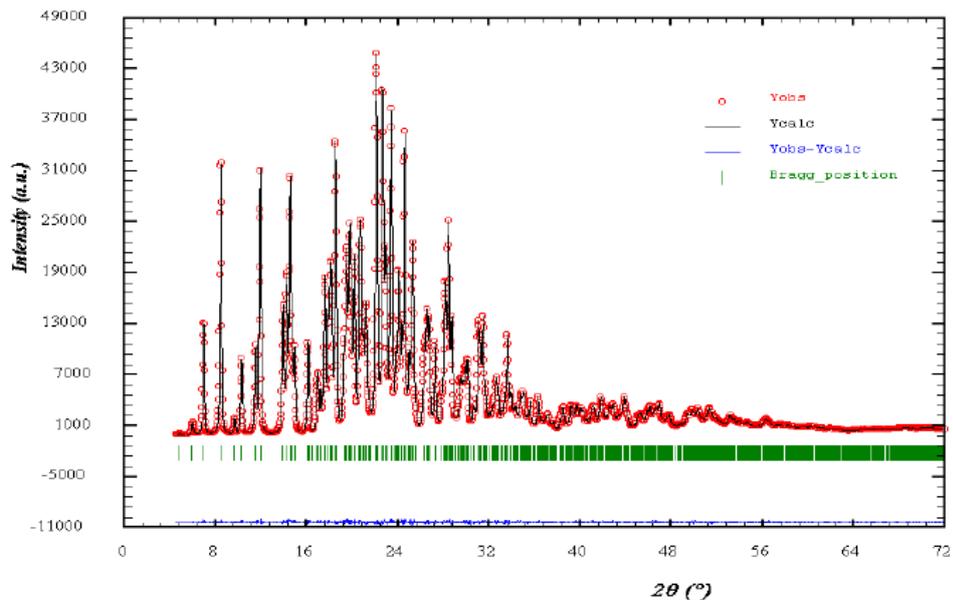


Figure 11 : Diagramme de poudre avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffraction

➤ et enfin le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe (Figure 12) :

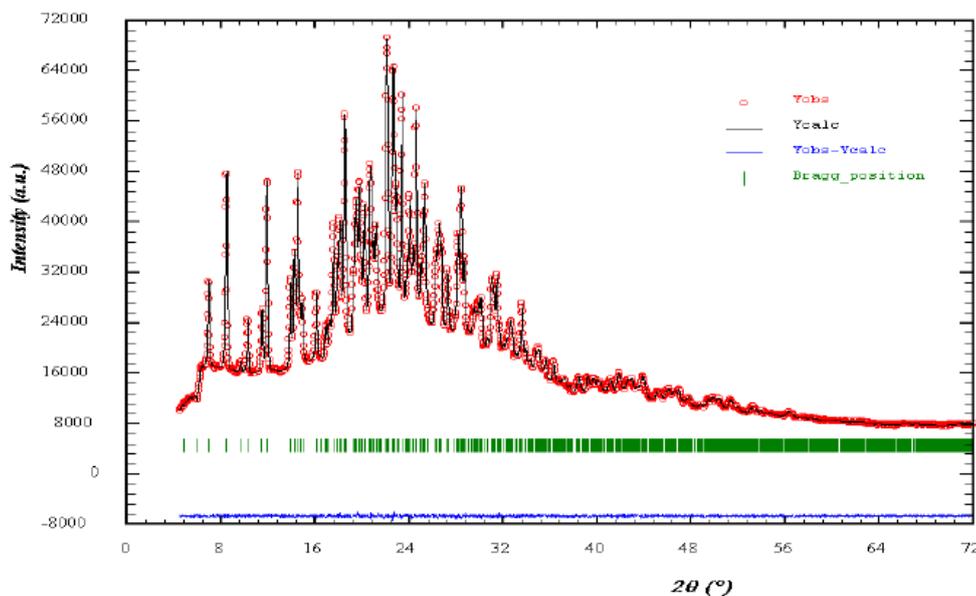


Figure 12 : Diagramme de diffraction complet (avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffraction et le fond continu)

La résolution structurale nécessite une parfaite maîtrise des positions des raies de diffraction, et une bonne information sur les intensités des raies. Pour cette dernière, il faut bien avoir simulé le profil des raies et le fond continu, pour permettre au logiciel de détermination de structure de se focaliser uniquement à bien simuler les intensités des raies (et donc ne chercher que la position des atomes dans la maille). De plus, un bon profil de raie et un bon fond continu permettront de se rendre compte de la pertinence de nos résultats, c'est à dire de l'importance de l'écart entre le diagramme de diffraction X enregistré et le diagramme généré par notre modèle structural. Même si la connaissance de la position des raies et de leur intensité sont les seules informations indispensables à la résolution de la structure cristalline du matériau étudié, le profil de raie et le fond continu recèlent également des informations qui peuvent s'avérer intéressantes notamment au niveau des imperfections du cristal (présence d'amorphe, taille et déformation des cristallites) comme nous le verrons par la suite.

### 1.3.a- Angles de diffraction

La position des raies est la première information disponible sur un diagramme de poudre, quelle que soit l'étude que l'on veut faire avec le diagramme de diffraction. Que ce soit pour l'identification des phases présentes dans un échantillon, et dans ce cas, on ne s'intéresse qu'à cette information, ou à la détermination complète de la structure cristalline, et la connaissance de la position des raies est indispensable pour la suite de la recherche de structure, la détermination de la position des pics de diffraction est une étape indispensable.

Lorsque l'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (hkl) diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$  (Figure 13).

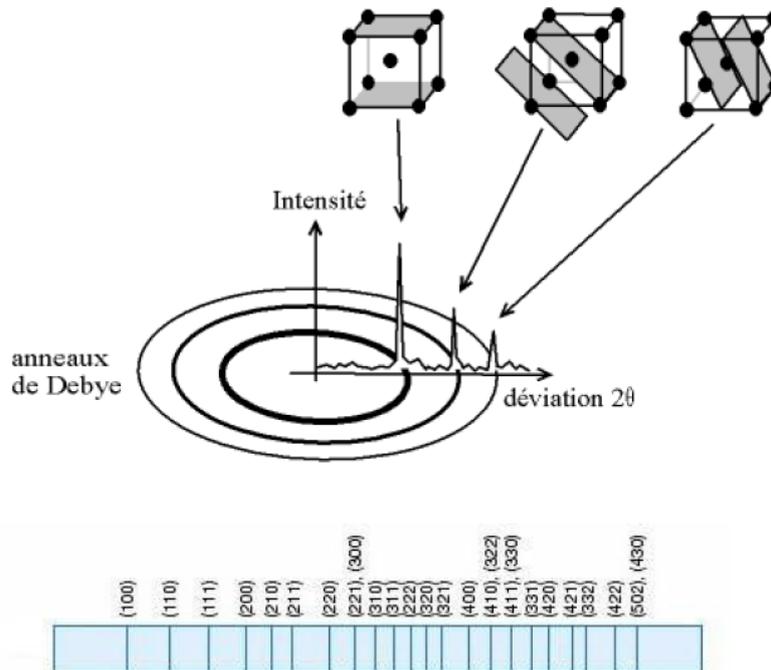


Figure 13 : Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction à des angles  $2\theta_{hkl}$

➤ **Paramètres de maille**

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (1) permet de relier l'angle de diffraction  $2\theta$  d'une famille de plan (hkl) la distance entre deux plans successifs de cette même famille  $d_{hkl}$  (Figure 14) [8].

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \dots \dots \dots (1)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau utilisé pour l'expérience de diffraction;  $d_{hkl}$  la distance réticulaire des plans hkl; et  $2\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction de la raie hkl.

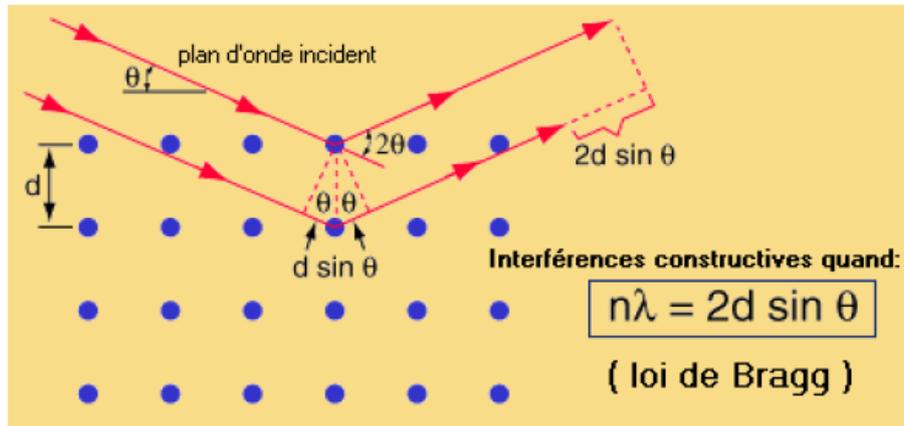


Figure 14 : Schéma de la loi de Bragg

Par traitement mathématique, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille.

### ➤ Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [9]. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans ( $hkl$ ) (ces conditions portant sur les valeurs des termes  $hkl$ ). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion  $h+k+l=2p+1$  d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée (Figure 15).

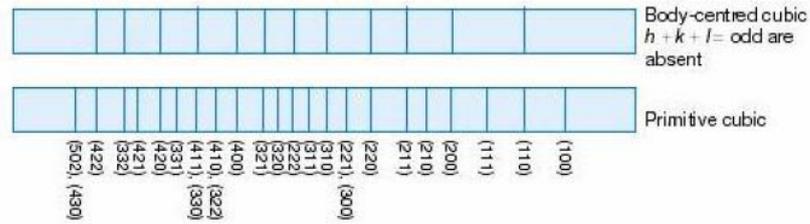


Figure 15: Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure.

➤ **Le zéro**

Lors de l'enregistrement du diagramme de poudre, la trace du faisceau direct sur le détecteur définit l'origine des angles  $2\theta$ . Le « zéro » des graduations liées au détecteur ne coïncide pas exactement avec l'origine des angles  $2\theta$  donné par le faisceau direct. On introduit alors un paramètre qui prend en compte ce décalage du zéro. Si le montage expérimental est correct, ce zéro doit être inférieur au pas de mesure du détecteur.

➤ **Les shifts de centrage**

Les "shifts" sont des décalages en angle de la position de certaines familles de raies  $hkl$  (Figure 16). Ce phénomène est la manifestation d'un défaut de la maille du cristal (faute d'empilement,...) : ce défaut entraîne des modifications locales des paramètres de maille. Ces modifications décalent plus ou moins les angles de diffraction des familles de plan selon leur affectation par le défaut. La correction de ce phénomène pourra se faire au moyen de différentes fonctions permettant l'ajustement de la position du pic de diffraction  $2\theta_{hkl}$ .

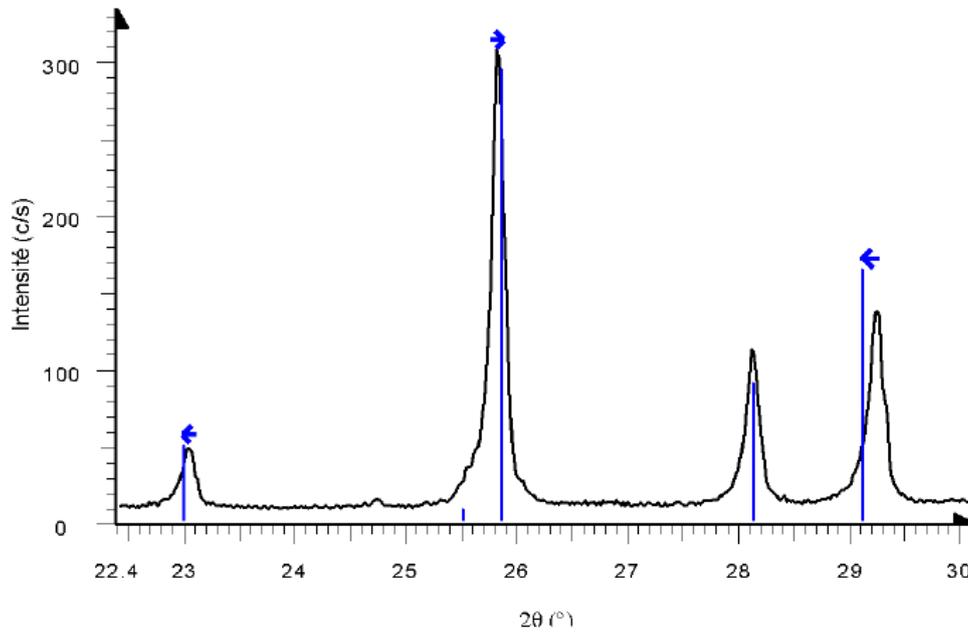


Figure 16 : Illustration du phénomène de shift (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux)

#### I.4- INTENSITÉ DES RAIES DE DIFFRACTION

L'intensité d'une réflexion (h, k, l) s'exprime par la relation établie selon la théorie cinématique de la diffraction X pour des cristaux ayant des imperfections de réseau :

$$I_{hkl} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64 \pi R} \right) \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \left( \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 m c^2} \right)^2 \cdot \frac{j_{hkl}}{V_c^2} \cdot [L] \cdot [P] \cdot |F_{hkl}|^2$$

Avec :

- $I_0$  est l'intensité du faisceau incident ;
- $\lambda$  sa longueur d'onde ;
- $l_s$  est la hauteur de la fente du détecteur (perpendiculaire au plan d'incidence ou équatorial), c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesuré par le détecteur ;
- $R$  est la distance échantillon détecteur ( $l_s$  et  $R$  apparaissent car l'intensité n'est intégrée que dans un angle solide réduit) ;
- $\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption ;

- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = R_0$  est le rayon classique de l'électron où  $e$  est la charge et  $m$  la masse de

l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ;

- $j_{hkl}$  est la multiplicité de la réflexion (hkl) où  $h, k, l$  sont ses indices de Miller ;

- $V_C$  est le volume de la maille ;

- $[L]$  est le facteur de Lorentz  $\left( L = \frac{1}{\sin \theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \right)$

- $[P]$  est le facteur de polarisation,  $P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_{hkl}}{1 + \cos^2 2\theta_M}$  dans le cas d'utilisation

d'un monochromateur sur une source de rayons X classique [10] ( $\theta_M$  est l'angle de réflexion de Bragg du monochromateur) ;

- $F_{hkl}$  est le facteur de structure de la réflexion (hkl)

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j \cdot \exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right] \cdot \exp\left[2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\right]$$

$x_j, y_j, z_j$  étant les coordonnées réduites de l'atome  $j$  dans la maille,  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$  ( $f_j = f_0j + \Delta f_j' + \Delta f_j''$ ,  $\Delta f_j'$  et  $\Delta f_j''$  traduisant l'effet de Diffusion (dispersion) anormale) ;

$\exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right]$  est le facteur de Debye-Waller où  $B_j = 8\pi^2 \overline{u_j^2}$ ,  $\overline{u_j^2}$  étant le déplacement

quadratique moyen de l'atome  $j$  à la température considérée. Le facteur de structure est en fait la transformée de Fourier de la densité électronique.

L'intensité des réflexions contient donc l'information permettant d'accéder à l'arrangement structural (position des atomes dans la maille) par le fait que ces positions sont directement fonction du facteur de structure  $F_{hkl}$ .

Les termes constants à toutes les réflexions du diagramme peuvent être regroupés pour donner une expression plus simple de l'intensité [11] :

$$I_{hkl} = S \cdot j_{hkl} \cdot [L][P] |F_{hkl}|^2$$

(S étant le facteur d'échelle qui est commun à toutes les réflexions d'une même phase cristalline).

Lors de l'affinement du diagramme de diffraction, les termes à faire varier seront: le facteur d'échelle S, le(s) facteur(s) d'agitation thermique  $B_j$ , les coordonnées fractionnelles des atomes dans la maille  $x_j, y_j, z_j$ . Le facteur de Lorentz-Polarisation a une valeur qui dépend du monochromateur utilisé et de l'angle de Bragg  $\theta$ .

A cette expression donnant l'intensité des raies, doivent s'ajouter des contributions influant également l'intensité : la statistique de comptage, l'orientation préférentielle des cristallites, l'absorption de l'échantillon, ou encore l'extinction.

#### *1.4.a- Position des atomes dans la maille*

Par la mesure des intensités diffractées, seul le module du facteur de structure est connu (l'intensité est proportionnelle au carré du module du facteur de structure). La phase n'étant pas connue, il n'est pas possible, à partir d'un ensemble de facteurs de structure, d'obtenir la position des atomes dans la maille à l'aide d'une transformée de Fourier. Le travail du cristallographe revient donc essentiellement à résoudre ce problème de la phase inconnue.

Les opérations de symétrie du groupe d'espace permettent de générer, à partir de certains atomes, tous les atomes contenus dans la maille cristalline. On appelle « unité asymétrique » l'ensemble des atomes nécessaires pour générer tous les atomes de la maille cristalline. Les intensités des raies dépendent donc du groupe d'espace et il convient donc d'avoir le bon groupe d'espace pour réaliser les affinements des diagrammes de diffraction X sur poudre.

Les intensités des raies sont également tributaires indirectement du groupe d'espace. En effet, tous les atomes de la maille ne sont pas indépendants du fait des opérations de symétrie. Les programmes informatiques génèrent tous les atomes de la maille à partir de ceux de l'unité asymétrique. Il convient alors d'avoir le bon groupe d'espace sans quoi les intensités relatives des raies ne seront pas respectées. Le facteur de structure peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\vec{h}) \exp \left[ -\frac{B_j |\vec{h}|^2}{4} \right] \sum_{s=1}^m \exp \left[ 2i\pi (\vec{h}^T + S_s \vec{r}_j + \vec{h}^T \vec{t}_s) \right]$$

$n$  est le nombre d'atomes dans l'unité asymétrique ;  $m$  est le nombre d'opérations de symétrie du groupe d'espace (caractérisé par une rotation  $S_s$  et une translation  $\vec{t}_s$ ).  $O_j$  Est le facteur d'occupation ;  $f_j(\vec{h})$  est le facteur de diffusion atomique ;  $\vec{r}_j$  est le vecteur de position de l'atome  $j$  ;  $\vec{h}$  est le vecteur de diffusion. L'opération de symétrie  $\{S|\vec{t}_s\} = \{S|\vec{t}_s\}$  est appliquée sur le vecteur de diffusion  $\vec{h}$  au lieu de  $\vec{r}_j$ . On utilisera, dans l'affinement de nos structures cristallines de molécules organiques, le paramètre de déplacement atomique isotrope  $B_j$ .

#### 1.4.b- La statistique de comptage

La production des rayons X étant un phénomène aléatoire, la détection des photons émis suit les lois de la statistique [12]. La détection de  $N$  photons émis a une erreur de comptage associée [13]:

$$\sigma(N) = \sqrt{N}$$

Elle est fonction du nombre de coups reçus et donc du temps de comptage. Ainsi si le temps de mesure augmente, pour un point de mesure  $2\theta_i$ , l'erreur relative nette  $\sigma_{i,nette}$  déterminée

par:  $\sigma_{i,nette} = \frac{100\sqrt{N_{ip} + N_{ib}}}{\sqrt{N_{ip} - N_{ib}}}$  diminue (où  $N_{ip}$  est le nombre total de coups mesurés en  $2\theta_i$ , et

$N_{ib}$  le nombre total des coups du bruit de fond). Il sera donc plus facile de distinguer un signal de faible intensité du fond continu avec des temps de comptage important.

La statistique de comptage peut être médiocre si le nombre de cristallites en position de diffraction est trop faible pour assurer une bonne moyenne. La statistique de comptage est donc liée à la taille des particules. En effet, des cristallites de petite taille font que l'orientation aléatoire augmente et donc les fragments en position de diffraction augmentent. Cette statistique de comptage est très importantes dans la quantité d'information accessible d'un diagramme de poudre car lorsque l'angle de diffraction  $2\theta$  augmente, les intensités des pics diminuent et deviennent de plus en plus difficiles à distinguer du fond continu. Améliorer la

statistique de comptage permet donc, d'améliorer la fiabilité des intensités des raies, et d'augmenter le nombre de raies pouvant être extraites du diagramme de diffraction.

#### ***1.4.c-Facteur de Lorentz Polarisation***

Le facteur de Lorentz-Polarisation tient compte du fait que le faisceau de rayons X se polarise lors de sa diffraction sur le monochromateur puis sur l'échantillon. De façon générale, la correction de cette polarisation du monochromateur se fait au moyen de l'expression suivante:

$$L_p = L \times P = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta}$$

Où L est le facteur de Lorentz, et P est le facteur de polarisation. Avec  $\theta$  l'angle de mesure de l'intensité;  $\theta_M$  l'angle du monochromateur par rapport au faisceau de rayons X. Dans le cas d'un monochromateur graphite,  $\cos^2(2\theta_M) = 0.8351$  pour la raie du cuivre  $K_\beta$  et 0,7998 pour la  $K_\alpha$ . Le terme K tient compte de la possibilité de polarisation du faisceau incident. Pour un rayonnement X classique,  $K=0,5$ ; pour un rayonnement synchrotron,  $K \approx 0,1$ ; et dans le cas des neutrons,  $K=0$  (les neutrons ne sont pas polarisés).

#### ***1.4.d- Facteur d'agitation thermique***

Du fait de la température, les atomes ne sont pas totalement figés, mais se déplacent autour de leur position d'équilibre. Ce déplacement thermique est fonction de la température et agit sur les intensités des raies diffractées [14][15].

En 1913, Peter Debye proposa une relation décrivant l'effet du mouvement thermique des atomes sur les intensités [16] [17] [18]. Cette relation fut par la suite modifiée [19] [20] pour aboutir à la forme Gaussienne suivante de l'équation de Debye-Waller:

$$f = f_o e^{-\frac{B \sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda^2}}$$

Où f est le facteur de diffusion corrigé pour un type d'atomes donné;  $f_o$  est le facteur de diffusion pour un type d'atomes donné;  $B = 8\pi^2 u^2$  et  $u^2$  est le déplacement quadratique moyen des atomes.

Le facteur de Debye-Waller  $\exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right]$  exprime l'atténuation de l'intensité diffusée par les vibrations atomiques.

Ce facteur de déplacement était utilisé à l'origine pour corriger les intensités calculées pour le mouvement thermique des atomes. Cependant, ce facteur prend également en compte une variété d'autres facteurs tels que le désordre statique, l'absorption [21][22], avec quelle force un atome est lié dans la structure,...

Quand le paramètre de déplacement, pour un atome donné, est exprimé comme un terme unique B, il correspond à un modèle isotrope du mouvement. Les atomes vibrant de façon différente en fonction de la direction peuvent être représentés par un modèle anisotrope [23]. Les modèles anisotropes nécessitent 6 variables de déplacement pour chaque atome. Mais dans le cas des cristaux moléculaires, le mouvement thermique des atomes individuels est souvent restreint par la raideur des liaisons intramoléculaires ce qui permet d'utiliser les modèles de mouvement thermique "*rigid body*" segmentés dans lesquels les molécules ou sections moléculaires sont rigides en leur sein.

#### ***1.4.e- Orientation préférentielle***

Le phénomène d'orientation préférentielle agit sur les intensités relatives des pics de diffraction. Cela vient du fait que les cristallites n'ont pas une répartition aléatoire de leur orientation dans l'espace. Certaines familles de plans hkl sont donc surreprésentées par rapport à d'autres, ce qui favorise certaines directions de diffraction. Les intensités sont donc modifiées par rapport au diagramme qu'on obtiendrait avec une orientation totalement aléatoire des cristallites (Figure 17). Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des morphologies plates ou en aiguilles: les grains de la poudre auront alors une très forte tendance à s'orienter de façon cohérente entre eux lors de la préparation de l'échantillon.

