

*République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère D'enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique*

*Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exacte
Département de Chimie*

*Mémoire présenté
Par*

M^{elle} Zater Mounia

Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : Synthèse, Analyse et Environnement

Le thème

**Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des
RX des Oxalates mixtes a base de cuivre, de titane et de plomb**

Soutenue le : 19 / 06 /2007 Devant la commission d'examen :

H. MERAZIG	Professeur, Université Mentouri de Constantine	Président
C. BOUDAREN	Maître de conf, Université Mentouri de Constantine	Rapporteur
Z. OULI	Maître de conf, Université Mentouri de Constantine	Examineur
B. BOUDINE	Maître de conf, Université Mentouri de Constantine	Examineur

L'esprit scientifique est essentiellement une rectification du savoir [...]. Il juge son passé scientifique en le condamnant. Sa structure est la conscience de ses fautes historiques

Gaston Bachelard

(Le Nouvel Esprit scientifique, p. 173)

DEDICACE

Je dédie ce travail à mon adorable famille :

A mes très chères parents

*A mes frères (Mohamed, Abd El Rahim et Walid) et a mon unique soeur
(Randa)*

A mes professeurs de l'université Mentouri Constantine

*A mes camarades de la promotion 2004 spécialité : Synthèse, Analyse et
Environnement.*

A mes collègues du laboratoire de cristallographie.

A tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé

REMERCEMENTS

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

Tout d'abords, je tien a remercier Monsieur Chaouki Boudaren Maître de Conférence à l'Université de Constantine, mon encadreur et mon guide durant ces deux années de formation pour mon initiation à la recherche.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur H.Merazig Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepter de présider le jury et de juger ce travail.

Je remercie aussi Monsieur Z.Ouili Maître de Conférence à l'Université de Constantine, de m'honorer de ça présence parmi mon jury, et d'accepter de juger mon travail.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur B.Boudine Maître de Conférence à l'Université de Constantine pour avoir mobiliser son temps et ses compétences pour juger ce travail.

Sommaire

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

Chapitre I : La diffraction des RX et la méthode des poudres

• **Première partie**

La diffraction des RX.....	4
1) Introduction.....	4
2) Production des rayons X.....	5
3) Les tubes à rayons X.....	6
4) la diffraction des RX.....	8
5) La loi de Bragg.....	8
6) Repérage des pics.....	13
7) Cristallites diffractant.....	14
Bibliographie.....	16

• **Deuxième partie**

I) Introduction.....	18
II) La méthode des poudres	18
II-1) La définition d'un poudre.....	19
II-2) Diffractomètre de poudre.....	20
III) Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre.....	28
III-1) Position des raies de diffraction.....	28
III-2) Intensités intégrées.....	29
IV) Profils des raies de diffraction	30
IV-1) Contribution instrumentale.....	31
IV-2) Contribution de l'échantillon.....	33
IV-3) Séparation des deux types d'élargissements.....	35

IV-4) Correction des élargissements expérimentaux.....	35
V) Conclusion	36
VI) Méthode d'ajustement de profils.....	37
V-1) Ajustement du profil total par contrainte de la maille.....	37
V-2) Affinement de structure par ajustement de profil total	38
V-3) Ajustement individuel des profils expérimentaux.....	41
Bibliographie.....	42

Chapitre II : La chimie des oxalates de Plomb, Cuivre et titane

I) Introduction.....	44
II) Les oxalates de plomb.....	44
II-1) Oxalate de plomb anhydre	44
II-2) les oxalates de plomb hydraté	44
II-3) L'oxalate nitrate de plomb dihydraté.....	45
II-4) L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexahydraté.....	46
II-5) l'oxalate mixte de plomb et de zirconium octahydraté.....	46
II-6) Chlorure D'oxalate de plomb.....	47
III) Les oxalates de titane.....	47
IV) les oxalates de cuivre.....	49
Bibliographie.....	50

Chapitre III : Synthèse et étude structurale et spectroscopie des oxalates mixtes a base Cu

I) Introduction	51
II) Mode opératoire	51
III) Etude cristallographique.....	52
III.1) Premier composé Cu (C ₂ O ₄), nH ₂ O.....	52
III.1.1) Enregistrement et exploitation des spectres.....	52
III.1.2) Résultats et discussions	53

III.2) Le deuxième composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	57
III.2.1) Enregistrement et exploitation des spectres.....	57
III.2.2) Résultats et discussions.....	58
IV) La spectroscopie infra-rouge	62
V) Etude thermique par thermogravimétrie (ATG).....	67
Conclusion.....	69