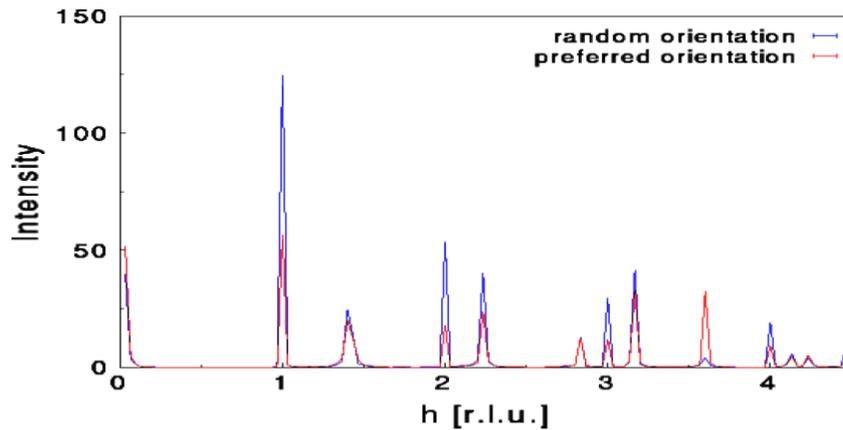


Figure 17 : Illustration du phénomène d'orientation préférentielle

Néanmoins, en comparant les intensités relatives avec un diagramme de poudre aléatoire, le degré d'orientation préférentielle peut être évalué (dans le cas de cristallites de même taille). Il faut pour cela connaître la structure cristalline du matériau étudié. On pourra alors utiliser différentes fonctions empiriques lors de l'affinement Rietveld pour tenir compte de l'orientation préférentielle:

- la fonction Rietveld usuelle [24]:  $P_{hkl} = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_{hkl}^2)$  où  $\alpha_{hkl}$  est l'angle entre le vecteur de diffusion et la normale aux cristallites pour les échantillons en forme de plaquette;  $G_1$  et  $G_2$  sont les paramètres ajustables.

- et la fonction de March:  $P_{hkl} = G_2 + (1 - G_2) \left[ (G_1 \cos \alpha_{hkl})^2 + \frac{\sin^2 \alpha_{hkl}}{G_1} \right]^{-3/2}$

Qui est adaptée à la fois aux formes de plaquettes et d'aiguilles,

$G_1 > 1$  : Forme plate ( $\alpha_{hkl}$  est l'angle entre le vecteur de diffusion et la normale à la cristallite)

$G_1 = 1$  : pas d'orientation préférentielle

$G_1 < 1$  : Forme en aiguille ( $\alpha_{hkl}$  est l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction de l'axe des aiguilles)

(Ces valeurs de  $G_1$  sont celles du cas de la géométrie Debye-Scherrer ; elles seront à inverser dans le cas de la géométrie Bragg-Brentano)

$G_2$  représente la fraction de l'échantillon qui n'est pas texturée (sa valeur est comprise entre 0 et 1).

Il est à noter que l'angle de l'orientation préférentielle n'est pas ajustable, il faut donc essayer différentes orientations préférentielles pour voir laquelle donne les facteurs d'accord les plus faibles. De plus cet angle n'est pas caractéristique d'un matériau et change d'une préparation d'échantillon à l'autre.

L'orientation préférentielle peut poser de vrais problèmes dans l'étape de la résolution structurale. En effet, pour déterminer la position des atomes dans la maille, nous avons besoin des intensités relatives des raies, intensités modifiées par ce phénomène. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour minimiser l'orientation préférentielle dans la préparation de l'échantillon de poudre [25] [26] [27] [28]. C'est d'ailleurs la principale raison qui nous pousse à utiliser les tubes capillaires pour placer nos échantillons plutôt que des plaquettes, car ainsi le phénomène d'orientation préférentielle est nettement moins important [29]. Des capillaires faits en "lithium beryllium borate" (verre de Lindemann), "borosilicate" (verre pyrex) ou silice fondue sont disponibles commercialement avec différents diamètres internes.

#### ***1.4.f- Absorption***

L'absorption a pour principale origine l'ionisation ou effet photoélectrique (Figure 18) [30]. Un photon incident ionisant un atome perd toute son énergie, ces photons ne seront pas présents dans le diagramme de diffraction.

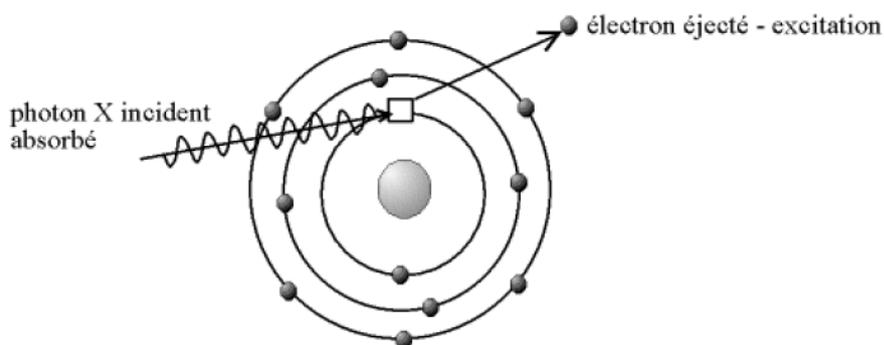


Figure 18 : Illustration du phénomène d'ionisation par effet photoélectrique

Pour une traversée d'échantillon sur une distance  $x$ , la correction mathématique de ce phénomène se fait par la relation suivante:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x}$$

Où I est l'intensité du faisceau transmis

$I_0$  L'intensité arrivant sur l'échantillon

$\mu$  le coefficient d'absorption linéaire

$1/\mu$  détermine la profondeur de pénétration du rayonnement et donc la quantité de matière diffractant.

L'intensité transmise décroît donc du fait de l'absorption (Figure 19) [31]. Le coefficient d'absorption linéaire croît avec le numéro atomique Z. Dans le cas des matériaux organiques, Z est faible [généralement il s'agit d'atomes de carbone (Z=6), d'oxygène (Z=8), d'azote (Z=7) et d'hydrogène (Z=1)] et donc l'absorption n'intervient pas de façon importante dans nos expériences de diffraction X.

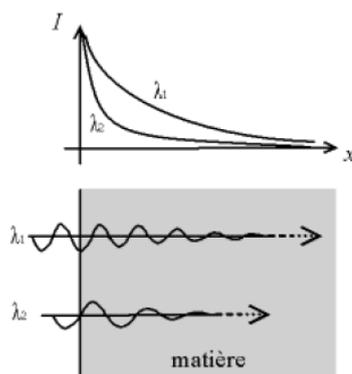


Figure 19 : L'absorption entraîne la décroissance de l'intensité du faisceau

Pour des capillaires cylindriques de rayon R, les intensités seront corrigées de l'absorption en géométrie Debye-Scherrer en appliquant le facteur de transmission suivant:

$$Th = \exp\left[-\left(1.7133 - 0.0368 \times \sin^2 \theta\right) \times \mu R + \left(0.0927 + 0.375 \times \sin^2 \theta\right) \times (\mu R)^2\right]$$

Avec  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire calculé à partir des données des Tables Internationales de Cristallographie.

#### **I.4.g- Extinctions** [32]

Dans certains cas, les phénomènes d'extinctions primaire et secondaire [33] conduisent à une intensité inférieure à celle prévue par la théorie (formule de l'intensité).

Le faisceau incident, lors de la diffraction par l'échantillon subit un déphasage  $d\pi/2$ . Ce faisceau diffracté peut à son tour être déphasé  $d\pi/2$  s'il est diffracté une deuxième fois. Ce faisceau deux fois diffracté sur un même jeu de plans du réseau est de même direction que le faisceau incident mais déphasé  $\pi$  (Figure 20). Ces deux faisceaux entre donc en interférences destructives et cela réduit donc l'intensité du faisceau dans la direction incidente. Cette réduction de l'intensité due à l'extinction primaire survient surtout dans le cas des cristallites de grande taille.

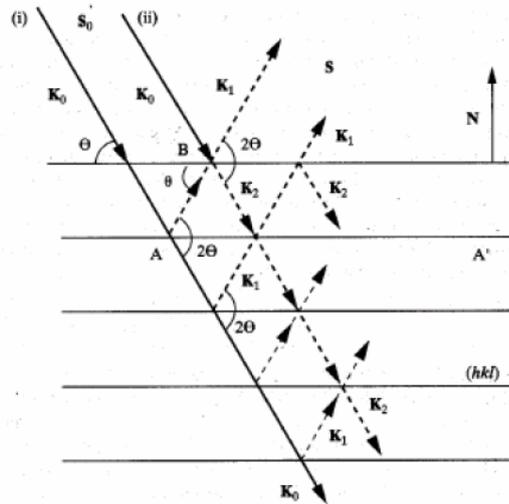


Figure 20 : Illustration du phénomène d'extinction primaire ( $K_0$  entre en interférences destructrice avec  $K_2$ )

Le fait que les faisceaux diffractés peuvent à nouveau participer à la diffraction fait que l'intensité atteignant une cristallite peut dépendre de la quantité de faisceau incident ayant déjà été diffracté par les autres sous grains dans le faisceau direct. Cette extinction secondaire n'est importante que pour les réflexions intenses, pour lesquelles l'énergie incidente diminue rapidement et devient plus faible lorsque les cristaux deviennent moins parfaits. Une poudre composée de fines cristallites permet de minimiser ces effets d'extinction secondaire.

### I.5- LE PROFIL

Le profil des raies est la distribution d'intensité autour de la position de diffraction. Il a différentes origines tant au niveau de l'échantillon, que du diffractomètre. La dépendance angulaire du profil ( $\Omega(2\theta)$ ) résulte donc de la convolution d'effets dus à l'instrumentation ( $g(2\theta)$ ) et au matériau étudié ( $f(2\theta)$ ) [4]:

$$\Omega(2\theta) = g(2\theta) \otimes f(2\theta)$$

Parmi les facteurs pouvant entraîner un élargissement instrumental, on peut notamment citer un mauvais alignement du diffractomètre, la distribution en longueur d'onde du faisceau diffractant, la divergence axiale du faisceau, la transparence de l'échantillon, les fentes de réception,...

L'élargissement des raies dû à l'échantillon provient à la fois de la distribution de taille des cristallites [34] et des distorsions du réseau cristallin. En diffraction X, du fait de la haute résolution, la contribution de l'échantillon à l'élargissement est importante (contrairement aux neutrons où l'élargissement dû à l'échantillon est généralement plus faible que la résolution expérimentale). Si on connaît l'élargissement dû au diffractomètre, alors on peut retrouver lors de l'affinement la contribution de l'échantillon à l'élargissement qui est fonction des effets de taille et de déformation. Il a donc été développé des fonctions de profil tenant compte de la distribution instrumentale afin de mesurer les tailles moyennes des cristallites et la distribution des microdéformations locales. Pour notre part, pour mesurer la résolution expérimentale, nous utiliserons un cristal de NAC que nous considérons comme parfait, nous enregistrons son diagramme dans les mêmes conditions de mesure que l'échantillon et affinons son profil. Les valeurs trouvées des paramètres de profil seront donc attribuées à l'élargissement instrumental: on pourra ainsi remonter à la taille et à la déformation de l'échantillon.

Les effets de taille proviennent du fait que les domaines cohérents de diffraction à l'intérieur des grains ont une dimension finie. Les raies de diffraction ne sont donc plus des pics de Dirac mais présentent une dispersion uniforme d'intensité, dépendant de la taille moyenne des cristallites, autour des positions de diffraction  $2\theta_{hkl}$ . Cette dispersion est donnée par la formule de Scherrer :

$$\Delta 2\theta = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta)} \quad [1]$$

Où T est la dimension moyenne du domaine de diffraction cohérente, K est appelée constante de Scherrer ( $K \approx 1$ ). L'élargissement des raies est donc inversement proportionnel à la taille des cristallites.

Les effets de micros contraintes proviennent des défauts de réseau, de l'inhomogénéité de composition dans les solutions solides et des contraintes extérieures qui produisent des

déformations cristallines non uniformes. Il en résulte des variations de la moyenne des distances réticulaires  $d_{hkl}$

$$\Delta(2\theta) = -2\varepsilon \tan(\theta) \quad [2]$$

Où  $\varepsilon$  est la déformation relative ( $\Delta d/d$ ) de la maille cristalline.

Ces deux phénomènes d'élargissement pourront par la suite être distingués l'un par rapport à l'autre du fait que les effets de taille et de déformation n'ont pas la même dépendance angulaire. Cela permettra de remonter jusqu'à la taille et la déformation moyenne des cristallites. Il existe des modèles qui prennent en compte des effets de taille et de déformation anisotropes : ils seront développés par la suite.

La connaissance du profil des raies dépend des trois facteurs suivants :

- la forme de raie à laquelle on attribue la fonction mathématique la mieux adaptée pour modéliser la répartition d'intensité autour de la position de diffraction. Parmi les fonctions les plus utilisées, on peut citer la fonction Gaussienne, la pseudo-Voigt, la Pearson VII,...
- la largeur de la raie qui peut être soit la largeur intégrée  $b$ , soit la largeur à mi hauteur FWHM.
- l'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.

Ces différentes contributions sont toutes dépendantes de l'angle de la réflexion  $hkl$  et peuvent être ajustées par rapport au diagramme expérimental par l'affinement des paramètres de profil.

#### ***1.5.a- Modélisation de la forme de raies***

Nous allons ici présenter les fonctions de forme de raie les plus utilisées pour affiner un diagramme de poudre [35]. Chacune de ces fonctions comporte un ou plusieurs termes permettant d'ajuster la forme des raies aux pics de diffraction enregistrés. Les programmes informatiques utilisent pour cela des relations de forme de profil en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ .

L'origine de la forme des raies est la convolution de la distribution en longueur d'onde du faisceau primaire, des caractéristiques intrinsèques de l'appareillage, et enfin de la contribution de l'échantillon. En diffraction des rayons X, l'élargissement dû à l'échantillon a

un effet très important sur le diagramme contrairement au cas de la diffraction neutronique où elle est négligeable. Le profil de raie est donc plus difficile à modéliser.

La première des fonctions utilisées pour simuler le profil des raies est la fonction Gaussienne (Figure 21), qui a pour expression

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[ \frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{4 \ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]$$

$H_G$  est la largeur à mi-hauteur de la raie gaussienne,  $\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction de la raie hkl,  $G(2\theta)$  la distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Gaussienne.

La fonction Gaussienne est principalement utilisée pour l'affinement des profils en diffraction neutronique car elle représente bien le profil dû à l'instrumentation dans le cas d'une source continue.

La fonction Lorentzienne  $L$  (Figure 21) peut également être utilisée:

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1}$$

Avec  $H_L$  la largeur à mi-hauteur de la raie Lorentzienne,  $\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction de la raie hkl,  $L(2\theta)$  la distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Lorentzienne.

Mais ces deux fonctions ne sont généralement pas adaptées pour un affinement efficace d'un diagramme de diffraction X [36]. On leur préfère une forme plus générale, la fonction Voigt [37], qui est la convolution d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne:

$$V(2\theta) = G(2\theta) \otimes L(2\theta)$$

Pour réduire le temps de calcul, dû essentiellement à la convolution, on prendra plus volontiers son approximation: la pseudo-Voigt [38], qui est la simple addition entre une contribution Lorentzienne  $L(2\theta)$  et une contribution Gaussienne  $G(2\theta)$ . Une première possibilité est de prendre une pseudo-Voigt sous la forme :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta)$$

$\eta$  représentant donc la proportion de Lorentzienne dans le profil total

On pose généralement :  $\eta = \eta_0 + (2\theta)X$  où  $\eta_0$  et  $X$  seront deux paramètres à affiner.

La valeur de  $\eta$  est donc comprise entre 0 (profil purement Gaussien) et 1 (pour un profil Lorentzien). Cette fonction permet un calcul rapide, par contre, les paramètres  $\eta_0$  et  $X$  n'ont aucun sens physique.

Une autre fonction pseudo-Voigt a été utilisée, nommée fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [39]. Elle n'introduit plus de terme de proportion  $\eta$ , mais assigne la Gaussienne et à la Lorentzienne deux largeurs différentes permettant ainsi de modifier leur présence dans le profil total du pic. Les effets de taille et de déformation [40] sont estimés par des termes jouant sur les largeurs des fonctions Gaussiennes ( $H_G$ ) et Lorentziennes ( $H_L$ ). Une étude détaillée de cette fonction est faite au paragraphe suivant.

Une autre fonction couramment utilisée est la Pearson VII [41] (Figure 21) :

$$PVII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m - 0.5\sqrt{\pi H}}} \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{H^2} \right]^{-m}$$

La variation du paramètre  $m$  en fonction de l'angle de diffraction est donnée par la relation

suivante :  $m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2}$ . Dont les termes affinales seront  $m_0$ ,  $X$  et  $Y$ .

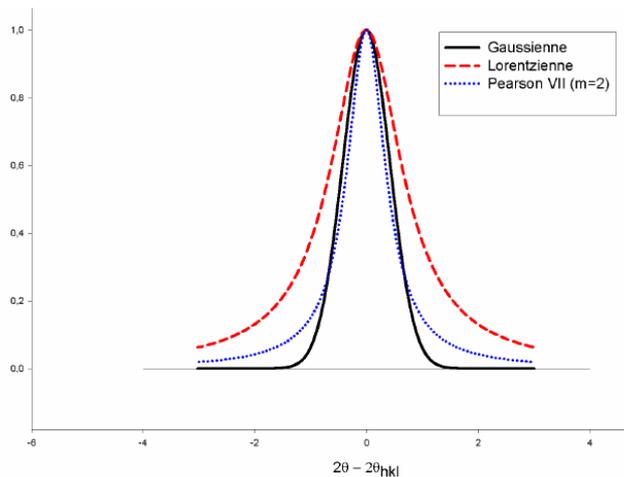


Figure 21 : Comparatif entre les différentes fonctions de profil

Dans nos études, nous avons essentiellement travaillé avec les fonctions pseudo-Voigt et pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings qui se sont avérées être les mieux adaptées à nos diagrammes expérimentaux.

***1.5.b- Largeur d'une réflexion***

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 22):

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

The diagram shows the equation  $\Gamma_i = \frac{1}{I_{\max}}$  where the denominator is represented by a horizontal line. This visualizes the concept of integral width as the area under the peak divided by its maximum intensity.

L'expression la plus commune de la largeur du pic en fonction de l'angle de diffraction est la fonction de Cagliotti [42] :

U, V, W étant des termes ajustables. Cette relation est celle utilisée lors de nos affinements pour toutes les fonctions de profil utilisées (notamment la pseudo-Voigt) excepté la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings ayant une largeur Gaussienne (HG) et une

Lorentzienne (HL) [43] [44]. Dans ce cas, la dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur de ces deux composantes sont respectivement :

$$\Gamma_H^2 = \left[ U_{inst} + U_{st} + (1 - \xi)^2 \Gamma_{st}^2(a_{st}) \right] \tan^2 \theta + V_{inst} \cdot \tan \theta + W_{inst} + \frac{I_{sz}}{\cos^2 \theta}$$

$$\Gamma_L = \left( X_{inst} + X_{sz} + \xi \cdot \Gamma_{st}^2(a_{st}) \right) \tan \theta + \frac{Y_{inst} + Y_{sz} + F_{sz}(S_{sz})}{\cos \theta}$$

Les paramètres  $U_{inst}, V_{inst}, W_{inst}, X_{inst}$ , et  $Y_{inst}$  définissent la résolution expérimentale. Ils sont déterminés à partir d'un diagramme du composé étalon (NAC).  $\xi$  est un paramètre qui permet d'ajuster la distribution des déformations entre le profil Gaussien ( $\xi=0$ ) et un profil Lorentzien ( $\xi=1$ ).

Les paramètres avec comme indice « sz » concernent les effets de taille et ceux avec l'indice « st », les effets de déformation.  $I_{sz}$  Et  $Y_{sz}$  prennent en compte les effets de taille isotropes ;  $F_{sz}(S_{sz})$  est utilisé pour des effets de taille anisotropes et il consiste en un développement en harmoniques sphériques [45] :

$$F_{sz}(S_{sz}) = \frac{180 \lambda S_{sz}(\theta_Q, \varphi_Q)}{\pi}$$

$$\text{Avec : } S_{sz}(\theta_Q, \varphi_Q) = \sum_{l,m} C_{l,m} Y_{l,m}(\theta_Q, \varphi_Q)$$

Où  $\theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques d'un point dans l'espace de la maille,

$Y_{l,m}$  Sont les fonctions harmoniques sphériques [46],

$C_{l,m}$  Les coefficients ajustables attribués à chacune des  $Y_{l,m}$ ,

$S_{sz}$  Représente le diamètre moyen des cristallites dans la direction  $(\theta, \varphi)$ .

La fonction  $F_{sz}(S_{sz})$  doit avoir la symétrie du groupe de Laüe du cristal étudié. En particulier, l'existence d'un centre d'inversion dans le groupe de Laüe fait que les coefficients  $C_{l,m}$  avec  $l$  impair sont nuls. Pour une symétrie monoclinique et en développant l'expression précédente jusqu'à  $l=4$ , il y a 9 coefficients  $C_{l,m}$  non nuls.

$U_{st}$  Et  $X_{st}$  correspondent aux effets de déformation isotrope de la maille cristalline.  $\Gamma_{st}(a_{st})$   
Prend en compte les effets de déformation anisotropes. Il a pour expression :

$$\Gamma_{st}^2(a_{st}) = \langle d(h,k,l) \rangle^4 \sum_{H,K,L} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (\text{avec } H + K + L = 4)$$

$\langle d(h,k,l) \rangle$  étant la distance réticulaire moyenne de la réflexion (h,k,l),

$\Gamma_{st}(a_{st})$  Doit respecter la symétrie du groupe de Laüe du cristal étudié.

Dans le cas où  $\xi = 0$ , la distribution de distances réticulaires,  $P(d_x)$ , autour de la valeur moyenne  $\langle d \rangle$  est donnée par:

$$P(d_x) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(d)} \exp \left[ -\frac{(d_x - \langle d \rangle)^2}{2\sigma^2(d)} \right]$$

Avec  $\sigma(d)$  étant la variance de la microdéformation

$$\sigma(d) = \sigma(h,k,l) = \sqrt{\sum_{H,K,L} S_{HKL} h^H k^K l^L}$$

Le calcul du profil de raie a été fait à l'aide d'une pseudo-Voigt alors que, strictement, il faudrait faire la convolution de la largeur expérimentale avec l'élargissement dû aux effets de taille et de déformation, ce qui donne lieu à une fonction de Voigt. En faisant le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale (FWHM), on définit des coefficients multiplicatifs ( $\beta_H$  et  $\beta_L$ ) qui permettent de passer des largeurs  $H_G$  et  $H_L$  calculés pour une pseudo-Voigt aux largeurs correspondant à une fonction de Voigt [47]. Ce sont alors des coefficients  $C_{l,m}$  et  $S_{HKL}$  qui permettent d'obtenir les largeurs des fonctions de Voigt qui sont à utiliser dans les relations précédentes.

### ***1.5.c-Asymétrie***

L'asymétrie des raies est observée aux faibles angles et elle se manifeste par une montée en intensité du pic de diffraction plus lente du côté des petits angles (Figure 24).

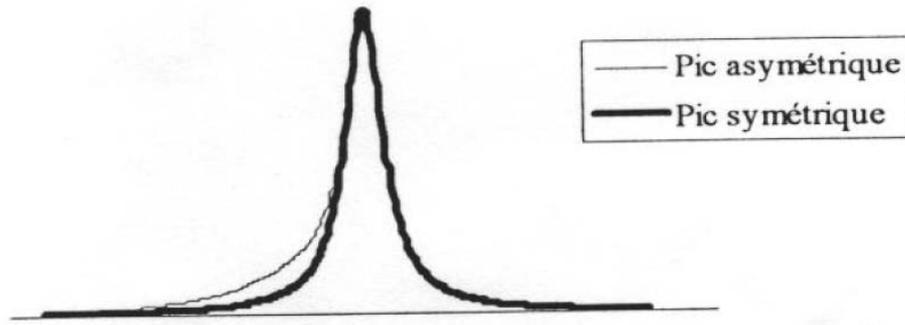


Figure 24 : Illustration du phénomène d'asymétrie aux faibles angles

Son origine est instrumentale, due principalement aux aberrations géométriques, telle la divergence axiale, inhérentes à la focalisation imparfaite des éléments des montages expérimentaux [48].

Les effets d'asymétrie sont pris en compte par une relation semi-empirique [49]:

$$A_{hkl} = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tan(\theta_{hkl})} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tan(2\theta_{hkl})}$$

Où  $z = \frac{2\theta - 2\theta_{hkl} - shift}{FWHM}$ ,  $F_a(z) = 2z \exp(-z^2)$ , et  $F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a(z)$

Le terme « Shift » comprend le zéro et les termes de shift sur les familles de raies hkl. Les paramètres Pi sont ajustables.

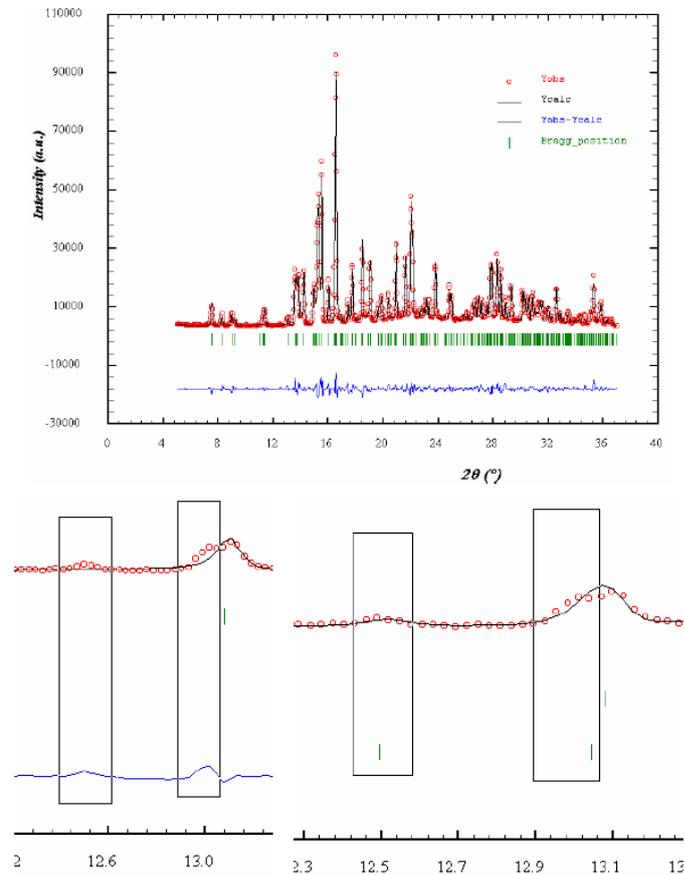
### I.6- LE FOND CONTINU

Le fond continu a des composantes provenant de l'échantillon mais également de l'instrumentation. Les principaux effets responsables de la contribution de l'échantillon au fond continu sont dus à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon telle la diffusion Compton, la fluorescence X ou encore aux particularités structurelles du solide (ordre local).

Le fond continu est très souvent ignoré dans la plupart des analyses de diffraction X, car il ne renferme que très peu d'information. En effet, l'analyse du fond continu dans un diagramme de diffraction X ne peut donner comme information que la qualité de la cristallisation de l'échantillon.

Il est néanmoins indispensable de bien le simuler pour déceler un fond continu non linéaire (présence éventuelle d'amorphe) ou, en regardant la courbe différence entre

diagramme calculé et expérimental, des problèmes dans la cristallisation (présence de raies non indexées). On peut ainsi y voir la présence d'une impureté dans notre échantillon, qui se caractérise par de faibles raies émergent du fond continu (**Figure 25**).



*Figure 25 : Une seule phase cristalline semble être présente mais quand on regarde attentivement on peut y déceler des raies non indexées.*

Un fond continu bombé (Figure 26) est souvent révélateur de la présence dans notre composé d'un matériau amorphe.

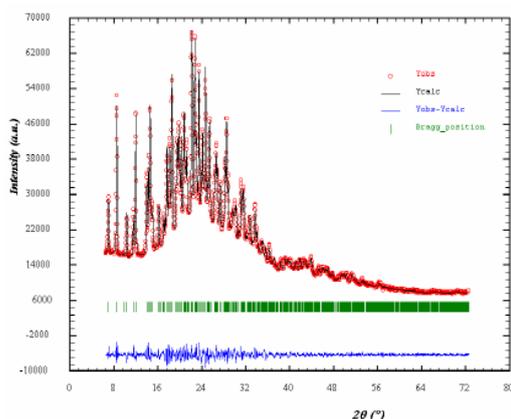


Figure 26a : Diagramme de diffraction avec un fond continu bombé

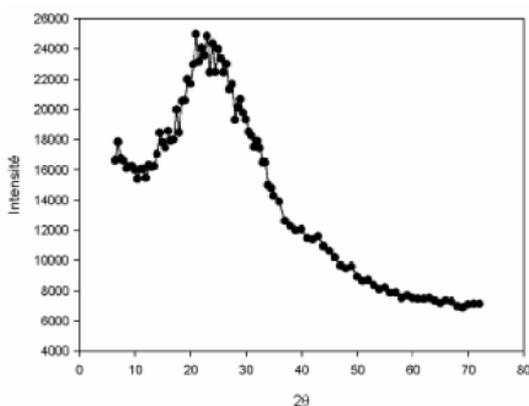


Figure 26b : Fond continu extrait du diagramme 26a

Un traitement mathématique adapté du diagramme peut même nous dire quelle est la proportion de matériau cristallisé par rapport à l'amorphe dans le cas où la structure cristalline est connue.

Généralement, dans nos déterminations de structure sur poudre tout est fait pour le minimiser afin d'avoir des données sur les phases cristallines de meilleure qualité [50]. Tout sera donc fait pour n'avoir dans notre poudre qu'une seule phase cristalline présente et pas ou peu d'amorphe, afin de résoudre le plus facilement possible la structure cristalline du matériau étudié. Cela permet aussi d'améliorer le rapport signal sur bruit car nous avons dès lors 100% de l'échantillon qui diffracte et qui correspond à la phase étudiée (et nous n'avons plus la diffusion due à l'amorphe). Le traitement des phases cristallines présentes est également simplifié car le diagramme est ainsi débarrassé d'impuretés qui peuvent générer des raies pouvant compliquer l'analyse du diagramme de diffraction notamment dans l'étape de la détermination de la maille.

Pour améliorer l'affinement dans les différents programmes utilisés, on pourra affiner le fond continu. Le fond continu peut être généré par  $n$  points répartis sur le domaine  $2\theta$  de l'affinement, et dont l'intensité peut être ajustée au diagramme expérimental. L'intensité du fond continu entre ces points peut être prise linéaire ou utilisant une fonction « *cubic spline* » [51]. Il peut également être modélisé par une fonction analytique polynomiale ou par une fonction « *Debye-like* » [19]. Le programme cherche donc les coefficients ajustables de degrés  $n$  de la fonction polynomiale les mieux adaptés pour simuler le fond continu. Les coefficients des degrés du polynôme sont ajustables.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hanawalt J.D., Rinn H.W. & Frevel L.K. *Indust. Chem. Anal. Ed.*, 10(1938) 457-512
- [2] Klug H.P. & Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>nd</sup> ed (New York: Wiley) (1974)
- [3] Hill R.J. & Howard C.J. *J. Appl. Cryst.*, 20(1987) 467-674
- [4] G.F. Reynolds in *Physics and Chemistry of the organic Solid State*, Vol I, D. Fox et al., Eds., pp 223-286
- [5] Scherrer P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* September ; (1918) 98-100
- [6] Tancret N. (1995) Thèse de Doctorat
- [7] McCusker L. *J. Appl. Cryst.*, 21(1988) 305-310
- [8] Bragg W.L. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 17(1913) 43
- [9] M.J. Buerger, *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, (1963), pp 235-273
- [10] Kahn R., Fourme R., Gadet A., Janin J., Dumas C. & André D. *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 320
- [11] Langford J.I. & Louër D. *Rep. Prog. Phys.*, 59(1996) 131-234
- [12] Hamilton W.C. *Statistics in Physical Science*, Ronald, New York(1964)
- [13] Wilson E.B. Jr. *An Introduction of Scientific Research*, McGraw-Hill, New York(1952)
- [14] Wilson A.J.C. *Nature*, 150 (1942) 152
- [15] Willis B.T.M. & Pryor A.W. *Thermal Vibrations in Crystallography* ; Cambridge University Press, Cambridge(1975)
- [16] Debye P. *Verhand. Deutschen Physik. Gesell.*, 15(1913) 678-689
- [17] Debye P. *Verhand. Deutschen Physik. Gesell.*, 15(1913) 738-752
- [18] Debye P. *Verhand. Deutschen Physik. Gesell.*, 17(1913) 857-875
- [19] Waller I. *Z. Physik*, 17(1923) 398-408
- [20] Waller I. *Annalen der Physik*, 83(1927) 153-183

- [21] Srivastava R.C. & Lingafelter E.C. *Acta Cryst.*, 20(1966) 918
- [22] Werner P. *Acta Chem. Scand.*, 18(1964) 1851
- [23] Lonsdale K. & Milledge J. *Acta Cryst.*, 14 (1961) 69
- [24] Rietveld H.M. *J. Appl. Cryst.*, 2(1969) 65-71
- [25] Calvert L.D., Sirianni A.F., Gainsford G.J. & Hubbard C.R. *Adv. X-ray Anal.*, 26(1983) 105-110
- [26] Smith D.K. & Barrett C.S. *Adv. X-ray Anal.*, 22(1979) 1-12
- [27] Jenkins R., Fawcett T.G., Smith D.K., Visser J.W., Morris M.C. & Frevel L.K. *Powder diffr.*, 1(1986) 51-63
- [28] Bish D.L. & Reynolds R.C. Sample preparation for X-ray diffraction. In *modern powder diffraction*, chap. 4. Washington: Mineralogical Society of America(1989)
- [29] McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B. & Wong-Ng W. *Powder diffr.*, 1(1986) 40-43
- [30] Maslen E.N. *International tables for crystallography (Vol. C)* ; (1995) pp 520-529. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers
- [31] Buerger M.J. *Crystal Structure Analysis*, Wiley, New York ; (1960) pp 204-231
- [32] Sabine T.M. *Austr. J. Phys.*, 38(1985) 507-518
- [33] Darwin C.G. *Phil. Mag.*, 43(1922) 800
- [34] Bertaut E.F. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 228(1949) 187-189 et 492-494
- [35] Young R.A. & Wiles D.B. *J. Appl. Cryst.*, 15(1982) 430-438
- [36] Louër D. & Langford J.I. *J. Appl. Cryst.*, 21(1988) 430-437
- [37] Langford J.I. *J. Appl. Cryst.*, 11 (1978) 10-14
- [38] Wertheim G.K., Butler M.A., West K.W. & Buchanan D.N.E. *Rev. Sci. Instrum.*, 11(1974) 1369-1371
- [39] Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. *J. Appl. Cryst.*, 20(1987) 79-83
- [40] *Microstructure Analysis from Diffraction*, edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge & J. Fiala, International Union of Crystallography, (1999)

- [41] Hall M.M., Veeraraghavan V.G., Rubin H. & Winchell P.G. *J. Appl. Cryst.*, 10(1977) 66-68
- [42] Caglioti G., Paoletti A. & Ricci F.P. *Nucl. Instrum. Methods*, 3(1958) 223-226
- [43] Stephens P.W. *J. Appl. Cryst.*, 32(1999) 281-289
- [44] Popa C. *J. Appl. Cryst.*, 31(1998) 176-180
- [45] Kara M., Kurki-Suonio K. *Acta Cryst.*, 37(1981) 201-210
- [46] Maslen E.N., Fox A.G. & O'Keefe M.A. *International tables for crystallography (Vol.C)* ; (1995) pp 476-511. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers
- [47] De Keijser T.H., Landford J.I., Mittemeijer E.J. & Vogels A.B.P. *J. Appl. Cryst.*, 15(1982) 308-314
- [48] Parrish W. *International tables for crystallography (Vol. C)* ; (1995) pp 42-79. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers
- [49] Berar J.F. & Baldinozzi G. *J. Appl. Cryst.*, 26(1993) 128
- [50] Wilson A.J.C. *Acta Cryst.*, A36 (1980) 929
- [51] Rukiah M. *Thèse de doctorat*(2002)

### II.1 - INTRODUCTION

La résolution d'une structure cristalline doit aboutir à la connaissance complète de l'arrangement des atomes dans l'espace. Pour cela, il faut déterminer les paramètres de maille du cristal, son groupe d'espace (symétries particulières de l'arrangement atomique), et enfin la position des atomes dans la maille cristalline. La résolution d'une structure cristalline *ab initio*, ne nécessite comme information de départ que la connaissance de la formule chimique du composé et une idée de la conformation. Pour la suite du chapitre, nous partirons du principe qu'aucune information structurale n'est disponible sur le composé à étudier pour décrire dans le cas le plus général, la procédure de résolution d'une structure d'un matériau organique.

Une fois le diagramme enregistré et exprimant l'intensité (nombre de coups reçus lors du comptage) en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ , on peut alors commencer sa résolution.

Nous allons, dans ce chapitre, décomposer les différentes étapes de la résolution *ab initio*, permettant chacune d'obtenir une information supplémentaire nécessaire à la résolution complète de la structure. Nous présenterons, tout d'abord, comment déterminer les dimensions de la maille cristalline à partir des positions des raies extraites du diagramme de poudre. Ensuite, nous développerons la méthode d'affinement de Le Bail permettant de vérifier la maille et de trouver les informations disponibles pour l'étape suivante de détermination de structure. Nous examinerons ensuite les principales méthodes de recherche d'un modèle structural de départ les plus rapides (méthodes directes) ou plus performantes

(Méthodes travaillant dans l'espace direct). Enfin, nous décrirons la dernière étape de la résolution de structure cristalline : l'affinement de Rietveld qui permet d'affiner la structure cristalline. Nous résumerons, pour finir, toute l'information disponible dans un diagramme de poudre en plus de la structure cristalline : effets de taille et de déformation sur les cristallites, liaisons hydrogènes, cartes Fourier-différence.

## II.2- LES ÉTAPES DE LA RÉOLUTION STRUCTURALE À PARTIR D'UN DIAGRAMME DE POUDRE

La détermination structurale *ab initio* à partir de diagrammes de poudre est une technique aujourd'hui efficace [1], mais qui reste encore fort délicate à mener à bien. Elle nécessite de nombreuses étapes, chacune apportant une information supplémentaire sur la structure, et chacune ayant son lot de pièges à éviter. Cette détermination peut se résumer en trois étapes (Figure 1) : la recherche de la maille et du groupe d'espace, la recherche d'une structure approchée (modèle structural de départ), et enfin l'affinement de cette structure.

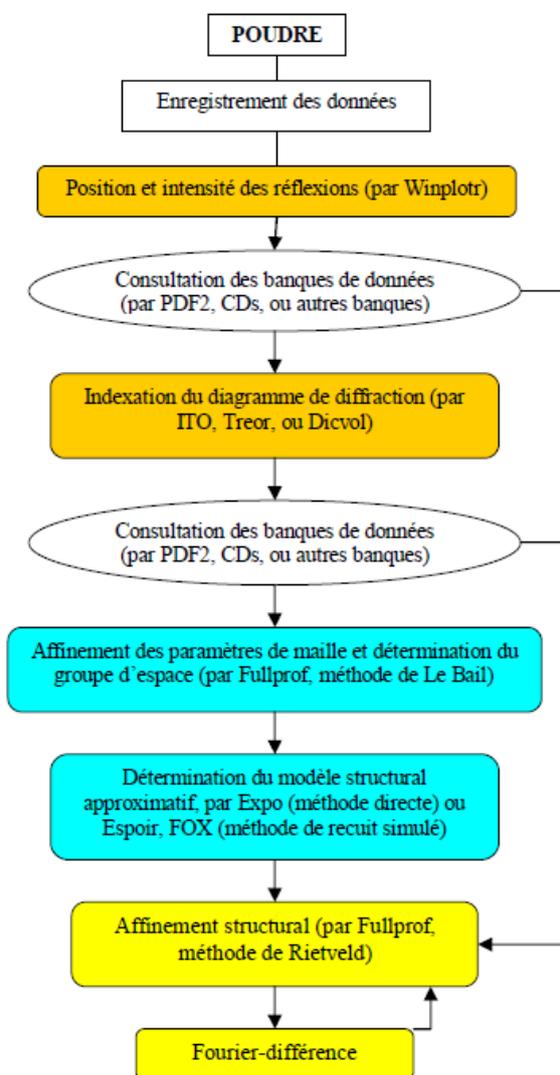


Figure 1a : Algorithme de la résolution structurale *ab initio* pour une poudre

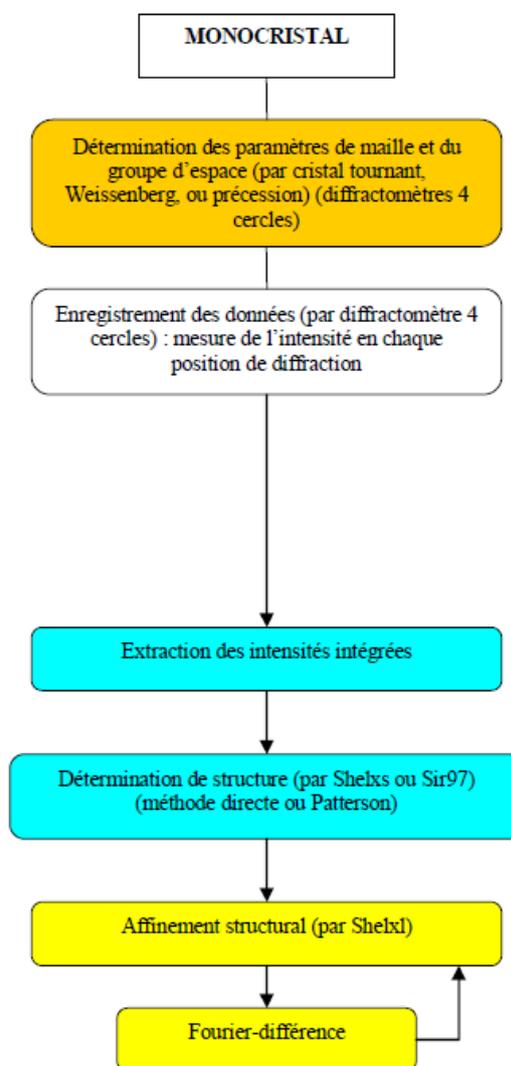


Figure 1b : Algorithme de la résolution structurale *ab initio* d'un monocristal

## II.3 – FACTEUR D'ACCORD

### II.3.a- Facteurs de reliabilité (programmes d'affinement)

Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents facteurs de reliabilité sont disponibles dans les programmes [2.3]. Ils rendent compte de l'accord entre le diagramme de diffraction observé et le diagramme de diffraction calculé. Ces facteurs de reliabilité peuvent être classés en deux catégories :

- Ceux qui font intervenir les intensités de chaque point de mesure (calculés pour chaque type d'affinement)
- Ceux qui font intervenir les intensités intégrées des réflexions de Bragg (calculés uniquement pour les affinements de modèles structuraux).

Les facteurs de reliabilité dépendant de l'intensité en chaque point de mesure sont révélateurs de l'écart entre le diagramme expérimental et calculé, pour tous les points du diagramme affiné. Les deux principaux sont le facteur de profil RP, et le facteur de profil pondéré RWP [4], dont les expressions sont les suivantes :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k^{obs}}$$

$$R_F = \sqrt{\frac{\sum_k w_k (I_k^{obs} - I_k^{calc})^2}{\sum_k w_k I_k^{obs}^2}}$$

La fonction de poids  $w_i$  peut être prise sous différentes formulations tant que les données sont de bonne qualité [5]. Les facteurs de profil  $R_P$  et profil pondéré  $R_{WP}$  peuvent exister sous d'autres formulations mathématiques. Les facteurs d'accord conventionnels ont été introduits par Rietveld [6] dans son programme original. L'intensité observée en chaque point de mesure  $y_{oi}$  est alors corrigée du bruit de fond continu par :  $y_{oi}' = y_{oi} - y_{bi}$  où  $y_{oi}$  est l'intensité brute observée et  $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu évalué graphiquement par interpolation linéaire.

Le facteur d'erreur statistique est :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2}}$$

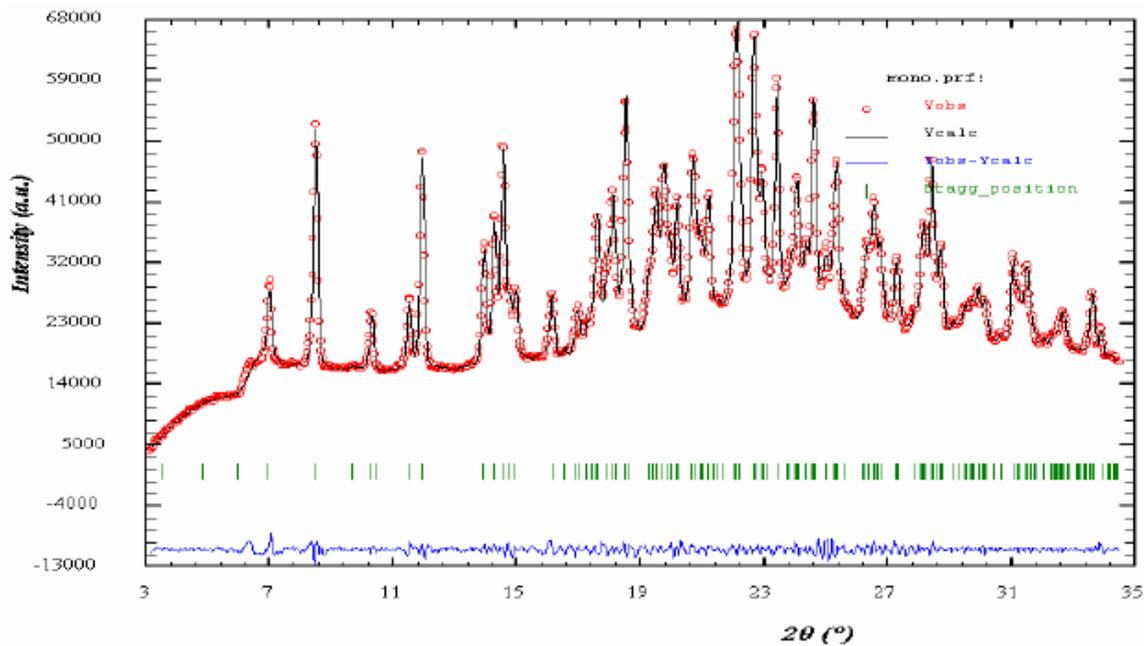
Où  $N-P+C$  est le nombre de degrés de liberté ( $N$  est le nombre de points du diagramme,  $P$  le nombre de paramètres affinés, et  $C$  le nombre de contraintes appliquées sur les paramètres affinés). Cependant l'erreur statistique n'est pas en rapport avec l'erreur sur le modèle structural et des valeurs élevées sont couramment observées.

Le résidu  $\chi^2$  « *goodness of fit* » est donné par :

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \right]^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

$\chi^2$  doit normalement converger vers 1 pour que les résultats de l'affinement soient considérés comme corrects. Mais ces deux derniers facteurs de reliabilité dépendent de la mesure. En effet, pour un temps de comptage élevé (cas du CPS 120), l'intensité en chaque point  $y_i$  est élevé et donc  $R_{exp}$  devient petit (et  $\chi^2$  par contre sera important). Les facteurs d'accord donnés lors des chapitres suivants seront les facteurs de Rietveld conventionnels corrigés du bruit de fond.

Dans certains programmes d'affinement (par exemple FULLPROF), l'ajustement entre le modèle calculé et le diagramme observé est représenté à l'écran par la superposition de deux diagrammes, le diagramme de poudre expérimental et le diagramme calculé, et de la courbe différence de ces deux courbes qui apparaît en dessous (Figure 2).