Chapitre IV : Etude cristallographique et spectroscopique des oxalates mixtes de plomb et de titane

I) Introduction.....	70
II)Premier composé $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	70
II.1) Préparation.....	70
II.2) Etude cristallographique	70
II.3) Résultats et discussions.....	71
III) Deuxième composé $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	75
III.1) Préparation.....	76
III.2) Etude structurale	76
IV) Etude spectroscopique de $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	78
IV.1) Caractérisation par IR.....	78
IV.2) Interprétation du spectre.....	79
V) Conclusion.....	81
Bibliographie.....	82
Conclusion générale.....	83
Annexe.....	85

Introduction générale

Introduction générale

La cristallographie macromoléculaire est un domaine de recherches multidisciplinaire au carrefour de la physique, de la biologie, de l'informatique, de la chimie, des mathématiques donnant des résultats fondamentaux avec de nombreuses applications pratiques.[1]

Le résultat d'une étude cristallographique est un modèle de la macromolécule représenté par des coordonnées de plusieurs milliers d'atomes dont la connaissance permet d'expliquer son mécanisme d'action et de proposer des voies pour le modifier si nécessaire.

La mathématisation des structures cristallines passionne depuis la fin du XVIIIème siècle antiquaires, géologues, physiciens et mathématiciens. Comment expliquer les belles formes cristallines à pans coupés du quartz et des diamants ? [2]

La densité électronique d'un cristal étant une fonction périodique peut être présentée par une somme de Fourier avec des coefficients complexes, nommés *les facteurs de structure*. Les amplitudes de ces coefficients sont déterminées dans une expérience de diffraction de rayons X alors que *les phases* ne peuvent pas être mesurées directement. Ces données sont de *plusieurs dizaines de milliers*. Le succès de la résolution du *problème des phases* définit la qualité d'une image cristallographique macromoléculaire et donc la possibilité de résolution du *problème inverse* de construction d'un modèle expliquant les données expérimentales.

La radiocristallographie est actuellement la méthode la plus performante pour obtenir une image macromoléculaire tridimensionnelle d'une qualité suffisante pour la construction d'un modèle atomique. Grâce à ces modèles, de nombreuses questions fondamentales ont été résolues et plusieurs nouvelles biotechnologies ont été développées.

La voie pour résoudre les structures cristallines s'est ouverte d'abord pour des structures simples et la cristallographie était associée principalement à l'étude de cristaux parfaits.

Dans les années cinquante, les cristallographes avaient déjà à leur disposition la plupart des appareils et des méthodes fondamentales, toutefois, il a fallu attendre le développement des ordinateurs pour pouvoir utiliser pleinement ces outils.

De plus, le développement de nouvelles sources, telles que neutrons, électrons et rayonnement synchrotron, a permis l'étude de composés complexes tels que les macromolécules en biologie.

La chimie des solides connaît toutefois un essor considérable grâce aux développements spectaculaires de la cristallographie des poudres survenus depuis une dizaine d'années car ce genre de diffraction est l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux et son utilité a été prouvée aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel.

Une large gamme des diffractomètres d'usage universel et spécialisé dans les poudres sont aujourd'hui disponible, l'analyse des solides polycristallins commence généralement par l'enregistrement du spectre de diffraction. Le modèle est alors examiné pour établir ou vérifier la composition de phase, la pureté, et la structure des matériaux nouvellement préparés.

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

L'objet du présent travail concerne l'étude des précurseurs d'oxalates mixtes Cu/Zn et Pb/Ti par la diffraction des rayons X par la poudre.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres, une présentation détaillée des méthodes de diffraction de rayons X par poudre, des techniques expérimentales utilisées et une analyse bibliographique concernant les oxalates sont exposés dans les chapitres (I et II). Dans le chapitre III sont présentés la synthèse et l'étude

crystallographique d'oxalates de cuivre en plus de la synthèse et la caractérisation structurale d'oxalates mixte de $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse et l'étude cristallographique des précurseurs mixtes à base de Ti et Pb.

[1] A. Ourjountsev. C. Jelsch. Cristallographie Macromoléculaire dans des conditions extrêmes. 2000

[2] Jacques Borowczyk. Géométrie des cristaux. IUFM d'Orléans-Tours

CHAPITRE I

***La diffraction des RX et la méthode des
poudres***

Première partie

La diffraction des rayons X

1. Introduction :

Depuis que l'homme existe, il est à la recherche de nouvelles sources d'énergies. En 1895 commença l'une des grandes aventures scientifiques du siècle [1-6]. En effet, Röntgen (1845-1923), un physicien allemand, découvrit par hasard une nouvelle sorte de rayonnement émis par un tube de Crookes qu'il utilisait pour étudier les rayons cathodiques. Ces rayons ont le pouvoir de traverser un papier opaque enveloppant le tube de Crookes et font scintiller un écran fluorescent situé sur une table voisine. Rapidement, Röntgen met en évidence d'autres propriétés de ces rayons [7-11]. « Eclairée » par ces derniers, la main de sa femme projette sur un écran en arrière plan l'image nette de ses os et de son alliance. Cette découverte lui permis de décrocher le premier prix Nobel de Physique en 1901, qu'il nomma rayon X [12].