*Figure 2 : Les points expérimentaux sont en rouge, le profil calculé en noir et la courbe Différence entre les deux est représentée en bleu.*

Les deuxièmes types de facteurs de reliabilité utilisés lors des affinements permettent de rendre compte de la qualité du modèle structural. On ne les rencontrera que dans les dernières étapes de la résolution structurale, c'est-à-dire à partir du moment où l'on introduit les atomes dans la maille. Ces deux facteurs d'accord sont calculés sur les intensités intégrées de chaque réflexion hkl et ont pour expression :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k [I_k^{obs} - I_k^{calc}]}{\sum_k I_k^{obs}}$$

$$R_F = \sqrt{\frac{\sum_k w_k (I_k^{obs} - I_k^{calc})^2}{\sum_k w_k I_k^{obs}^2}}$$

Où  $I_k^{obs}$  et  $I_k^{calc}$  sont respectivement les intensités observées et mesurées de la  $k^{ième}$  réflexion.

Le facteur de Bragg  $R_{Bragg}$  est celui qui se rapproche le plus du R conventionnel de l'affinement des intensités intégrées obtenues par diffraction sur monocristal.

Le facteur d'accord qui sera généralement pris en compte pour évaluer la qualité et l'évolution de l'affinement est  $R_{WP}$ .

### II.3.b- Figures de mérite pour programmes d'indexation de diagrammes

La validité des solutions proposées par les programmes d'indexation de raie (ITO, TREOR, et DICVOL) est évaluée au moyen de critères de qualité appelés figures de mérite. La figure de mérite de De Wolff [7] a pour expression:

$$M_N = \frac{Q_N}{2\overline{\epsilon}N_N}$$

Où  $Q_N$  est la valeur de  $Q$   $\left( Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \right)$  du  $N^{\text{ième}}$  pic observé,  $N_N$  est le nombre de valeurs de  $Q$  calculées jusqu'à  $Q_N$ , et  $\epsilon$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre  $Q$  calculé et  $Q$  observé. Cette figure de mérite est sensible à l'exactitude de l'indexation du diagramme de poudre.

La figure de mérite définie par Smith et al. [8]:

$$F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \cdot \frac{N}{N_{\text{poss}}}$$

est appropriée pour évaluer la qualité des données expérimentales, en considérant l'indexation correcte ( $|\Delta 2\theta|$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre les valeurs observées et calculées de  $2\theta$ ;  $N_{\text{poss}}$  est le nombre de raies possibles jusqu'à la  $N^{\text{ième}}$  observée).

## II.4 – RECHERCHE D'INFORMATIONS SUR LE MATÉRIAU À ÉTUDIER

La première étape de la résolution d'une structure est de rechercher si le matériau est totalement, partiellement ou non connu du point de vue de sa structure cristalline. C'est une étape indispensable pour savoir quelle est l'information structurale disponible sur le matériau étudié et peut donc permettre de passer certaines étapes. Si la structure a déjà été résolue, on peut passer directement à l'étape finale d'affinement. Il se peut également que la maille ait été déterminée, mais pas la structure : on peut passer directement à l'affinement de Le Bail. La position des raies caractéristiques de la substance peut être référencée pour le matériau sans que la moindre information structurale n'ait été trouvée, on n'a alors qu'une information sur

les phases présentes dans l'échantillon. Il faut alors faire la détermination de la structure dans son ensemble.

La détermination de structure *ab initio* par diffraction sur poudre étant une technique délicate, il est indispensable d'avoir un diagramme de diffraction sur poudre expérimental de qualité. Il faut pour cela un temps d'acquisition important, ainsi qu'une bonne résolution instrumentale pour limiter au maximum le chevauchement des raies. Il est également recommandé d'avoir un décalage de l'origine inférieur à  $0.02^\circ$  et encore que ce décalage soit parfaitement connu afin de multiplier les chances d'indexation du diagramme de poudre.

### II.5 – RECHERCHE DES PARAMÈTRES DE MAILLE

La première étape de la résolution est donc la détermination des dimensions de la maille cristalline. Pour déterminer les paramètres de maille, de nombreux programmes sont disponibles. Parmi ces logiciels, nous parlerons de trois d'entre eux parmi les plus utilisés, chacun étant basé sur un algorithme différent. Ils nécessitent d'avoir extrait la position des raies de diffraction. Du nombre de raies utilisées ainsi que de leur précision angulaire peut dépendre la détermination des paramètres de maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .

#### *II.5.a - Affinement de la position des raies : utilisation du logiciel WINPLOTR [9] [10]*

Cette première étape a pour but de donner pour un maximum de réflexions une valeur précise de l'angle de diffraction afin de multiplier les chances d'indexer le diagramme de poudre [11][12].

La fonction "*automatic peak search*" du programme WINPLOTR (ce programme peut être trouvé gratuitement sur internet : [www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)) permet de lister les raies les plus importantes et les mieux définies de façon approximative. Cette fonction utilise la méthode des dérivées, c'est-à-dire basée sur le fait que la dérivée seconde du profil a un minimum pour

La position du pic. Cette méthode est la plus utilisée dans l'analyse des diagrammes de diffraction de poudre et est bien adaptée pour des pics sans recouvrement. Puis la fonction "*profile fitting*" affine le bruit de fond et la position des raies en prenant comme forme de raie la fonction pseudo-Voigt à laquelle le programme donne les valeurs standard (associées au diffractomètre employé) des paramètres de profil  $U, V, W, \eta$ , et  $X$  de la fonction de Caglioti.

Ensuite, on peut ajouter des points de fond continu et les affiner, ajuster la position des pics de diffraction ainsi que les paramètres de profil, afin d'avoir un diagramme calculé proche de

L'expérience. Enfin, si on voit des raies qui n'ont pas été trouvées précédemment par le programme, on peut les ajouter manuellement. On peut également en supprimer si WINPLOTR n'arrive pas à simuler une raie.

Le problème principal pour ce type d'affinement est de décider du nombre de pics à inclure lorsqu'on a affaire à un massif de pics où le recouvrement empêche d'en connaître le nombre. Pour cette raison, on limite généralement la plage angulaire en  $2\theta$  à des valeurs inférieures à  $40^\circ$ , c'est-à-dire un domaine où le recouvrement n'est pas encore trop important. Une fois cet affinement jugé satisfaisant, on a donc une liste d'angles  $2\theta$  représentant précisément la position des raies de diffraction les plus nettes. Néanmoins cette étape ne tient pas compte du décalage du zéro. Il est donc indispensable d'avoir un zéro très faible (inférieur à l'écart entre deux mesures) afin de limiter l'erreur sur la précision des positions des raies ou encore de connaître précisément la position du zéro et de faire la correction sur les valeurs de  $2\theta$  trouvées.

### ***II.5.b - Indexation des diagrammes : logiciels TREOR, DICVOL, ITO***

Une fois la liste des angles des raies de diffraction établie, nous l'introduisons dans les logiciels d'indexation automatique. En effet, la recherche des paramètres de maille à partir des positions des raies de diffraction nécessite l'aide de l'informatique (les recherches manuelles n'étant possibles que pour les mailles à très haute symétrie telles que les mailles cubiques). Les positions des raies de diffraction étant reliées, par la relation de Bragg, aux distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , on peut donc reconstruire le réseau cristallin en associant à chaque angle de diffraction un jeu d'indice  $hkl$ . L'indexation automatique des diagrammes de poudre utilise trois méthodes principales associées aux trois grands classiques des programmes informatiques que sont ITO, TREOR, et DICVOL (logiciels inclus dans le pack WINPLOTR). Nous les présentons ici plus en détail et dans l'ordre chronologique de leur création.

➤ **ITO, méthode déductive**

La méthode déductive est basée sur l'existence de certaines relations spécifiques dans l'espace réciproque qui ont été démontrées par Runge [13], confirmées par Ito [14] puis reformulées par De Wolff [15]. Cette méthode a été transposée sous forme de programme d'indexation automatique des diagrammes de poudre par Visser [16]. Ce programme, assez performant pour les solides de haute symétrie, essaie de trouver une solution en faisant varier les paramètres de maille (opère dans l'espace des paramètres). La méthode déductive est rapide mais peu rigoureuse. Pour notre étude, nous n'avons pas utilisé ce programme car nous travaillons sur des mailles de très faibles symétries (monocliniques et tricliniques) et de plus, avec les progrès réalisés depuis lors en informatique, les méthodes plus lentes à appliquer ne prennent plus que quelques secondes aujourd'hui.

➤ **TREOR, méthode semi-exhaustive**

C'est une méthode d'essai-et-erreur basée sur une permutation des indices de Miller (espace des indices) pour arriver à la solution. Elle est plus lente que la précédente mais plus rigoureuse et s'applique à toutes les symétries. Le principe de cette méthode, dû à P.E. Werner [17] [18], a été également utilisé dans d'autres programmes, notamment KOHL [19] [20].

➤ **DICVOL91, méthode exhaustive**

La méthode exhaustive procède par variation des paramètres directs (espace des paramètres) par dichotomies successives. Elle a été développée par Louër et al. [21] [22] jusqu'à la version récente du programme DICVOL91 [23]. Cette méthode a été reprise pour d'autres logiciels tels TAUP développé par Taupin [24]. Cette approche de l'indexation est beaucoup plus lente que les précédentes mais également plus performante car toutes les possibilités sont recherchées.

Ces programmes peuvent également être complémentaires, car l'algorithme est différent et leurs options, tel  $V_{\max}$  et  $V_{\min}$  pour DICVOL qui permet de limiter la recherche à des mailles dont on connaît approximativement le volume, ou MERIT pour TREOR qui permet de modifier la valeur nécessaire des figures de mérite pour garder la solution apportent chacune certains avantages pratiques pouvant faire la différence quant à l'obtention de la maille réelle.

Ces programmes proposent régulièrement plusieurs solutions de mailles [25](système cristallin et paramètres de mailles différents), et c'est à l'utilisateur de choisir la (les) solution(s) possibles. Pour cela, l'utilisateur basera son jugement sur les valeurs des figures de mérite  $M_N$  et  $F_N$ , mais également sur la liste des raies qui ont été ou non indexées. En effet, malgré le fait d'avoir de bonnes figures de mérite, il est très difficile de décider si la solution obtenue est correcte ou non car il n'y a pas de critère strict sur les figures de mérites pour juger de la validité d'une solution. Mais en général pour  $M_{20} > 10$  on considère la solution comme possible; et si  $M_{20}$  et  $F_{20} > 20$  alors la solution est très probable. Si le volume de la molécule est connu, le rapport volume de la maille sur volume de la molécule doit être un nombre proche d'un entier compatible avec la multiplicité de la maille cristalline. Par exemple dans le cas monoclinique, on a, quel que soit le groupe ponctuel, des opérations de symétrie générant un nombre pair de points équivalents: le nombre de molécules dans une maille monoclinique doit donc être pair. Si la masse volumique est connue, on peut également déduire le nombre  $Z$  de molécules par maille à l'aide de la relation:

$$Z = \frac{\rho V N}{M}$$

Avec  $\rho$  en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $V$  le volume de la maille en  $\text{cm}^3$ ,  $N$  le nombre d'Avogadro, et  $M$  la masse molaire de la molécule en  $\text{g.mol}^{-1}$ . La détermination de  $\rho$  se fait expérimentalement par différentes méthodes, selon la nature du matériau étudié, décrites par Tutton [26], Reilly & Rae [27], et Masson [28].

Les solutions possibles seront alors affinées (détail dans le paragraphe suivant) pour vérifier réellement leur validité. Malgré tout cela, il n'est pas impossible que la maille obtenue ne soit qu'une maille multiple de la maille réelle.

### **II.6- AFFINEMENT DES PARAMÈTRES DE MAILLE: FULLPROF [29] EN « Profile matching »**

Le but de cette étape est de vérifier si la ou les mailles trouvées précédemment sont les bonnes et d'affiner, le cas échéant, les paramètres de maille. Cela permettra aussi d'extraire les informations nécessaires à l'étape suivante de résolution structurale.

La méthode d'affinement que nous avons utilisée est basée sur la méthode de « *profile fitting* » proposée pour la première fois par Pawley [30] pour analyser les données de

diffraction de neutrons sur poudre. Cette méthode qui utilise tout le diagramme de poudre a pour but d'affiner les paramètres de maille sans connaître le modèle structural. Mais Pawley indiquait déjà la possibilité d'extraire les intensités intégrées afin de déterminer la structure.

Les paramètres de maille approximatifs sont nécessaires pour commencer l'affinement. Cela permet d'imposer des contraintes sur les positions des raies de diffraction, positions ajustées lors de l'affinement des paramètres de maille. La précision sur les angles des réflexions pourra aller jusqu'à  $0.0004^\circ$  [31], permettant ainsi de voir si la maille trouvée est correcte. Dans cette méthode, les paramètres de profil et de maille sont affinés par moindres carrés [32]. Les intensités sont calculées pour chaque réflexion hkl indépendamment des autres. La méthode proposée initialement par Pawley a été étendue à la diffraction des rayons X [33], et améliorée par Armel Le Bail [34]. La méthode de Le Bail ne nécessite pas d'introduire les intensités de chaque réflexion dans la procédure d'affinement. Au cycle initial, toutes les réflexions sont affectées de la même valeur d'intensité, puis ces intensités sont ajustées par itération au diagramme expérimental lors des cycles suivants. Cette procédure est plus stable et plus efficace que celle proposée initialement par Pawley, mais elle ne donne pas d'écart type pour les intensités.

L'affinement Le Bail utilise le diagramme de diffraction en entier comme la méthode de Rietveld. La procédure est basée sur l'affinement par moindres carrés des intensités calculées en chaque point de mesure par rapport au diagramme de poudre enregistré. Au point  $x_i$ , l'intensité est calculée par [35] :

$$Y(x_i)_{calc} = B(x_i) + \sum_j I_j P(x_i - T_j)_j$$

où  $B(x_i)$  est l'intensité du fond continu,  $I_j$  est l'intensité intégrée de la  $j^{\text{ième}}$  réflexion,  $T_j$  est la position du maximum du pic,  $P(x_i)_j$  est la fonction de profil utilisée. Dans l'affinement par moindres carrés,  $I_j$  et  $T_j$  sont affinés ensemble avec le fond continu (habituellement inclus dans l'affinement) et les paramètres de profil de  $P(x)_j$ .

En affinant par moindres carrés,  $\Delta$  est minimisé [36]:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N w_i [Y(x_i)_{obs} - Y(x_i)_{calc}]^2$$

où  $N$  est le nombre de points observés,  $w_i$  est le poids du  $i^{\text{ème}}$  point, et  $Y(x_i)_{\text{obs}}$  est l'intensité observée. Le poids statistique  $w_i = \sigma_i^{-2}$  (avec  $\sigma_i^2 = 1/Y(x_i)_{\text{obs}}$ ) est souvent utilisé.

Cette technique permet de résoudre, en partie, le problème du recouvrement des réflexions. Lorsque la séparation entre deux pics est supérieure à la moitié de leur largeur, alors le « *profile fitting* » les déconvolue correctement. Les avantages de cette technique sont multiples :

- les paramètres de maille seront affinés avec une grande précision
- l'analyse est rapide, puissante et simple

Le « *profile fitting* » permet également d'affiner le profil des raies, leur intensité et le fond continu. La précision sur les intensités de chaque réflexion hkl est excellente (jusqu'à 0.2% pour de bonnes données [37]) de part le fait qu'il n'y a pas de modèle structural et le programme donnera à l'intensité la valeur arbitraire permettant la minimisation entre diagrammes expérimental et calculé.

Il convient, pour un affinement, de respecter quelques règles qui peuvent permettre d'éviter quelques pièges. Il est indispensable d'introduire dans le fichier d'entrée :

- les valeurs précises des paramètres de maille trouvés précédemment ;
- de commencer les affinements avec un groupe d'espace n'entraînant aucune extinction systématique pour le système cristallin ;
- des points de fond continu suffisamment nombreux et bien réparti pour bien le représenter (fond continu extrait de l'étape précédente de recherche de la position précise des raies de diffraction ou de la commande « AUTOMATIC BACKGROUND » dans WINPLOTR) ;
- des valeurs « standards » des paramètres de profil dépendant du diffractomètre utilisé pour l'expérience.

Le choix de l'intervalle angulaire pour l'affinement a également son importance : il faut prendre toutes les premières raies jusqu'à ce que les intensités des raies individuelles ne soient plus exploitables, c'est-à-dire dès lors que l'on a un continuum de raies. Les paramètres à affiner doivent être libérés successivement et non tous en même temps, sinon l'affinement

risque fort de diverger ou tout du moins ne pas converger vers la solution optimale. L'ordre des paramètres à relâcher lors de l'affinement n'est pas immuable et peut être bien plus efficace s'il est adapté aux résultats obtenus jusque là (comparaison visuelle du diagramme calculé et expérimental). Si un paramètre a déjà été affiné, il n'est pas impératif qu'il soit dans les premiers à être libéré. Néanmoins ces paramètres ont des importances différentes sur l'affinement. On peut donc préconiser l'ordre suivant, dans FULLPROF (logiciel disponible dans le pack WINPLOTR), pour relâcher les paramètres en considérant que toute information obtenue précédemment a été introduite dans le fichier de départ:

- d'abord, on ajuste au mieux les intensités des réflexions,
- le zéro et les paramètres de maille,
- les points du fond continu, qui doivent être répartis régulièrement sur l'intervalle angulaire utilisé,
- les paramètres de largeur de raie U V W (fonction pseudo-Voigt utilisée),
- les paramètres de forme de raie  $\eta$  et X (fonction pseudo-Voigt),
- enfin les paramètres d'asymétrie.

On peut considérer qu'une étape est achevée lorsque les facteurs de reliabilité convergent et se stabilisent.

Cette étape permet de vérifier si la maille introduite au départ est bien la bonne. En effet, si ce n'est pas le cas, alors il y aura un très mauvais accord entre les diagrammes calculé et expérimental et généralement, on pourra voir des raies observées ne correspondant à aucune raie calculée.

En examinant les intensités des réflexions, on peut en déduire à partir des conditions systématiques d'extinction, les groupes possibles. Cela permet de réduire grandement le nombre de groupes possibles et parmi ceux étant possible, les plus courants seront à essayer en premier [38] (pour les matériaux organiques, cinq groupes d'espace représentent 75% des structures déterminées et seize groupes, 90%...).

Avant de passer à l'étape suivante, nous pouvons examiner certaines banques de données telles que PDF-2 (Powder Diffraction File), ICSD (si le produit est inorganique), ou CDS (si le produit est organique ou organométallique) avec ces nouvelles données que sont les paramètres et le volume de maille. Si ICSD ou CDS ne donnent pas de résultats, la consultation de la banque CRYSTAL DATA du N.I.S.T. s'impose alors.

## II.7- RECHERCHE DU MODÈLE STRUCTURAL

Il est nécessaire de connaître précisément les paramètres de maille, la composition chimique des molécules de la maille (espèces atomiques présentes, leur nombre, et les liaisons entre atomes), et le nombre de molécules dans la maille (détermination de Z).

Les différents logiciels qui seront utilisés nécessitent des informations fiables pour réussir la détermination du modèle structural. Les informations utiles pour l'étape de détermination du modèle structural *ab initio* sont :

- soit les valeurs des intensités pour chaque réflexion hkl [39],
- soit les points de fond continu et les valeurs des paramètres de profil,

Selon les programmes qui seront utilisés en plus des paramètres de maille, du groupe d'espace et de la composition chimique de la maille.

### *II.7.a- Recherche des informations structurales disponibles*

La première chose à faire pour résoudre une structure, est de regarder s'il existe une structure déjà résolue, proche du composé que l'on étudie (composés présentant un polymorphisme ou molécule présente dans un complexe cristallin). Cela peut permettre de simplifier fortement la recherche si on a une conformation de départ de la molécule. En effet, en général, les molécules changent peu de conformation entre deux structures cristallines.

### *II.7.b- Méthodes directes et fonction de Patterson :*

Si aucune structure proche n'est connue, deux méthodes rapides sont possibles et sont les mêmes que celles utilisées en diffraction sur monocristal : les méthodes directes [40][41] et la fonction de Patterson [42][43]. On peut appliquer ces deux méthodes par l'intermédiaire des logiciels SHELX97 [44], SIRPOW [45] [46], ou EXPO [47].

Les méthodes directes sont issues des études sur monocristal et adaptées aux poudres. Elle a été proposée au départ par Hauptman & Karle [48]. Elle essaye de déterminer directement la phase du facteur de structure à partir des intensités. Les méthodes directes se révèlent particulièrement adaptées dans le cas des molécules lorsque les atomes ont un nombre voisin d'électrons. De nombreux logiciels basés sur cette méthode sont disponibles :

Ils sont efficaces et pratiques pour résoudre rapidement le problème de la phase. L'avantage de cette méthode est d'être très rapide et de ne nécessiter que peu d'informations de départ (juste les intensités intégrées  $I_{hkl}$ ). Par contre, dans le cas des poudres, elle est vite limitée au niveau de la taille des molécules : elle ne peut être utilisée que pour les structures cristallines comportant peu d'atomes.

Dans le cas des méthodes directes, il est courant d'obtenir, non pas la structure entière, mais seulement une partie des atomes bien placés. Pour permettre de localiser les atomes manquants ou mal placés, on peut utiliser la synthèse Fourier différence (logiciel SHELXL 97 [49]) qui permet en calculant les déficits en électrons dans la maille, de retrouver la totalité des atomes de la maille cristalline.

La méthode de Patterson est également issue de la résolution de structure sur monocristal. Elle permet de trouver d'abord la position des atomes les plus lourds et par Fourier différence, on peut placer les atomes plus légers (utilisation de la fonction de Patterson [50] [51]). Cependant, cette méthode n'est efficace que pour le cas des structures où il y a un nombre limité d'atomes lourds (beaucoup d'électrons pour ces atomes, donc excessivement visibles en diffraction X) par rapport au reste des atomes. La condition d'utilisation de la méthode de Patterson est définie par un critère comparant le poids des atomes lourds au poids des atomes légers :

$$r = \frac{\sum_{at.Lourds} Z^2}{\sum_{at.Légers} Z^2} ; \text{si } r > 1, \text{ alors la fonction de Patterson peut être utilisée [52] [53] [54].}$$

## II.8- AFFINEMENT STRUCTURAL MÉTHODE DE Rietveld [55] (FULLPROF)

Une fois le modèle structural de départ déterminé, on peut passer à l'ultime étape, qui est l'affinement des différents paramètres par la méthode Rietveld [56] [57]. C'est une technique d'affinement et non de recherche du modèle structural : la structure approximative

du cristal est indispensable pour commencer l'affinement. C'est la méthode la plus performante pour l'analyse des données de diffraction sur poudre quand la structure du composé est approximativement connue. Elle a permis une explosion de l'utilisation de la diffraction sur poudre.

L'affinement de Rietveld est d'une grande précision que ce soit pour les paramètres de la maille ou pour la position des atomes dans cette maille. Cette technique permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans un diagramme de poudre. On pourra ainsi affiner les paramètres de maille, le zéro ; les paramètres donnant les intensités des raies tels que la position des atomes dans la maille, les facteurs d'agitation thermique et d'orientation préférentielle ; les paramètres de profil de la fonction utilisée (paramètres de forme, de largeur), éventuellement l'asymétrie ; et enfin affiner les points du fond continu. L'affinement de tous ces paramètres se fera pour obtenir le meilleur accord entre diagramme calculé et expérimental par la méthode des moindres carrés.

### *II.8.a- Principe de la méthode de Rietveld*

L'intensité en tout point, calculée par la méthode de Rietveld, est comparée à l'intensité observée en ajustant les paramètres de maille et le zéro qui définissent les positions angulaires des raies, les intensités des points de fond continu, et les paramètres de profil comme dans l'affinement Le Bail. Mais ici les intensités des raies ne sont plus arbitraires et sont affinées en ajustant les paramètres d'agitation thermique, d'orientation préférentielle, mais surtout les positions des atomes dans la maille. A partir du modèle structural de départ obtenu avec FOX, la méthode Rietveld donnera la structure précise.

Au départ de l'affinement, il est fortement conseillé de reprendre précisément toutes les informations obtenues jusqu'ici : c'est-à-dire le fond continu, le zéro, les paramètres de maille et de profil obtenus lors de l'affinement Le Bail et la structure déterminée lors de l'étape précédente. Cela permettra de voir très vite s'il y a des problèmes dans l'affinement et à quel type de paramètres ils sont dus. Le domaine angulaire pris pour effectuer l'affinement de Rietveld doit comprendre les premières raies jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment pour avoir une bonne résolution sur le positionnement des atomes.

L'expression de l'intensité calculée  $y_{ci}$  en un angle  $2\theta_i$ , pour une poudre contenant plusieurs phases  $\Phi$  est :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} \cdot L_{P_{\phi k}} \cdot P_{\phi k} \cdot A_{\phi k} \cdot T_{\phi k} \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

Où  $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu en  $2\theta_i$

$S_{\phi}$  est le facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$j_{\phi k}$  est la multiplicité de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$

$L_{P_{\phi k}}$  est le facteur de Lorentz-polarisation de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$

$P_{\phi k}$  est la fonction d'orientation préférentielle des cristallites de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$

$A_{\phi k}$  est la fonction d'asymétrie de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$

$T_{\phi k}$  est le facteur de transmission de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$

$F_{\phi k}$  est le facteur de structure de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$  qui a pour formule :

$$F_k = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot \exp[2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp\left(-\frac{B_j \sin^2 \theta_k}{\lambda^2}\right)$$

Avec  $x_j, y_j, z_j$  les coordonnées réduites de l'atome  $j$ ,  $B_j$  est son facteur d'agitation thermique,  $f_j$  son facteur de diffusion atomique et  $N_j$  son taux d'occupation  $\Omega_{i\phi k}$  décrit la fonction de profil de raie de la  $k^{i\grave{e}me}$  réflexion de la phase  $\Phi$ .

La première sommation s'effectue sur l'ensemble des phases présentes dans l'échantillon et le second est faite sur les réflexions  $k$  de chaque phase ayant une contribution à l'angle  $2\theta_i$ .

Pour l'affinement de nos structures cristallines, nous avons utilisé deux programmes basés sur la méthode de Rietveld : DEBVIN et FULLPROF.

### **II.8.b- FULLPROF en affinement de Rietveld**

FULLPROF travaille avec les coordonnées atomiques réduites, mais on a quand même la possibilité d'imposer des contraintes sur les distances interatomiques et sur les angles de

liaisons de la molécule [58]. L'avantage de FULLPROF est la qualité de l'affinement du profil : on peut prendre plus de points de fond continu et sélectionner des fonctions de profil plus complexes.

L'affinement de Rietveld par FULLPROF permet d'affiner :

1. le facteur d'échelle
  2. les intensités du fond continu
  3. les paramètres de position de raie : le zéro et les paramètres de maille
  4. les facteurs d'intensités que sont l'orientation préférentielle et l'agitation thermique
  5. les paramètres de profil : U, V, W, puis  $\eta$ , X, et enfin l'asymétrie
- On utilise alors la fonction de profil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, on affine :

1. le facteur d'échelle et le fond continu
2. les paramètres de profil  $G_S$  et  $Y_{00}$
3. les paramètres de profil de taille  $Y_{ij}$
4. les paramètres de profil de déformation  $S_{hkl}$
5. le zéro, les paramètres de maille, l'orientation préférentielle, et l'agitation thermique
6. l'asymétrie
7. enfin la structure avec les positions des atomes dans la maille (x, y, z), tout en imposant des contraintes sur les distances et les angles de liaison des molécules

Les progrès de l'affinement structural peuvent être évalués à chaque étape au moyen des facteurs de reliabilité, mais aussi en regardant la figure superposant les diagrammes de poudre expérimental, et calculé, ainsi que la courbe différence entre les deux. Cela peut permettre de voir rapidement les imperfections éventuelles de l'affinement pour pouvoir ensuite essayer de les corriger.

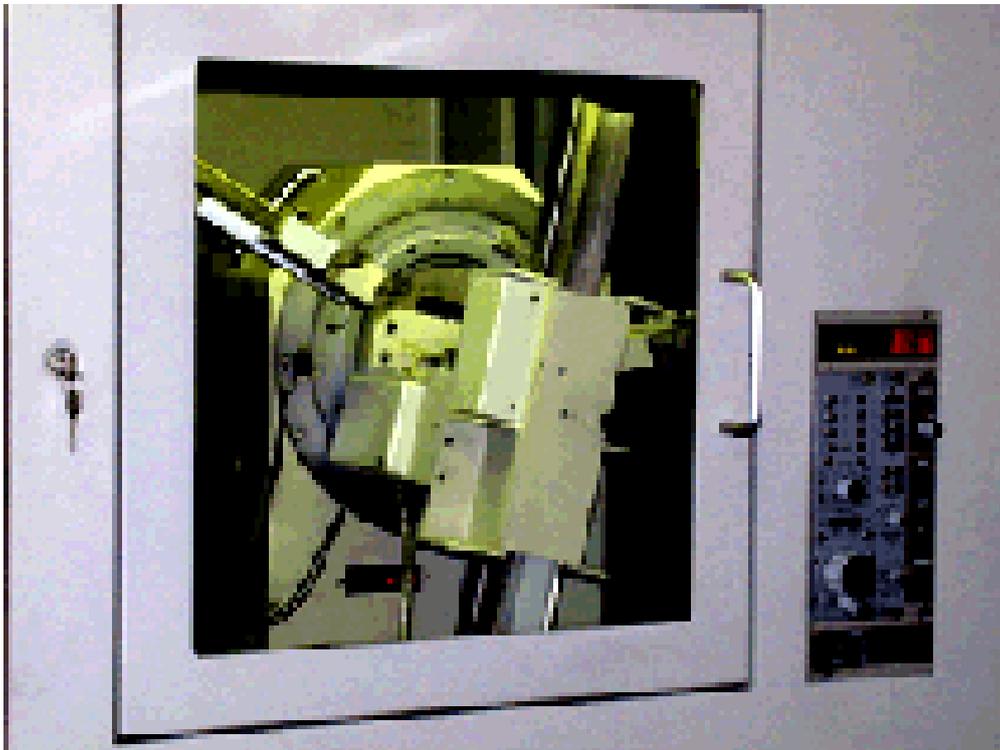
## II.9 - DIFFRACTOMÈTRE D500 SIEMENS À GÉOMÉTRIE BRAGG-BRENTANO

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

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

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

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



*Figure 3: Diffractomètre Siemens D500 Bragg-Brentano*

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Werner P.E. , *Chemica Scripta*, 26A (1986) 57-64
- [2] Young R.A. & Wiles D.B. , *J. Appl. Cryst.*, 15(1982) 430-438
- [3] Hill R.J. & Fisher R.X. , *J. Appl. Cryst.*, 23(1990) 462-468
- [4] Young R.A., Prince E. & Sparks R.A. *J. Appl. Cryst.*, 15(1982)357-359
- [5] Sudaranan K. & Young R.A. *Acta Cryst.*, B25(1969) 1534
- [6] Rietveld H.M. *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71
- [7] De Wolff P.M. *J. Appl. Crystallogr.*, 1(1968) 108-113
- [8] Smith G.S. & Snyder R.L. *J. Appl. Crystallogr.*, 12(1979) 60-65
- [9] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. *Materials science forum*, 378/381, no. 1(2001) 118-123
- [10] Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Fullprof 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Application for Diffraction. *Newsletter n°20(1998)*
- [11] Shirley R. *Accuracy in Powder Diffraction*. Ed. S. Block & C.R. Hubbard, NBS Spec. Pub. No. 567 (Gaithersburg MA: US Dept of Commerce) (1980) pp 361-382
- [12] Louër D. *Accuracy in Powder Diffraction II*. Ed. E. Prince & J.K. Stalick; NIST Spec. Pub. No. 846 (Gaithersburg MA: US Dept of Commerce) (1992) pp 92-104
- [13] Runge C. *Phys. Z.*, 18(1917) 509
- [14] Ito T. *Nature*, 164 (1949) 755
- [15] De Wolff P.M. *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 590
- [16] Visser J.W. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 89
- [17] Werner P.E. *Z. Kristallo.*, 120(1964) 375-387
- [18] Werner P.E., Eriksson L. & Westdahl M. *J. Appl. Crystallogr.*, 18 (1985) 367-370
- [19] Kohlbeck F. & Hörl E.M. *J. Appl. Crystallogr.*, 9(1976) 28
- [20] Kohlbeck F. & Hörl E.M. *J. Appl. Cryst.*, 11(1978) 60-61

- [21] Louër D. & Louër M. J. Appl. Crystallogr., 9(1976) 28
- [22] Louër D. & Vargas R. J. Appl. Crystallogr., 15(1982) 542-545
- [23] Boultif A. & Louër D. J. Appl. Crystallogr., 24(1991) 987
- [24] Taupin D. J. Appl. Cryst., 6(1973) 380-385
- [25] Vand V. & Johnson G.G. Acta Cryst., A24(1968) 543-546
- [26] Tutton A.E. Crystallography and practical crystal measurement. London : Macmillan; Vol. 1 (1922) pp 625- 639.
- [27] Reilly J. & Rae W.N. Physico-chemical methods; New York: van Nostrand. Vol. 1, 5th ed. (1954) pp. 577-608.
- [28] Masson B. Geol. Foeren. Stockholm Foerh., 66(1944) 27-51
- [29] Rodriguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L. Journal of physics. Condensed matter, vol. 3, no. 19(1991) pp 3215
- [30] Pawley G.S. J. Appl. Cryst., 14(1981) 357-361
- [31] Parrish W. & Huang T.C. US Natl Bur. Stand. Spec. Publ. No 457 (1980) pp 95-110
- [32] Hughes E.W. J. Am. Chem. Soc., 63(1941) 1737
- [33] Toraya H. J. Appl. Cryst., 19(1986) 440-447
- [34] Le Bail A., Duray H., & Fourquet J.L. Mat. Res. Bull., 23(1988) 447-452
- [35] Parrish W. (1995) International tables for crystallography; Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. (Vol. C) ; pp 65-68.
- [36] Langford J.I. & Louër D. Rep. Prog. Phys., 59 (1996) 131-234
- [37] Parrish W. & Huang T.C. US Natl Bur. Stand. Spec. Publ. No 457 (1980) pp95-110
- [38] Wilson A.J.C. Acta Cryst., A44 ; 715
- [39] McCusker L. (1988) J. Appl. Cryst., 21(1988) 305-310
- [40] Giacovazzo C. International tables for crystallography (Vol. B) (1995) pp 210-243.

- [41] Nöläng B.I. & Tergenius L.E. Acta Chem. Scand; Dordrecht : Kluwer Academic Publishers A34(1980) 311-312
- [42] Rossmann M.G. & Arnold E. International tables for crystallography; Dordrecht : Kluwer Academic Publishers (Vol. B) (1995) pp 230-263.
- [43] Berg J.E. & Werner P.E. Zeits. Krist., 145(1977) 310-320
- [44] Sheldrick G.M. ShelX97-Programs for crystal structure analysis (release 97-2); Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany. (1998)
- [45] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli M. J. Appl. Cryst., 27 (1994) 435-436
- [46] Cascarano G., Favia L., & Giacovazzo C. (1992) J. Appl. Cryst., 25 ; 310-317
- [47] Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., & Rizzi R. J. Appl. Cryst., 32 (1999) 339-340
- [48] Hauptman H. & Karle J. ACA Monograph No. 3. Dayton, Ohio: Polycrystal Book Service(1953)
- [49] Sheldrick G.M.. ShelX97 – Programs for Crystal Structure Analysis (release 97- 2)., Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany(1998)
- [50] Patterson A.L. Phys. Rev., 45(1934) 763
- [51] Patterson A.L. Phys. Rev., 46(1934) 372-376
- [52] Luzzati V. Acta Cryst., 6(1953) 142-152
- [53] Woolfson M.M. Acta. Cryst., 9(1956) 804-810
- [54] Sim G.A. Aspects of the heavy-atom method. In computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis, edited by R. Pepinsky, J.M. Robertson & J.C. Speakman; Oxford: Pergamon Press(1961). pp. 227-235.
- [55] Prince E. & Boggs P.T. International tables for crystallography (Vol. C) (1995) pp 594- 604. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers
- [56] Rietveld H.M. Acta Cryst., 22(1967) 151-152
- [57] Rietveld H.M. J. Appl. Cryst., 2(1969) 65-71
- [58] Waser J. Acta Cryst., 16(1963) 1091

### III.1 - INTRODUCTION

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

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

### III.2 - LES OXALATES DE PLOMB

#### a- L'oxalate de plomb anhydre $\text{PbC}_2\text{O}_4$

Il peut être obtenu par addition d'oxalate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à une solution de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Le précipité obtenu est alors séché à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Des cristaux de  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  ont été également obtenus [3] par addition simultanée de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et d'oxalate de sodium à 400 ml d'eau sous agitation continue à des températures de  $25$  à  $61^\circ\text{C}$  durant 2 à 24 heures. La structure de  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  a été résolue par Christensen et *al.* [4] à partir des données de la diffraction des rayons X et de celle de la diffraction neutronique. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille :  $a=5,557(1) \text{ \AA}$ ,  $b=6,9772(1) \text{ \AA}$ ,  $c=5,5726(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=109,554(1)^\circ$ ,  $\beta=113,610(1)^\circ$ ,  $\gamma=88,802(1)^\circ$ .

#### b- Les oxalates de plomb hydraté $\text{PbC}_2\text{O}_4, n\text{H}_2\text{O}$

Virovets [5] a étudié la structure de  $\text{PbC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  commercial. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille :  $a=5,557(1) \text{ \AA}$ ,  $b=6,9772(1) \text{ \AA}$  et  $c=5,5726(1) \text{ \AA}$ . Huang Wang [6] a obtenu le composé trihydraté  $\text{PbC}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$  par évaporation lente de la solution obtenue à partir de carbonate de plomb  $\text{PbCO}_3$ , d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  et d'acide oxalique. Ce composé est triclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a=6,008(1) \text{ \AA}$ ,  $b=6,671(1) \text{ \AA}$ ,  $c=8,493(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=74,70(1)^\circ$ ,  $\beta=74,33(1)^\circ$  et  $\gamma=80,98(1)^\circ$ .

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

#### *c.1- Première méthode de préparation*

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

#### *c.2- Deuxième méthode de préparation*

Dans un premier temps,  $5 \cdot 10^{-3}$  mole de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  a été dissout [8] dans une solution contenant 30ml d'eau et 8ml de nitrate de titanyl  $TiO(NO_3)_2$  de concentration 0,12M.

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

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

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

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

Le mélange de 1g de nitrate de zirconium  $Zr (NO_3)_2$  (Alpha 99.9%) et de 0.62g de nitrate de plomb  $Pb (NO_3)_2$  (Prolabo, Rectapur) a été dissout [9] dans 2ml d'acide nitrique de concentration égale à  $3 \text{ mol.l}^{-1}$  à température ambiante. A cette solution portée à 345K, une solution d'acide oxalique de concentration égale à  $0.5 \text{ mol.l}^{-1}$  a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique avec des paramètres de maille suivants :  
 $a = 9.537(1) \text{ \AA}$  ,  $b = 29.622(3) \text{ \AA}$  ,  $c = 8.9398(9) \text{ \AA}$  ,  $\beta = 121.19(4)^\circ$ .

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

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

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

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

### III.3 - LES OXALATES DE LANTHANE

#### a- L'oxalate de lanthane decahydraté $\text{La}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

##### *a.1- Première méthode de préparation*

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

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

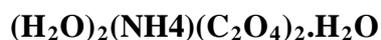
##### *a.2- Deuxième méthode de préparation*

Dans un premier temps, deux solutions aqueuses qui contiennent successivement : 0.1 M de nitrate de lanthane hexahydraté  $\text{La} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros) et 1M d'acide oxalique dihydraté  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck), ont été mises dans deux burettes différentes. Dans chaque étape, un volume de  $0.2\text{cm}^3$  de chaque solution doit être ajouter sous agitation continue jusqu'au volume total de  $40\text{cm}^3$ . Le précipité blanc obtenu [12] a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé est monoclinique de paramètres de maille :  $a= 11.351(7) \text{ \AA}$ ,  $b= 9.589(3) \text{ \AA}$ ,  $c=10.454(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.498(2)^\circ$ .

#### b- L'oxalate mixte de lanthane et de potassium monohydraté $\text{La} (\text{H}_2\text{O})_2\text{K} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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

**c- L'oxalate mixte de lanthane et d'ammonium monohydraté La**



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

**III.4 - LES OXALATES DE ZIRCONIUM**

**a- Les oxalates de zirconium hydraté  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

Rammelsberg [14] a obtenu  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par action de l'acide oxalique dihydraté sur une solution de tétrachlorure de zirconium dans l'acide acétique glacial. Ce composé est soluble dans l'eau et dans le méthanol mais il donne un gel ou un précipité par vieillissement. Les positions des raies de diffraction ont été rapportées par Clearfield [15]. Gable [16] a obtenu le composé anhydre  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  par action de tétrachlorure de zirconium sur une solution d'acide oxalique anhydre dans le méthanol. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'éthanol et l'acide nitrique.

**b- Le dihydrogénotrioxalate de zirconium hydraté  $[\text{H}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$**

Il a été préparé par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique chaude et saturée sur la zircone hydraté  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [17]. Il a pu être obtenu également à l'état cristallisé par action d'acide chlorhydrique à une solution d'oxalate double d'hydrogène et de zirconyle  $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [18].

**c- L'oxalate mixte de strontium et de zirconium undécahydraté  $\text{Sr}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$**

Ce composé [19] a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm. Après, la solution de nitrate de strontium de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de  $\text{Sr}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ont été formés lentement à l'intérieur du gel. Ce composé a une solution quadratique avec des paramètres de maille suivants :  $a = 16.139(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.247(6) \text{ \AA}$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.H.Choy Y.S.Han et S.J.Kim, *J.Mater.Chem.*, 7[9] (1997) 1807.
- [2] K.Rama, A.V.Prasada Rao et S.Komarneni, *Mat.Lett.*, 28 (1996) 463.
- [3] F.Grases et Y.Ruiz et A.Costa-Bauza, *J.Colloid and Interface Science*, 155 (1993) 265.
- [4] A.N.Christensen, D.E.Cox et M.S.Lehmann, *Acta Chem.Scand.*, 43 (1989) 19.
- [5] A.Virovets, D.Y.Naumov, E.V.Bodyrena et N.N.Podbrezskaya, *Acta Cryst.*, C49 (1993) 1882.
- [6] H.Sheng-Hua, W.Ru-Ji et T.C.W.Wak, *J.Cryst.Spectro Res.* 2 [2] (1990) 99.
- [7] H.L.Chois, N.Ishizawa, N.Enomoto et Z-e. Nakagawa, *Powder Diffraction* 11 [1] (1996) 7.
- [8] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, P.Bernard-Rocherullé, D. Louër, *Solid State Science*, 3 (2001) 847-858
- [9] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, M.Louër, and D. Louër, *Chem.Mater.*, 12 (2000) 2324-2333.
- [10] C.Boudaren, M.Louër, J.-P.Auffrédic and D. Louër, *Powder Diffraction* 18[3] (2003) 205-213.
- [11] Wylie, A. W., *J. Chem. Soc.*, (1947) 1687.
- [12] G.Vanhoyland, R.Nouwen, M.K.Van Bael, J.Yperman, J.Mullens, L.C.Van Poucke, *Thermochim. Acta*, 354 (2000) 145-151.
- [13] T. Bataille, M. Louër, J.-P. Auffrédic, and D. Louër, *J. Solid State Chem.*, 150 (2000) 81-95.
- [14] C. Rammelsberg, *Ann Phys.*III, 150 (1873) 211.
- [15] A. Clearfield (JCPDS14-794), *J.Inorg.Nucl.Chem*, 11 (1959) 169.
- [16] H.S.Gable, *J.Am Chem.Soc*, 53 (1931) 1276.
- [17] A. Roseinheim, P. Frank, *Berichte* 40 (1907) 803.
- [18] T. Gangadevi, M.S. Rao et T.R.N Kuttu, *Indian J. Chem.*, 19A (1980) 303.
- [19] B.Chapelet-Arab, G.Nowogrocki, F.Abraham, S.Grandjean, *J.Solid State Chem.*, 177 (2004) 4269-4281.



## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

### IV.1- INTRODUCTION

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

Les phases mixtes étudiées dans les années récentes ont permis de montrer que leur chimie et cristallographie s'inscrivent parfaitement dans les recherches modernes reposant sur la conception de nouveaux matériaux à partir de la chimie douce.

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, l'indexation du diagramme et la résolution structurale *Rietveld* à partir des seules données de diffraction par la poudre d'oxalate mixte de Lanthane et de Potassium  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.2- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

#### IV.2.1- Préparation de $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, 1 mole de nitrate de Lanthane Hexahydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (de Labosi) et 1 mole de nitrate de Potassium  $\text{KNO}_3$  (de Prolabo) ont été dissous dans une solution contenant 10 ml d'eau distillée. Sous agitation et chauffage à  $60^\circ\text{C}$ , une solution d'acide oxalique de concentration  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg- Brentano. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine  $10^\circ$ - $70^\circ$  avec un pas de 0.02 ( $2\theta$ ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure IV-1). Ainsi, ce type d'enregistrement, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de *Rietveld*, nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure [1].

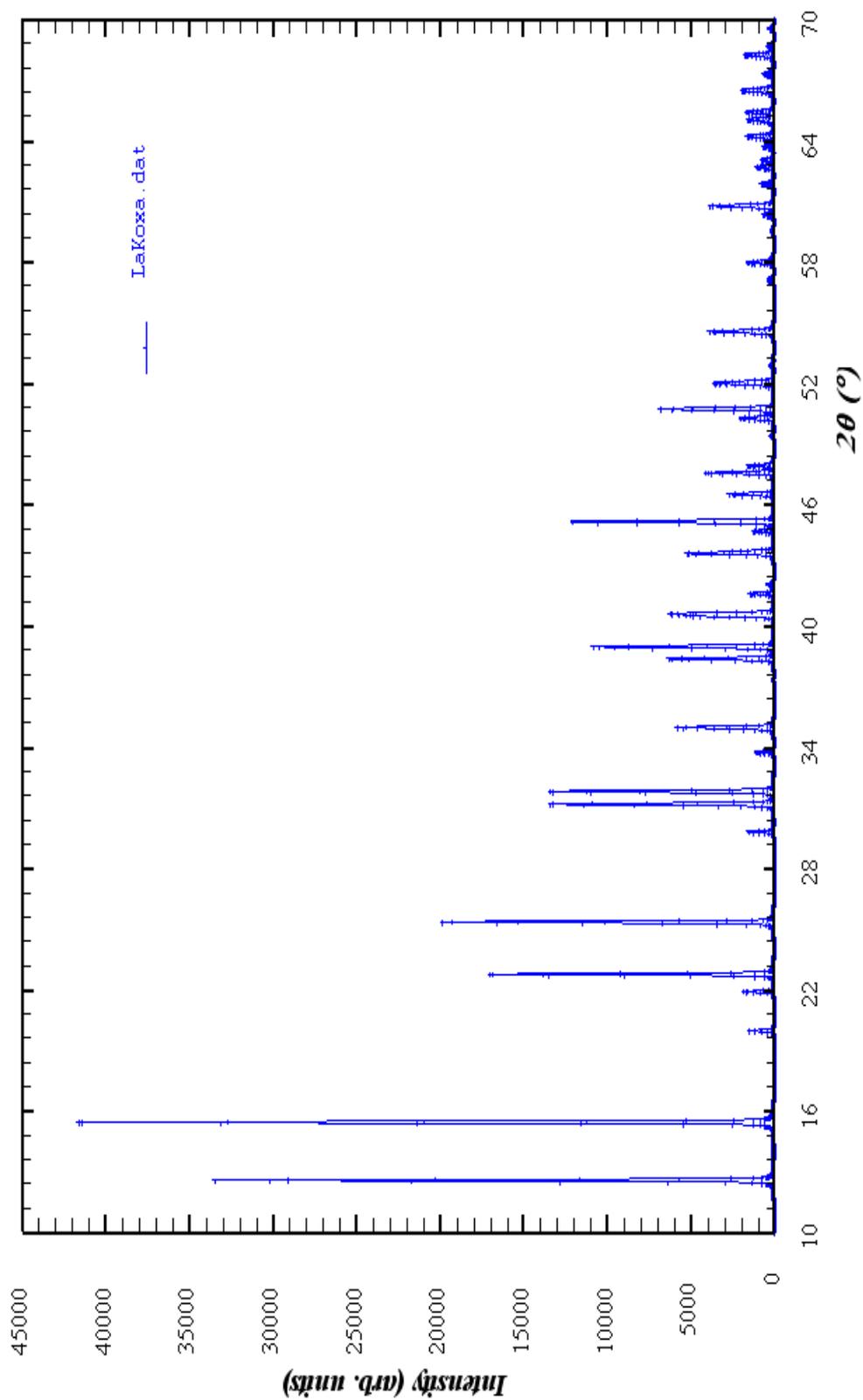


Figure IV-1 : Spectre de diffraction du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.2.2- Détermination des positions des raies

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de *fitting* « Win-fit » du logiciel Winplotr [2]. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est illustré sur la figure IV-2.