Par la suite, Marie Curie tenta ce qu'aucune femme avant elle n'avait osé: devenir une scientifique. Il lui fallait un sujet de recherche. Le physicien français Henri Becquerel venait d'observer qu'un certain minerais contenant de l'uranium émettait un rayonnement [13], doué de caractères communs avec les rayons X découverts par Röntgen.

À ce phénomène, Marie Curie donna un nom: la radioactivité.

En effet, la découverte des RX était un événement très important qui a bouleverser le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyse grâce aux appareils de diffraction.

Depuis, les méthodes de rayons X sont devenues un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons X. [14-16]

2. Production des rayons X :

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou l'infra-rouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques [17] :

- par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; du fait de l'énergie importante de photons, les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing ;
- par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire); on utilise deux systèmes :
 1. le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (appelée anode ou anti-cathode) ; le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage (*Bremsstrahlung*)
 2. la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particule, c'est le rayonnement dit « synchrotron ».

Dans le cas d'un tube à rayons X, on a à la fois un rayonnement continu (*Bremsstrahlung*) et un phénomène de fluorescence de la cible.

3. Les tubes à rayons X :

Dans une enceinte de verre où règne le vide, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode.

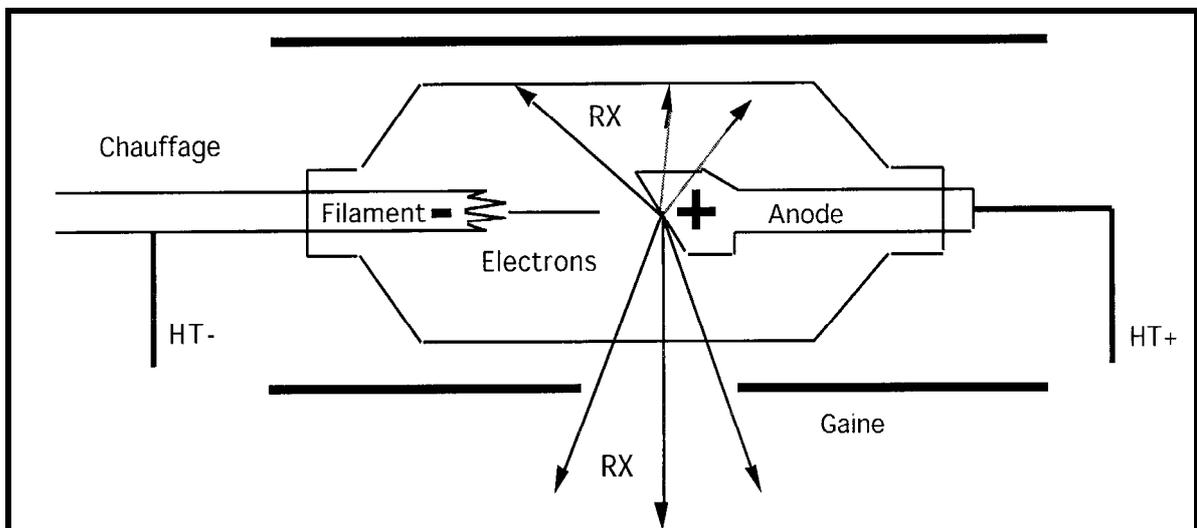


Figure 1 : Schéma d'un tube à rayons X. HT = Haute Tension et RX = Rayons X émis par l'anode

Il y a deux phénomènes complètement différents susceptibles de donner naissance à des rayons X :

- **LE SPECTRE CONTINU :**

Dans les tubes à rayons X, l'élément essentiel est un faisceau d'électrons mis en mouvement par une différence de potentiel de l'ordre de quelques dizaines de kvolts. Ce faisceau est arrêté par le bloc solide de l'anode. Les électrons n'y pénètrent qu'à une profondeur de l'ordre du micron (10^{-6}m) : sur cette distance leur vitesse est réduite de quelques $100\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ à celle des électrons libres dans un métal ($1\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$). Ils sont donc soumis à une très forte décélération et émettent ce qu'on appelle le *rayonnement de freinage*. Des rayons X font partie de ces rayonnements de freinage.