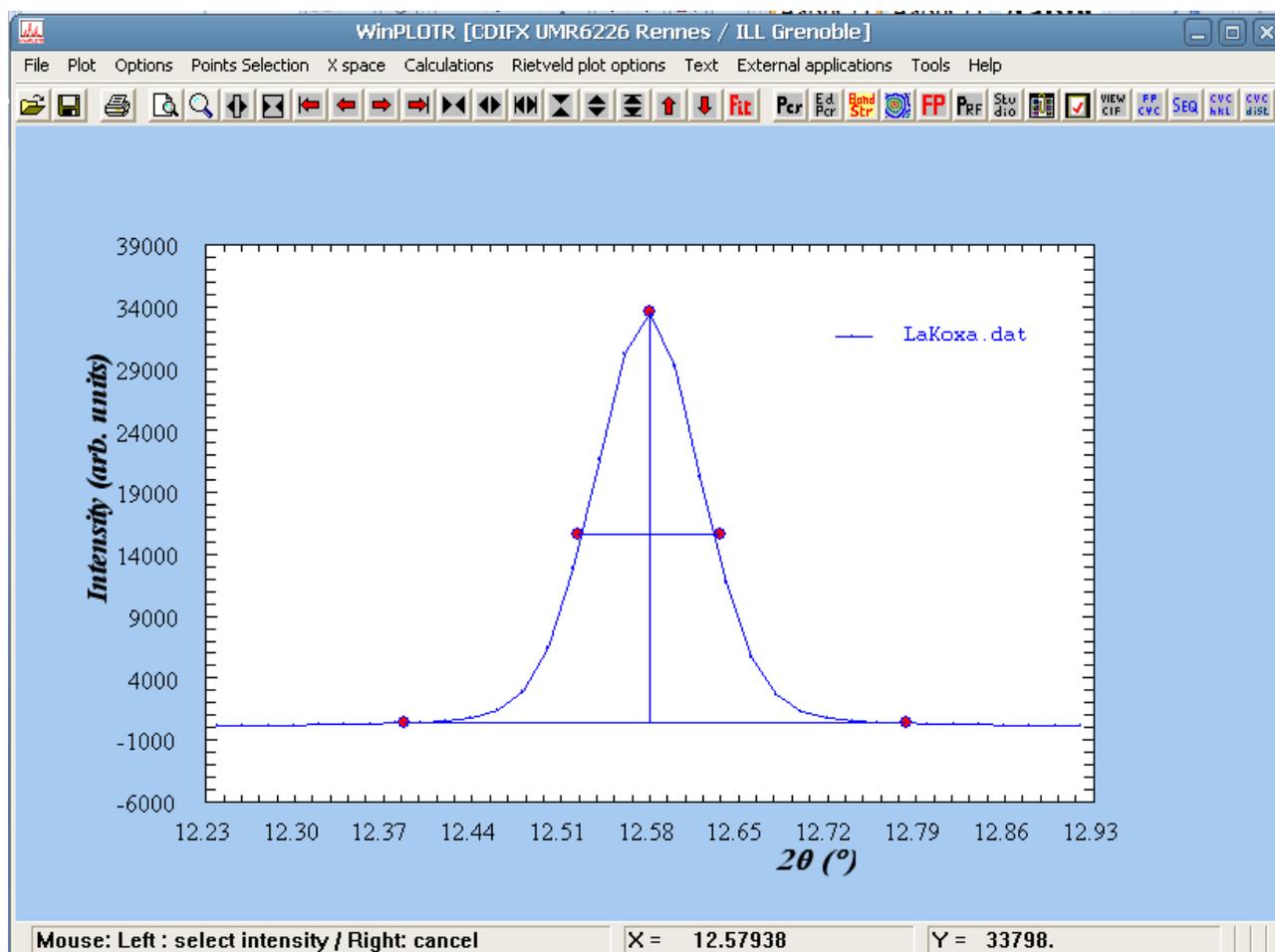
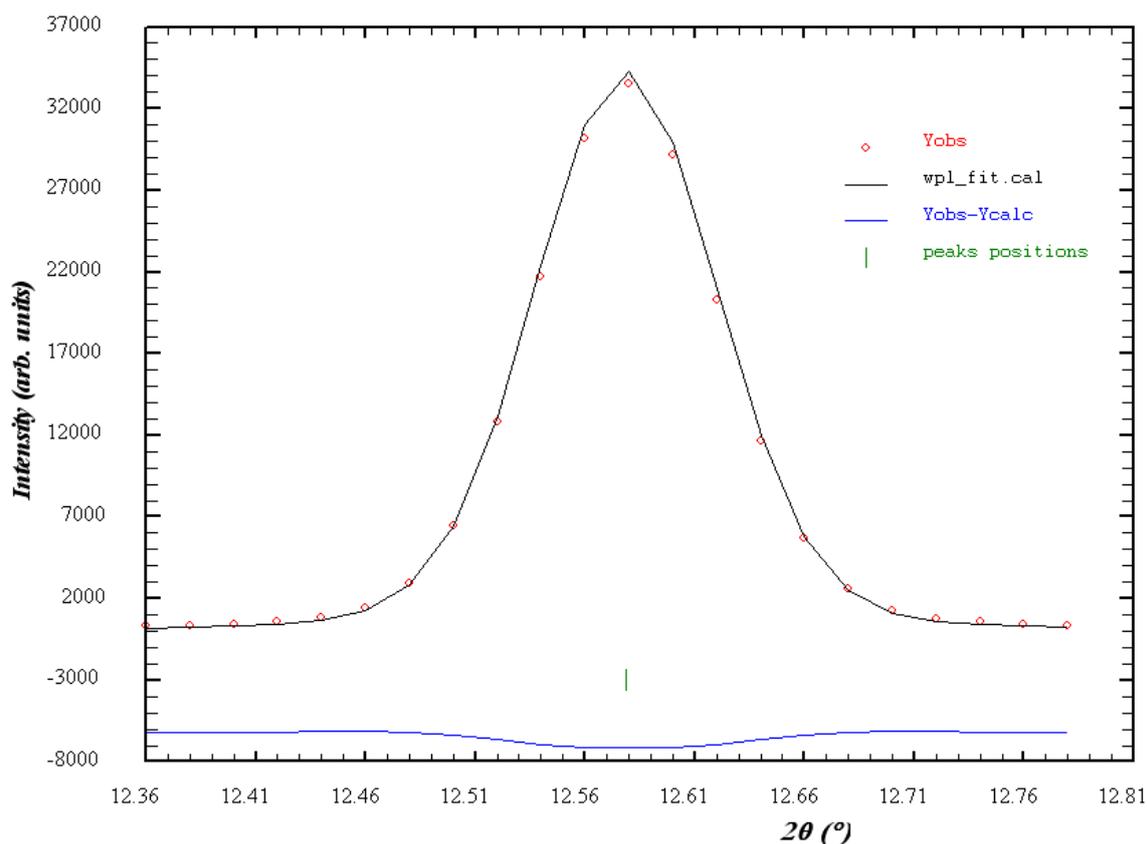


Figure IV-2 : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

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



**Figure IV-3 : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

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

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Tableau IV-1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
12.579	3859.79	3.4	5.5
15.450	4273.00	9.1	13.4
19.971	155.62	4.8	7.2
21.916	186.25	3.3	4.4
22.771	1740.62	5.7	7.7
25.347	2005.91	5.3	7.0
29.811	157.71	1.6	2.4
31.188	1358.92	6.2	7.7
31.811	1365.84	5.1	6.7
33.751	110.28	2.2	3.0
34.975	580.96	7.3	10.3
38.373	637.45	5.1	6.1
38.966	1088.31	1.9	2.7
40.586	621.45	2.6	3.1
41.595	146.52	4.1	5.1
43.589	527.00	3.0	4.1
44.685	128.26	3.4	4.7
45.150	1228.37	3.6	4.5
46.509	276.94	4.0	5.2
47.563	412.68	5.9	7.3
<b>Moyenne Générale de Rp et Rwp</b>		<b>Rp=4.4</b>	<b>Rwp=5.9</b>

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

### IV.2.3- Indexation de diagramme de poudre

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

L'indexation du diagramme de poudre du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [3] a conduit à une solution quadratique de paramètres :  $a = b = 11.4622(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.9034(3) \text{ \AA}$  et  $V = 1169.74 \text{ \AA}^3$ , avec les figures de mérites  $M_{20} = \mathbf{110}$  et  $F_{20} = \mathbf{140}$  ( $\mathbf{0,0019}$  ;  $\mathbf{75}$ ). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS\*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :  $a = b = 11.4622(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.9035(3) \text{ \AA}$  et  $V = 1169.75(5) \text{ \AA}^3$ . Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace qui a été déduit à partir des extinctions systématiques sont :  $M(20) = \mathbf{276}$  et  $F(20) = \mathbf{349.3}$  ( $\mathbf{0.0019}$  ;  $\mathbf{30}$ ). L'extinction systématique des réflexions  $hkl$  avec  $h+k+l = 2n+1$ ,  $hk0$  avec  $h = 2n+1$  et  $00l$  avec  $l = 4n+1$  est compatible avec le groupe d'espace :  $I 4_1/a$ . Le tableau IV-2 rassemble les résultats de l'affinement par NBS\*AIDS83 du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

La solution obtenue a été utilisée pour la recherche d'éventuelles phases isostructurales dans la base de données NIST-CDF, la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est isotype à celle du composé  $\text{YK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [5]. Les données de diffraction par la poudre ont été utilisées pour résoudre *Rietveld* cette structure.

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Tableau IV-2: Indexation du diagramme de diffraction X du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

N	$D_{\text{CAL}}$	$D_{\text{OBS}}$	HKL	$2\theta_{\text{OBS}}$	$2\theta_{\text{CAL}}$	$\Delta 2\theta$
1	7.0314	7.0314	1 0 1	12.579	12.579	0.000
2	5.7311	5.7306	2 0 0	15.450	15.449	-0.001
3	4.4424	4.4424	2 1 1	19.971	19.971	0.000
4	4.0525	4.0523	2 2 0	21.916	21.915	-0.001
5	3.9019	3.9020	1 1 2	22.771	22.772	0.001
6	3.5111	3.5110	3 0 1	25.347	25.346	-0.001
7	2.9939	2.9946	3 2 1	29.811	29.818	0.007
8	2.8655	2.8655	4 0 0	31.188	31.187	-0.001
9	2.8108	2.8108	3 1 2	31.811	31.811	0.000
10	2.6536	2.6535	4 1 1	33.751	33.750	-0.001
11	2.5630	2.5634	4 2 0	34.975	34.981	0.006
12	2.3438	2.3439	3 0 3	38.373	38.374	0.001
13	2.3096	2.3096	3 3 2	38.966	38.965	-0.001
14	2.2212	2.2210	4 2 2	40.586	40.583	-0.003
15	2.1694	2.1695	3 2 3	41.595	41.596	0.001
16	2.0749	2.0747	2 0 4	43.589	43.586	-0.003
17	2.0262	2.0263	4 4 0	44.685	44.687	0.002
18	2.0066	2.0066	5 1 2	45.150	45.149	-0.001
19	1.9509	1.9510	2 2 4	46.509	46.511	0.002
20	1.9104	1.9102	6 0 0	47.563	47.560	-0.003
<b>M (20)</b>				<b>276</b>		
<b>F (20)</b>				<b>349.3</b>		

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

### *IV.2.4-Détermination et affinement de la structure de $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

#### *IV.2.4.a-Résolution structurale*

La structure a été résolue *Rietveld* à partir des données du diagramme de poudre. Les positions atomiques des deux atomes La, K et les atomes de carbone et d'oxygène ont été déterminées à partir du modèle structural.

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

L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé, à l'aide du programme FULLPROF [6] et la représentation graphique a été effectuée à l'aide du logiciel DIAMOND [7]. Une fois que les paramètres de profil de raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux.

L'affinement de la structure  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été effectué à l'aide du programme FULLPROF [6] sur le domaine angulaire  $10-70^\circ$  ( $2\theta$ ). Les profils des raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-voigt.

Les coefficients U, V et W ont été initialement calculés à partir des valeurs de FWHM définies pour quelques raies de diagramme de poudre. Le fond continu a été évalué dans un premier temps point par point, puis affiné par un polynôme de cinq degré. L'affinement final de la structure a porté sur les paramètres suivants : un facteur d'échelle, 12 positions atomiques, 6 paramètres de déplacement atomique isotropes, l'origine angulaire du diagramme, 3 paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti, 2 variables décrivant la dépendance angulaire du facteur de forme  $\eta$  pour la fonction pseudo-voigt, 2 paramètres de maille et un paramètre d'orientation préférentielle. L'affinement des 28 paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité de profil  $R_p = 8.7\%$ ,  $R_{wp} = 13.7\%$  et de structure  $R_B = 7.16\%$  et  $R_F = 5.08\%$ .

Le diagramme représenté sur la figure IV-4, montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé. Les détails de l'affinement de Rietveld sont donnés dans le tableau IV-3.

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

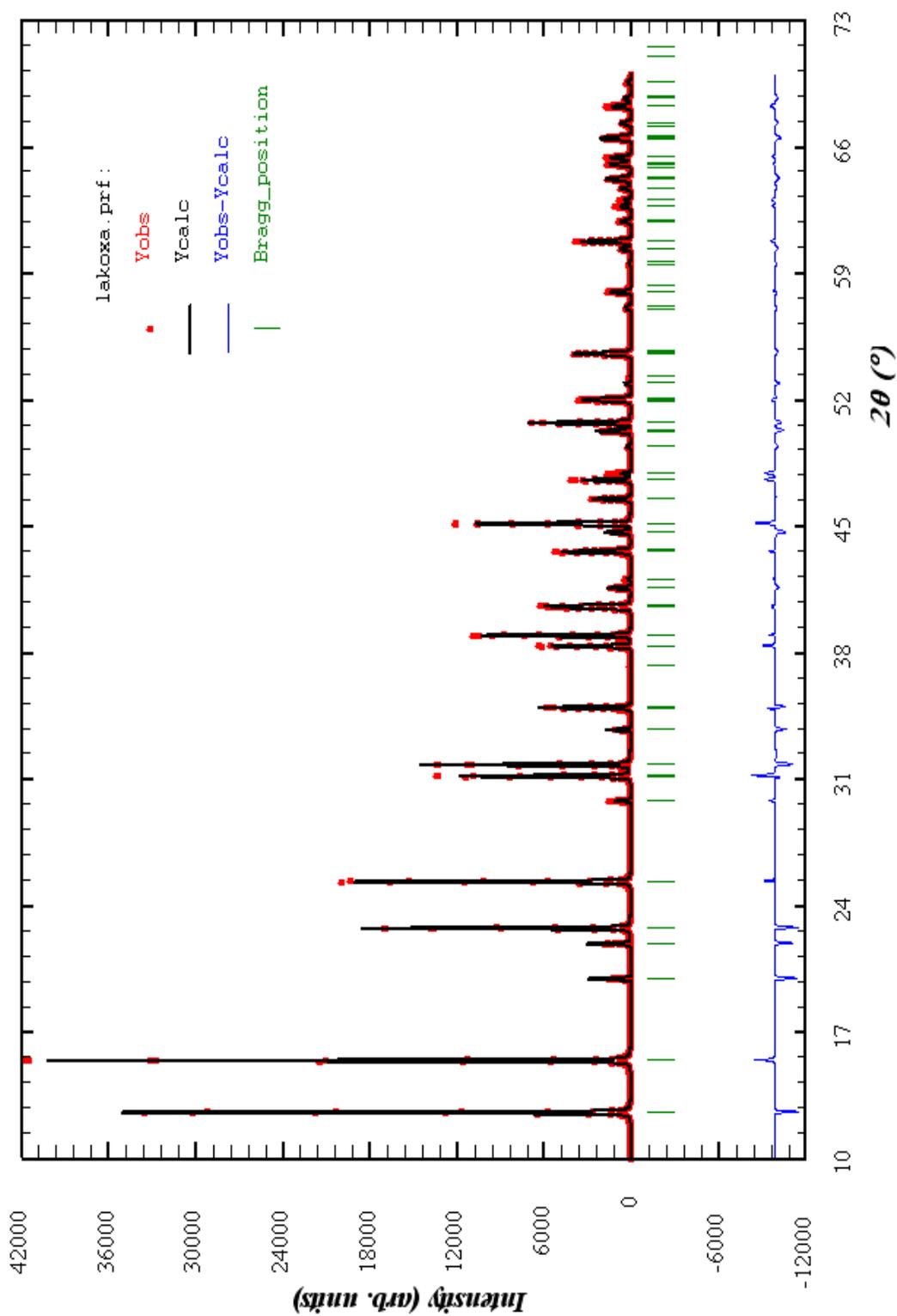


figure IV-4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Tableau IV-3 : Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par la méthode de Rietveld.*

Formule chimique	$\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin et groupe spatial	Quadratique, $I 4_1/a$
a (Å)	11.4622 (2)
b (Å)	11.4622 (2)
c (Å)	8.9035(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1169.75(5)
Z	4
M <sub>20</sub>	276
F <sub>20</sub>	349.3
Radiation (Å)	1.5405981
Domaine angulaire 2θ (°)	10 – 70
Pas (°2θ)	0.02
Nombre de réflexions	415
Nombre de paramètres structuraux	19
Nombre de paramètres de profil	9
Nombres d'atomes par unité asymétrique	6
R <sub>F</sub> %	5.08
R <sub>B</sub> %	7.16
R <sub>p</sub> %	8.7
R <sub>wp</sub> %	13.7
R <sub>exp</sub> %	4.29

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope sont indiqués dans le tableau IV-4. Le tableau IV-5 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison déterminées par le programme Bondstr.

*Tableau IV-4 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

ATOMES	x	y	Z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )
La	0.0000	0.25000	0.62500	1.29 (8)
K	0.0000	0.25000	0.12500	2.5 (3)
O1	0.2018(4)	0.2569(9)	0.5650(6)	1.8 (3)
O2	0.1194(4)	0.2499(1)	0.8455(6)	1.0 (4)
C	0.2725(5)	0.2465(1)	0.6688(6)	1.1 (3)
Ow	0.3029(6)	0.3882(6)	0.3442(9)	4.1 (4)

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Tableau IV-5 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)*

Groupement Oxalate			
$\text{C}-\text{C}^{\text{vi}}$	1.54 (9)	$\text{C}-\text{C}-\text{O}_1, \text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_1^{\text{ii}}, \text{O}_1^{\text{iii}}$	115.7(7)
$\text{C}-\text{O}_1, \text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_1^{\text{ii}}, \text{O}_1^{\text{iii}}$	1.26		
(8)		$\text{C}-\text{C}-\text{O}_2, \text{O}_2^{\text{i}}, \text{O}_2^{\text{ii}}, \text{O}_2^{\text{iii}}, \text{O}_2^{\text{iv}}, \text{O}_2^{\text{v}}$	118.1(7)
$\text{C}-\text{O}_2, \text{O}_2^{\text{i}}, \text{O}_2^{\text{ii}}, \text{O}_2^{\text{iii}}, \text{O}_2^{\text{iv}}, \text{O}_2^{\text{v}}$	1.24		
(8)		$\text{O}_1-\text{C}-\text{O}_2$	126.0(5)
Coordination du Lanthane			
		$\text{O}_1-\text{La}-\text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_1-\text{La}-\text{O}_1^{\text{ii}}$	92.9 (5)
$\text{La}-\text{O}_1, \text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_1^{\text{ii}}, \text{O}_1^{\text{iii}}$	2.40 (5)	$\text{O}_1-\text{La}-\text{O}_2$	68.1 (4)
$\text{La}-\text{O}_2, \text{O}_2^{\text{i}}, \text{O}_2^{\text{ii}}, \text{O}_2^{\text{iii}}$	2.41 (5)	$\text{O}_1-\text{La}-\text{O}_2^{\text{i}}$	78.2 (5)
		$\text{O}_1-\text{La}-\text{O}_2^{\text{ii}}$	80.5 (5)
		$\text{O}_2-\text{La}-\text{O}_2^{\text{iii}}$	69.8 (2)
Coordination du Potassium			
		$\text{O}_2^{\text{i}}-\text{K}-\text{O}_2^{\text{ii}}$	57.6 (2)
$\text{K}-\text{O}_2^{\text{i}}, \text{O}_2^{\text{ii}}, \text{O}_2^{\text{iv}}, \text{O}_2^{\text{v}}$		$\text{O}_2^{\text{i}}-\text{K}-\text{Ow}^{\text{vii}}$	72.2 (3)
2.84 (5)		$\text{O}_2^{\text{i}}-\text{K}-\text{Ow}^{\text{ix}}$	68.8 (4)
$\text{K}-\text{Ow}^{\text{vi}}, \text{Ow}^{\text{vii}}, \text{Ow}^{\text{viii}}, \text{Ow}^{\text{ix}}$	2.77 (7)	$\text{Ow}^{\text{vi}}-\text{K}-\text{Ow}^{\text{vii}}, \text{Ow}^{\text{vi}}-\text{K}-\text{Ow}^{\text{viii}}$	90.6 (4)

Codes de Symétrie : (i)  $\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{5}{4}-z$ ; (ii)  $-\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{5}{4}-z$ ; (iii)  $-x, \frac{1}{2}-y, z$ ; (iv)  $x, y, -1+z$ ; (v)  $-x, \frac{1}{2}-y, -1+z$ ; (vi)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$ ; (vii)  $-\frac{1}{4}+y, \frac{3}{4}-x, -\frac{1}{4}+z$ ; (viii)  $\frac{1}{4}-y, -\frac{1}{4}+x, -\frac{1}{4}+z$ ; (ix)  $-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$ .