- **LE SPECTRE DE RAIES CARACTERISTIQUES :**

Au spectre continu émis par une anode bombardée par un faisceau d'électrons se superpose un spectre de raies caractéristiques qui ne dépend que de la nature de l'anode, c'est-à-dire du numéro atomique Z de la matière qui constitue l'anode (Généralement, $Z > 30$). Sous l'effet du choc des électrons incidents, certains atomes de l'anode sont ionisés : un électron est arraché à l'atome dans le choc. Si l'électron arraché provient d'une couche interne de l'atome, les électrons des couches externes auront tendance à se précipiter dans la place laissée vacante. Ce faisant, l'électron qui change d'orbite perd de l'énergie, qui est rejetée à l'extérieur sous la forme d'un photon : tel est le mécanisme d'émission des photons des raies caractéristiques de rayons X.

L'énergie E des photons ainsi émis est parfaitement déterminée. Elle est égale à la différence entre les énergies initiales W_1 et finale W_2 de l'électron qui change d'orbite :

$$E = h \cdot \nu = W_1 - W_2$$

- ✓ Ainsi, un tube à rayons X émet simultanément, et indépendamment, un spectre continu et un spectre de raies.

4. La diffraction des RX :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde λ ($0.01 < \lambda < 10\text{nm}$)(Tableau 1) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [18], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg

Classe de rayonnement	DOMAINE HERTZIEN		INFRAROUGE	LUMIERE VISIBLE (Rouge à violet)	ULTRAVIOLET	RAYONS X	RAYONS γ
	Ondes radio	Micro-ondes					
Longueur d'onde λ (en nm)	$> 10^9$	10^9 à 10^6	10^6 à $7 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$ à $4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$ à 10	10 à $0,03$	$< 0,03$
Fréquences ν (en Hz)	$< 3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$ à $3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$ à $4,3 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$ à $7,5 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$ à $3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$ à 10^{19}	$> 10^{19}$

Tableau1 : Domaine des ondes électromagnétiques

5. La loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (distance inter-réticulaire), alors les interférences sont constructives si :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X C'est la loi de Bragg.

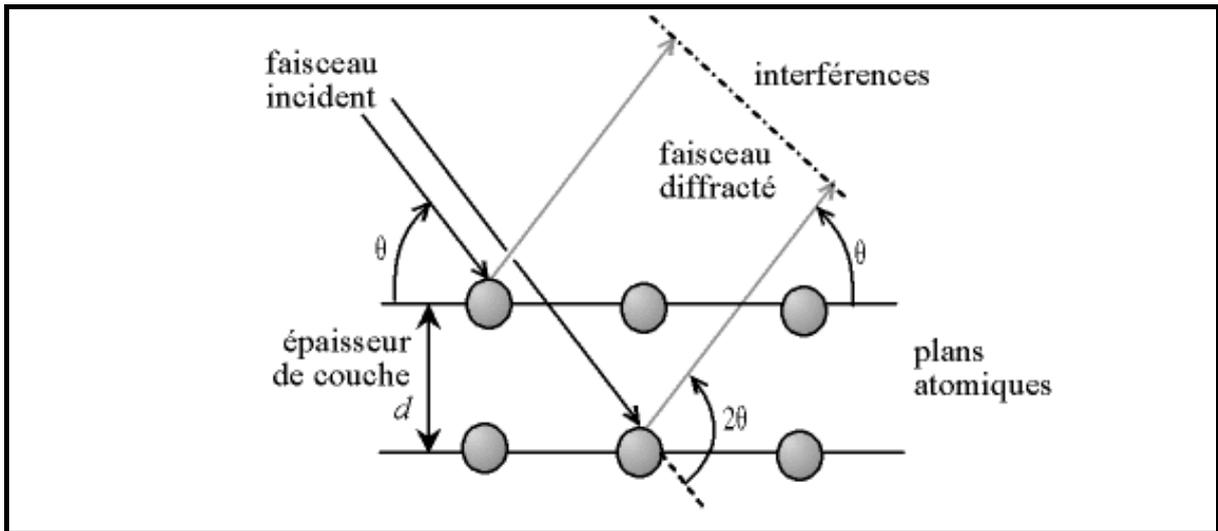


Figure 2 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes. (Figure 3)