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.2.5- Description de la structure

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

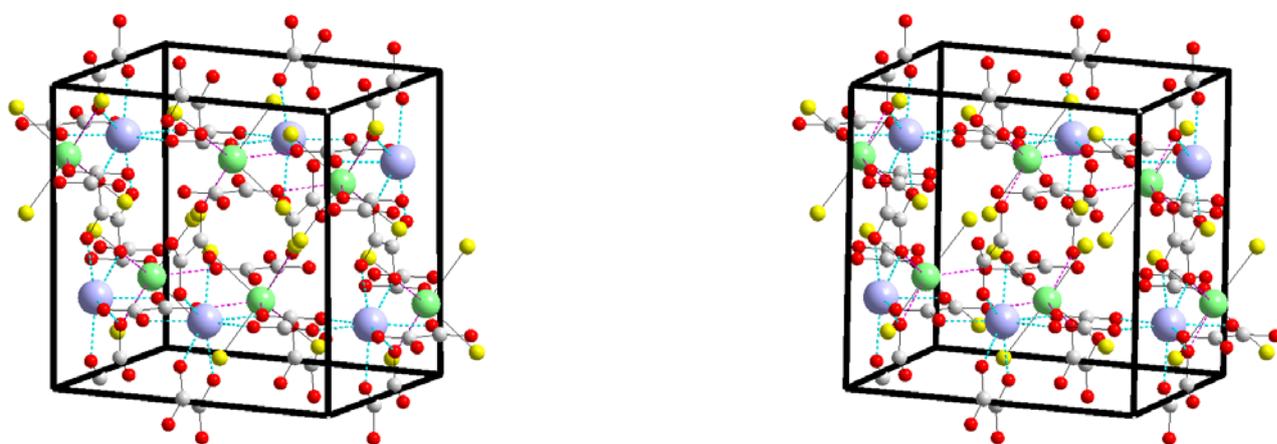


Figure IV-5 : Vue stéréographique de la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

#### IV.2.5.a-Environnement des atomes de Lanthane

La coordinence du Lanthane est égale à huit. Cet atome est entouré par huit atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements oxalate bidentates ( $\text{O}_1, \text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_1^{\text{ii}}, \text{O}_1^{\text{iii}}, \text{O}_2, \text{O}_2^{\text{i}}, \text{O}_2^{\text{ii}}, \text{O}_2^{\text{iii}}$ ) (figure IV-7) formant ainsi un polyèdre représenté sur la figure IV-6.

Les distances La-O varient entre 2.40 (5) Å et 2.41 (5) Å, la distance moyenne étant égale à 2.405 Å.

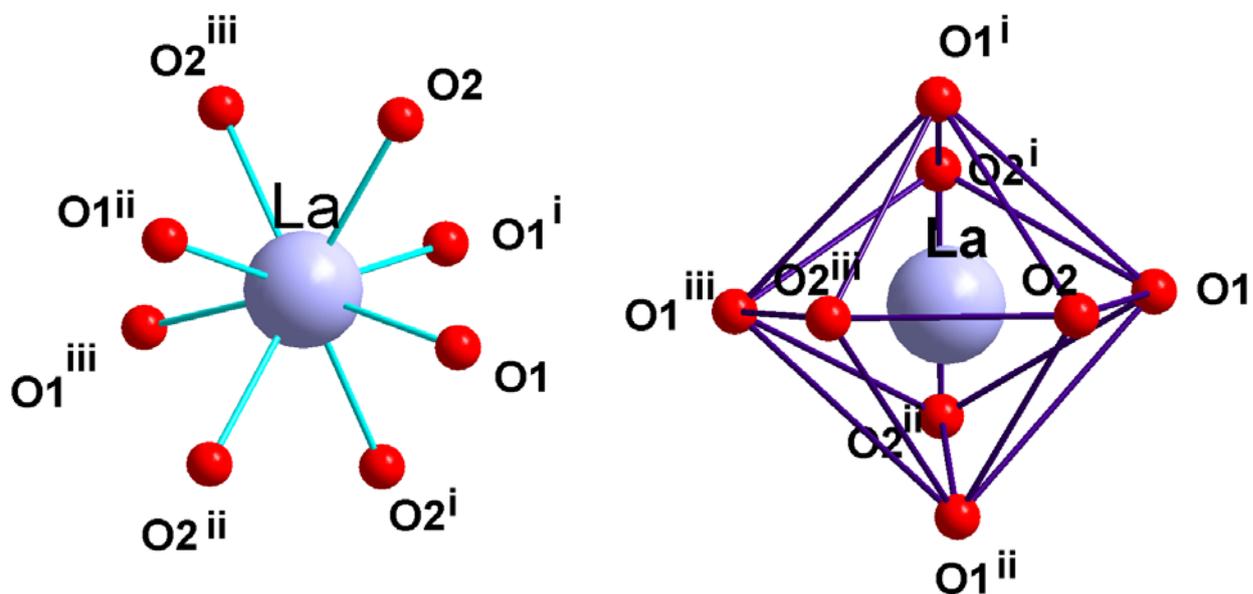
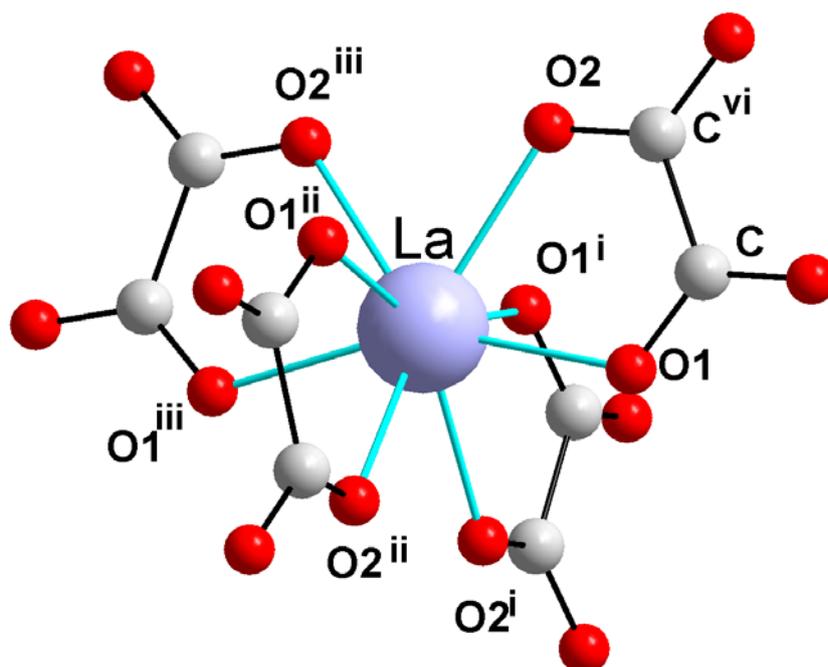


Figure IV-6 : Environnement de l'atome de Lanthane dans la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

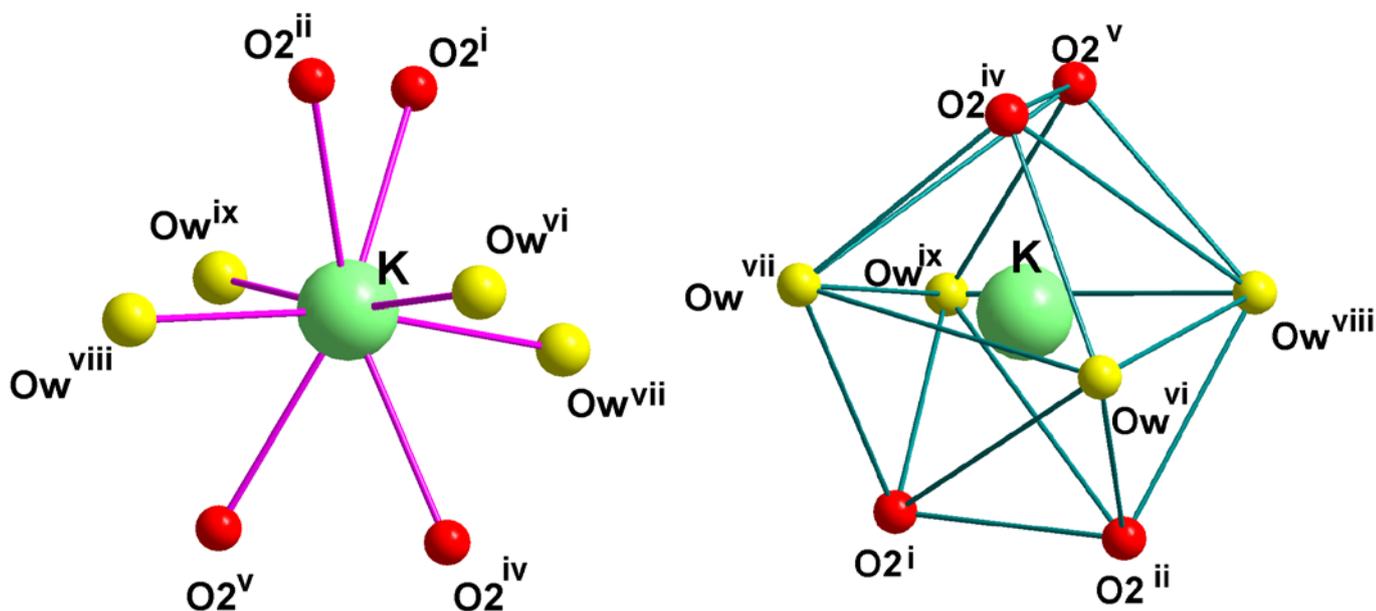


## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

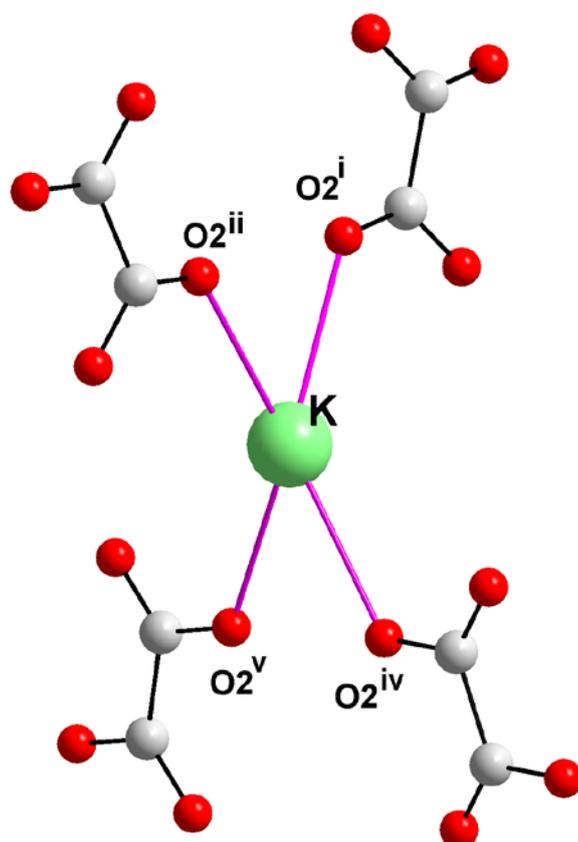
*Figure IV-7 : Environnement de l'atome de Lanthane par quatre groupements oxalate dans la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

### *IV.2.5.b-Environnement des atomes de Potassium*

La coordinence du Potassium est égale à huit. Cet atome est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements oxalate monodentates ( $\text{O}_2^{\text{i}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{ii}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{iv}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{v}}$ ) (figure IV-9) et quatre atomes d'oxygène de molécule d'eau ( $\text{Ow}^{\text{vi}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{vii}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{viii}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{ix}}$ ) (figure IV-8). Les distances K-O varient entre 2.77 (7) Å et 2.84 (5) Å, la distance moyenne étant égale à 2.81Å.



*Figure IV-8 : Environnement de l'atome de Potassium dans la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*



*Figure IV-9 : Environnement de l'atome de Potassium par quatre groupements oxalate dans la structure de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

#### *IV.2.5.c- Le groupement oxalate*

Le groupement oxalate agit comme ligand bidentate pour l'atome de Lanthane et comme ligand monodentate pour l'atome de Potassium (figure IV-7 et IV-9). La distance moyenne qui lie l'atome de carbone à l'atome d'oxygène C- O est de 1.25 Å et la distance moyenne C-C est de 1.54 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [8].

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

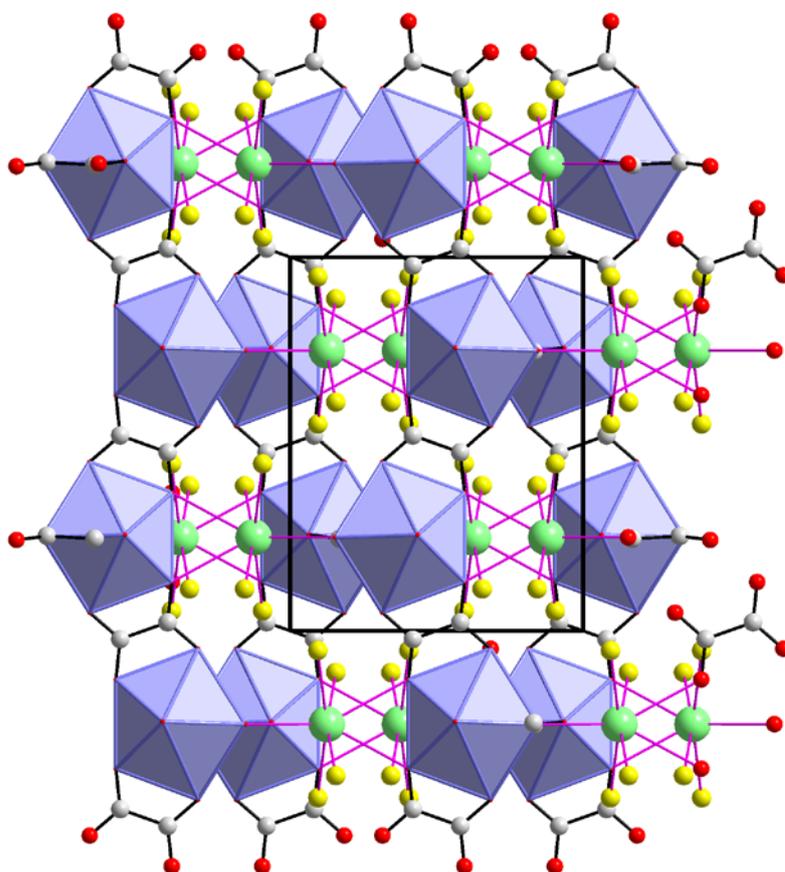
---

### *IV.2.5.d- Les molécules d'eau*

Les molécules d'eau  $\text{Ow}^{\text{vi}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{vii}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{viii}}$ ,  $\text{Ow}^{\text{ix}}$  sont liées à l'atome de Potassium. Ces molécules d'eau correspondent à 4 molécules  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'unité formulaire.

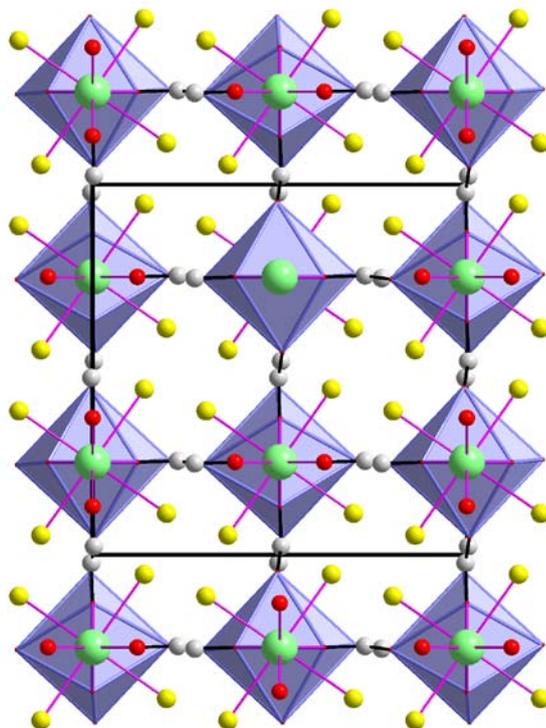
### *IV.2.5.e- Enchaînements des polyèdres*

La structure tridimensionnelle de  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est constituée de polyèdres  $\text{LaO}_8$  (figure IV-10 et figure IV-11) et  $\text{KO}_8$  (figure IV-12 et figure IV-13). Ces polyèdres sont connectés entre eux par les groupements oxalates (figure IV-14 et figure IV-15).



## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Figure IV-10 :*  
*polyèdres de  $\text{LaO}_8$*



*Enchaînements des*  
*selon l'axe a*

*Figure IV-11 : Enchaînements des polyèdres de  $\text{LaO}_8$  selon l'axe c*

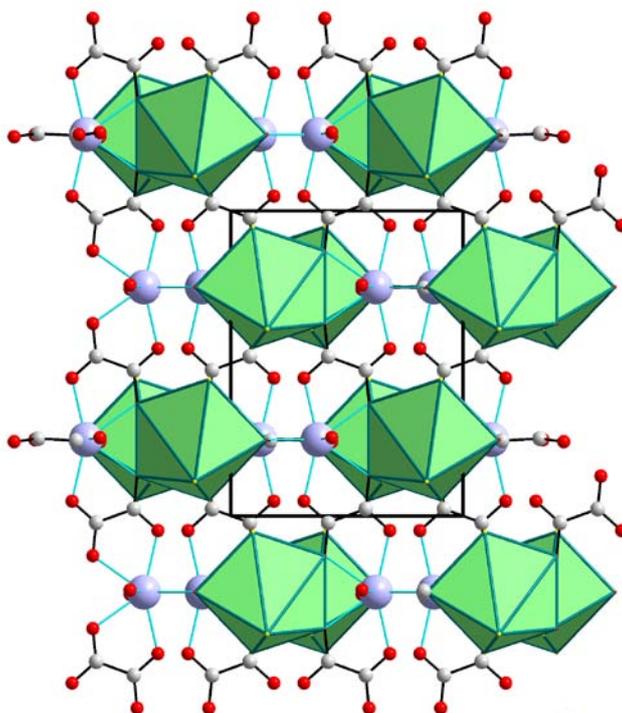
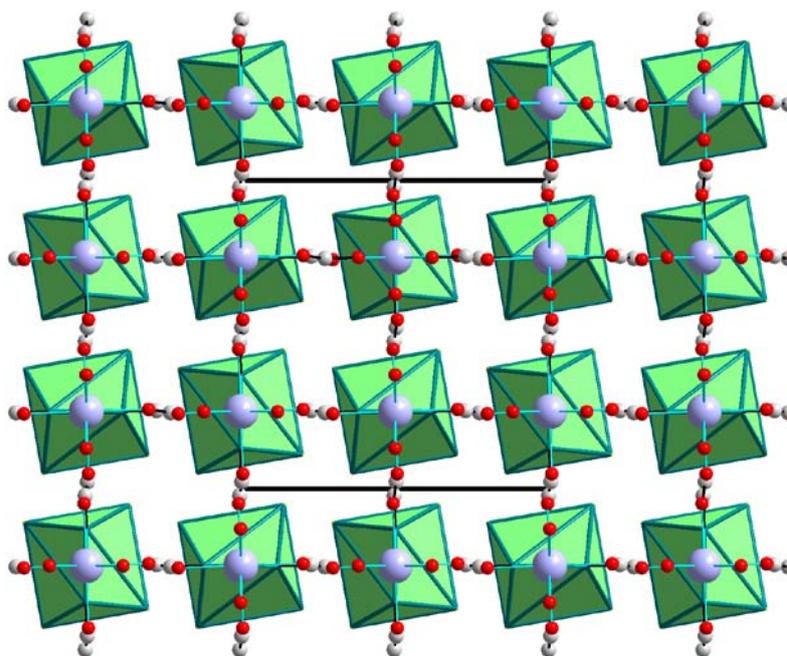


Figure IV-

12 :

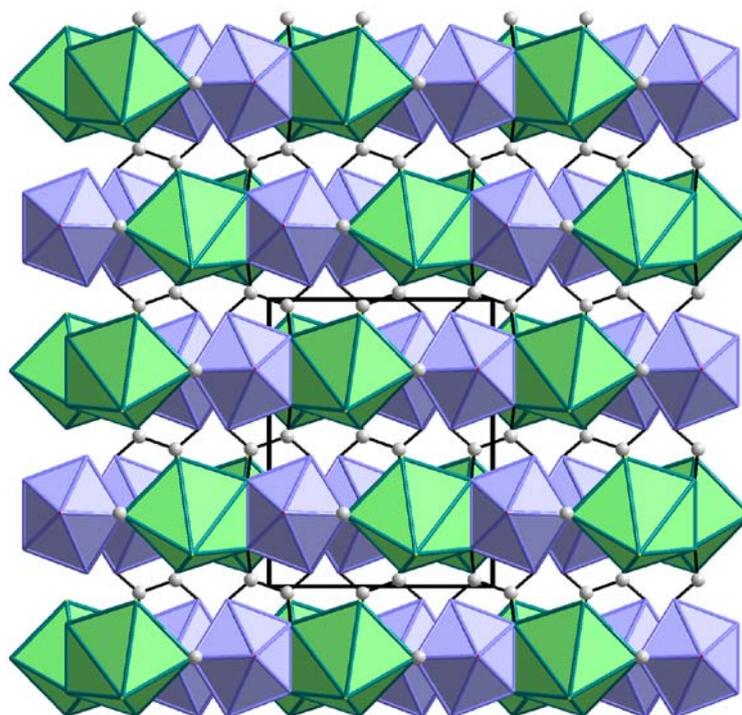


*Enchaînements des polyèdres de  $\text{KO}_8$  selon l'axe a*

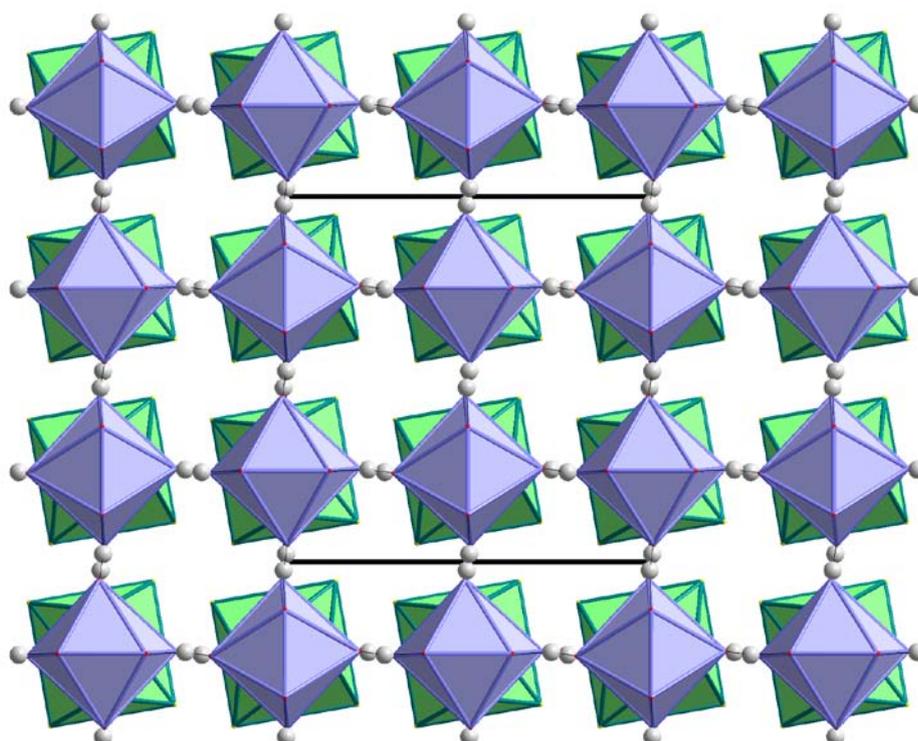
*Figure IV-13 : Enchaînements des polyèdres de  $\text{KO}_8$  selon l'axe c*

CHAPITRE IV : Étude structurale du composé  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---



*Figure IV-14 : Projection de la structure  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sur  $(b,c)$*



## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

*Figure IV-15 : Projection de la structure  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sur (a,b)*

### CONCLUSIONS

La variété d'oxalate mixte de Lanthane et de Potassium  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , de symétrie Quadratique a été synthétisée par voie aqueuse.

Cette structure a été déterminée *Rietveld* à partir des données de la diffraction des RX par la poudre. Elle est tridimensionnelle, cela est dû à l'interconnexion des polyèdres de Lanthane  $\text{LaO}_8$  et de Potassium  $\text{KO}_8$  qui sont reliés entre eux par les groupements oxalate.

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

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Pannetier, Diffraction par les Matériaux Polycristalline, (1995).
- [2] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35.
- [3] A.Boultif et D. Louër, J.Appl.Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [4] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS\*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note. 1141. (NBS\*AIDS83 est une version améliorée de NBS\*AIDS80).
- [5] T. Bataille, J-P Auffrédic et D. Louër, Chem.Mater, 11 (1999) 1559-1567.
- [6] J.Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), P.127.
- [7] K.Brandenburg, M.Berndt, Diamond (version 2.1 e), Crystal Impact, Bonn,( 2001).

## CHAPITRE IV : Étude structurale du composé $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

---

- [8] D. Y . Naumav, N. V. Poderezkaya, E. V. Boldyreva et A. V. Virovets, J. Struc . Chem., 37 (1996) 480.

## V.1- INTRODUCTION

La méthode privilégiée de détermination structurale de matériaux cristallins est la diffraction des rayons X par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale. La connaissance du réseau cristallin est accessible en étudiant le diagramme de diffraction des poudres, qui permet de déterminer, les indices (hkl) de la famille des plans correspondante, pour chaque raie. L'indexation automatique d'un diagramme de diffraction de RX par un solide polycristallin a montré que les chances de succès sont actuellement très grandes, de l'ordre de 95%, lorsque les données expérimentales sont de haute qualité [1]. Le programme DICVOL 04 [2] a été utilisé pour la détermination des mailles.

Au cours de nos tentatives, de préparation des oxalates mixtes, nous avons isolé un nouveau composé dont les analyses révéleront qu'il s'agit d'oxalate mixte de plomb et de Zirconium de formule chimique  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ce chapitre comprendra donc la synthèse de ce composé, l'indexation et la détermination de sa maille.

## V.2 – PRÉPARATION DE $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, 1mole de nitrate de plomb  $\text{Pb} (\text{NO}_3)_2$  (99%pure de Riedel-de Haën) et 1mole d'oxy- nitrate de Zirconium  $\text{Zr O}(\text{NO}_3)_2$  (Alpha 99.9%) ont été dissous dans une solution contenant 10 ml d'eau distillée. Sous agitation et chauffage à 50°C, une solution d'acide oxalique de concentration 0,5 mol.l<sup>-1</sup> a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg- Brentano. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine 6°-65° avec un pas de 0.04 (2θ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas (figure V-1). Ainsi, ce type d'enregistrement, qui permet par la suite de donner les paramètres et le groupe d'espace de la maille de la structure [3].

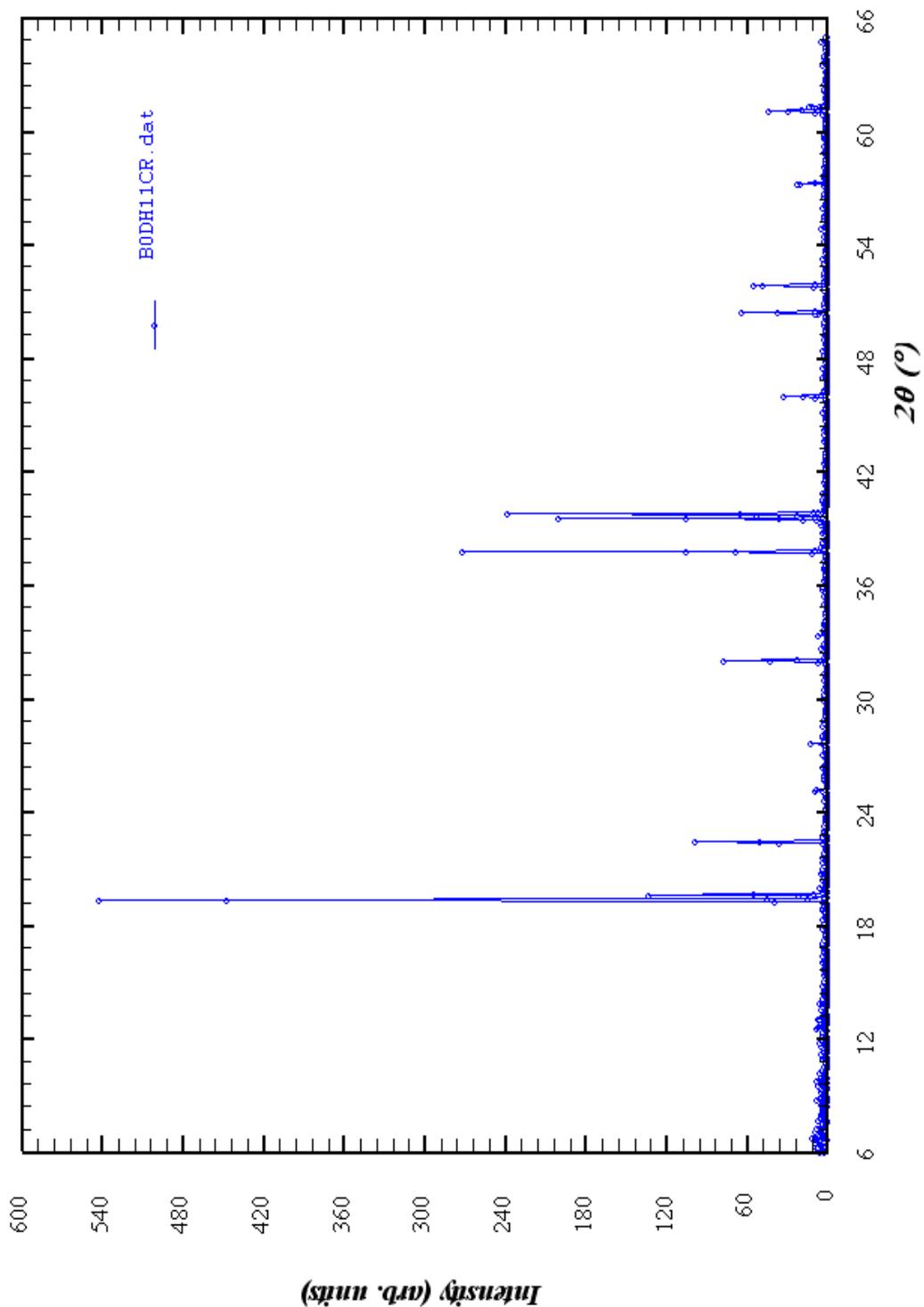


Figure V-1 : Spectre de diffraction du composé  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$

### V.3- DÉTERMINATION DES POSITIONS DES RAIES

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de *fitting* « Win-fit » du logiciel Winplotr [4]. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot n H_2O$  est illustré sur la figure V-2.

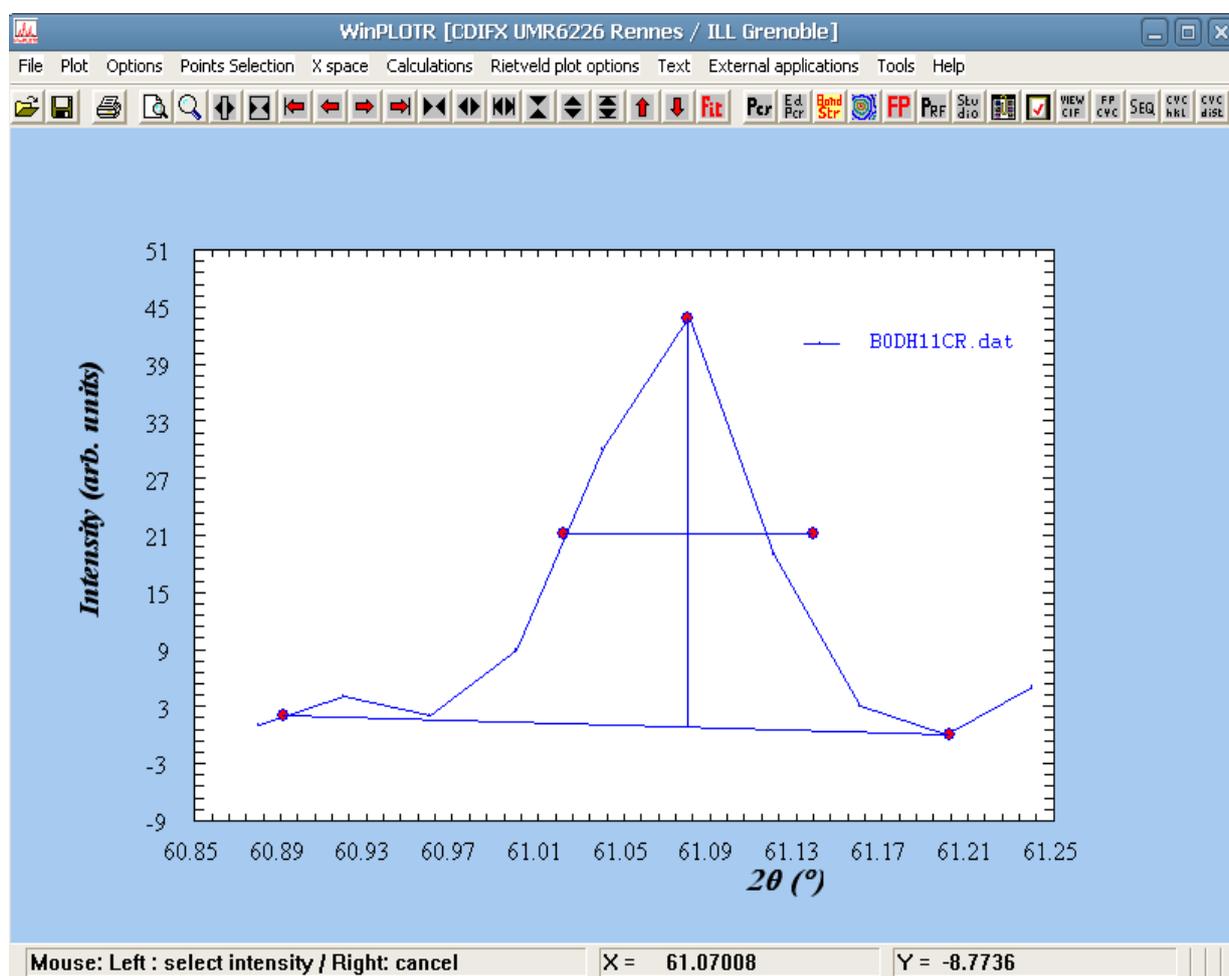
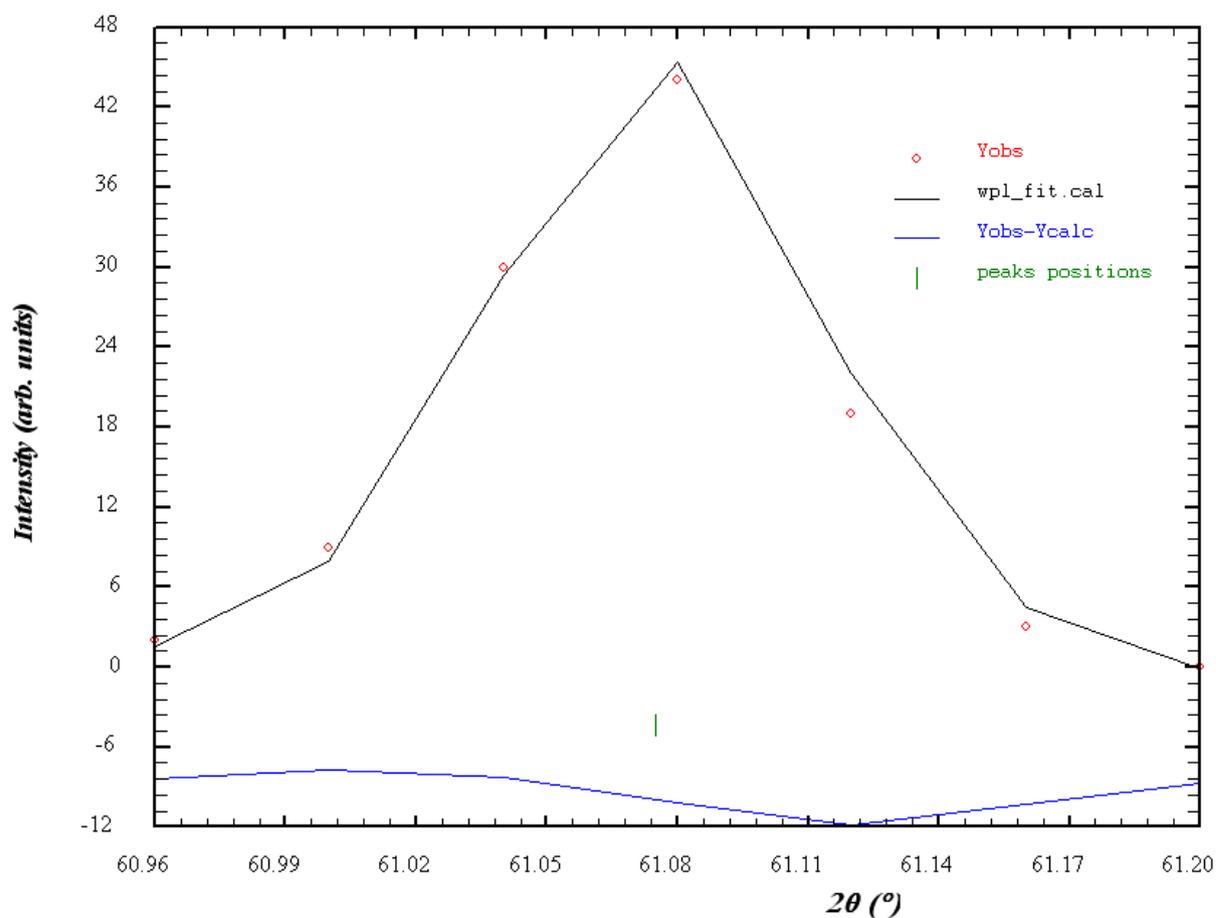


Figure V-2 : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$

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



**Figure V-3 : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$**

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

**Tableau V-1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$**

Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
19.309	43.40	7.8	10.9
19.595	8.61		
22.390	7.13	6.5	11.2
27.550	<1	5.0	9.5
31.985	7.71	6.5	10.5
37.750	18.54	11.9	13.0
39.529	14.19	9.0	11.5
39.776	15.99		
45.980	3.88	6.6	10.4
50.403	3.47	8.8	11.2
51.830	4.52	11.1	12.8
57.217	1.91	7.3	9.5
61.070	3.23	6.1	8.0
<b>Moyenne Générale de Rp et Rwp</b>		<b>Rp=7.9</b>	<b>Rwp=9.8</b>

**V.4- INDEXATION DE DIAGRAMME DE POUDRE**

L'indexation du diagramme de poudre du composé  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [2] a conduit à une solution quadratique de paramètres :  $a = b = 7.8684$  (5) Å,  $c = 22.641$  (2) Å et  $V = 1401.74$  Å<sup>3</sup>, avec les figures de mérites  $M_{13} = 41$  et  $F_{13} = 20.2$  (0.0038 ; 171). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS\*AIDS83 [5]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :  $a = b = 7.8684$  (5) Å,  $c = 22.640$  (2) Å et  $V = 1401.7$  (1) Å<sup>3</sup>. Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont :  $M(13) = 51.3$  et  $F(13) = 30.6$  (0.0038 ; 166). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace :  $P 4/m m m$ . Le tableau V-2 rassemble les résultats de l'affinement par NBS\*AIDS83 du composé  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau V-2: Indexation du diagramme de diffraction X du composé  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

N	D <sub>CAL</sub>	D <sub>OBS</sub>	HKL	2θ <sub>OBS</sub>	2θ <sub>CAL</sub>	Δ2θ
1	4.5947	4.5931	1 0 4	19.309	19.302	-0.007
2	4.5280	4.5267	0 0 5	19.595	19.590	-0.005
3	3.9678	3.9676	1 1 4	22.390	22.389	-0.001
4	3.2343	3.2351	0 0 7	27.550	27.557	0.007
5	2.7962	2.7959	1 1 7	31.985	31.982	-0.003
6	2.3812	2.3811	2 1 7	37.750	37.748	-0.002
7	2.2778	2.2780	3 1 4	39.529	39.531	0.002
8	2.2640	2.2644	0 0 10	39.776	39.783	0.007
9	1.9721	1.9722	3 1 7	45.980	45.983	0.003
10	1.8090	1.8091	3 2 7	50.403	50.404	0.001
11	1.7624	1.7625	3 3 4	51.830	51.835	0.005
12	1.6089	1.6087	3 3 7	57.217	57.212	-0.005
13	1.5162	1.5161	4 3 4	61.070	61.069	-0.001
<b>M (13)</b>				<b>51.3</b>		
<b>F (13)</b>				<b>30.6</b>		

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

Le protocole général d'affinement qui a été utilisé, par ordre, 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 et c ;
- Coefficients W, V et U définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).

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

Plusieurs tentatives de résolution structurale du composé  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont été entreprises à partir d'enregistrements précis du diagramme de poudre à T ambiante. Plusieurs calculs successifs de Fourier n'ont malheureusement pas permis de trouver les positions des atomes. Ceci est dû essentiellement au domaine d'enregistrement qui a été très petit et un temps de comptage court.

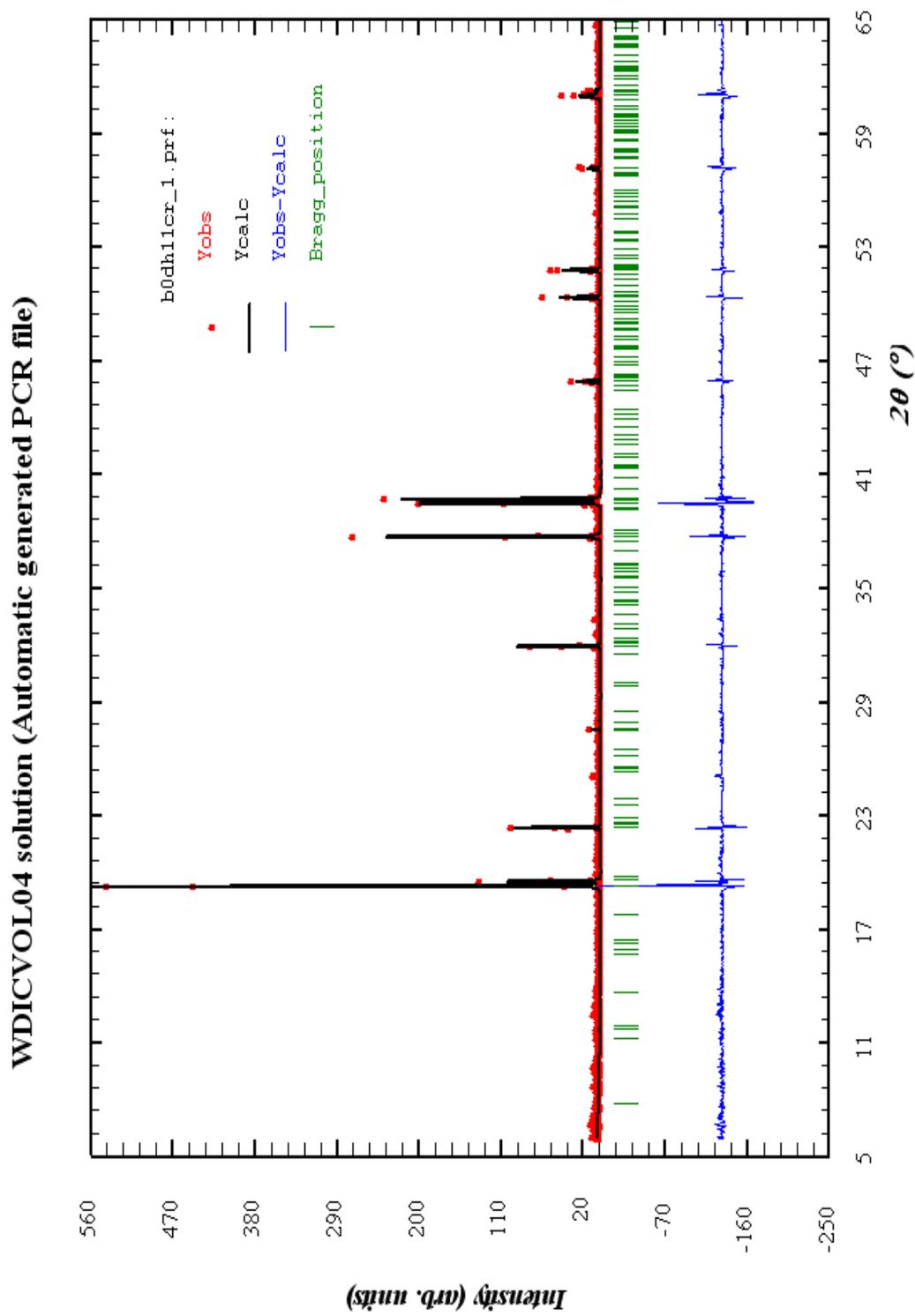


Figure V-4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$

## CONCLUSIONS

La variété d'oxalate mixte de Plomb et de Zirconium  $\text{Pb}_2 \text{Zr} (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , de symétrie Quadratique a été synthétisée par voie aqueuse.

L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace  $P 4/m m m$  avec les figures de mérite  $M (13) = 51.3$  et  $F (13) = 30.6 (0.0038 ; 166)$ . Les paramètres de la maille valent respectivement :  $a = b = 7.8684 (5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.640 (2) \text{ \AA}$  et  $V = 1401.7 (1) \text{ \AA}^3$ .

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

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Jeanin, Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [2] A.Boultif et D. Louër, J.Appl.Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [3] J. Pannetier, Diffraction par les Matériaux Polycristalline, (1995).
- [4] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35.
- [5] 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).
- [6] A. Le Bail, H. Duroy et J. F. Fourquet, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 447.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), p. 127.

# Conclusion générale

---

## **Conclusion générale**

La variété d'oxalate mixte de Lanthane et de Potassium LaK  $(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ , de symétrie Quadratique a été synthétisée par voie aqueuse.

Cette structure a été déterminée par la méthode de *Rietveld* à partir des données de la diffraction des RX par la poudre. Elle est tridimensionnelle, cela est dû à l'interconnexion des polyèdres de Lanthane  $LaO_8$  et de Potassium  $KO_8$  qui sont reliés entre eux par les groupements oxalate.

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

La variété d'oxalate mixte de Plomb et de Zirconium  $Pb_2 Zr (C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ , de symétrie Quadratique a été synthétisée par voie aqueuse.

L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace  $P 4/m m m$  avec les figures de mérite  $M(13) = 51.3$  et  $F(13) = 30.6$  (**0.0038 ; 166**). Les paramètres de la maille valent respectivement :  $a=b=7.8684(5)\text{Å}$ ,  $c = 22.640(2)\text{Å}$  et  $V = 1401.7(1)\text{Å}^3$ .

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

## ***Résumé***

Le thème principal de ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation d'oxalates mixtes de plomb, de lanthane et de zirconium.

La phase  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisée et sa structure cristalline résolue Rietveld à partir des données de la diffraction des rayons X par la poudre.

Une nouvelle variété d'oxalates mixtes de Plomb et de Zirconium de symétrie quadratique a été synthétisée selon un mode opératoire original et déterminée par la diffraction des rayons X sur poudre.

### **Mots- clés**

Oxalate de plomb

Diffraction par les poudres

Indexation

Affinement de Rietveld

Oxyde de plomb et de lanthane

## ***Abstract***

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

The phase  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is synthesized and its Rietveld crystalline structure solved from the data of the powder X-rays diffraction.

A new varietie of mixed oxalates of lead and Zirconium of quadratic symmetry was synthesized according to an original procedure and determined by the diffraction of x-rays on powder.

### **Key words**

Lead oxalate

Powders diffraction

Indexing

Rietveld refinement

Lead and lanthanum oxides

## المخلص

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على اصطناع و دراسة اوكسالات جديدة مختلطة للرصاص, اللوتانيوم و السترونسيوم .  
انطلاقا من معطيات انعراج الأشعة السينية على المساحيق تمت معرفة البنيات البلورية بطريقة Rietveld للطور  $\text{LaK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  التي تم اصطناعها .

نوع جديد من اوكسالات المختلطة للرصاص و الزركونيوم الذي يتبلور في النظام الرباعي و الذي تم اصطناعه وفق طريقة عملية جديدة , عينت انطلاقا من معطيات انعراج الأشعة السينية على .

### الكلمات المفتاحية

اوكسالات الرصاص  
الانعراج على المساحيق  
التأشير  
تحسين Rietveld  
أكسيدات الرصاص و اللوتانيوم