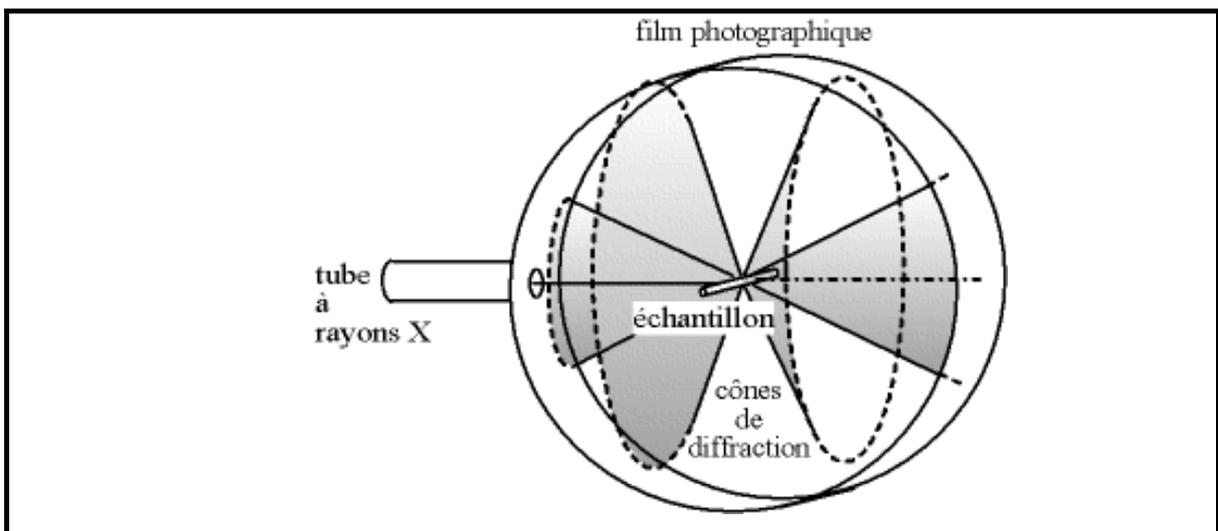


Figure 3 : Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye Scherrer

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (les cônes devraient bien sûr être tronqué sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon.(Figure 4)

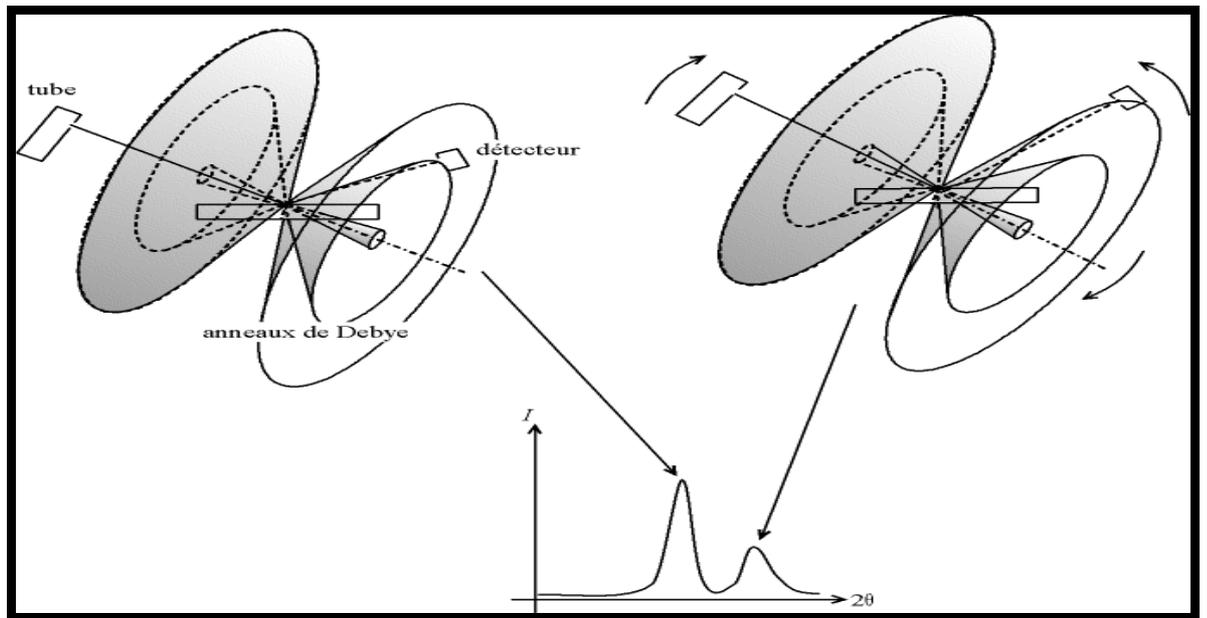


Figure 4 : Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'«indexation des pics». (Figure 5)

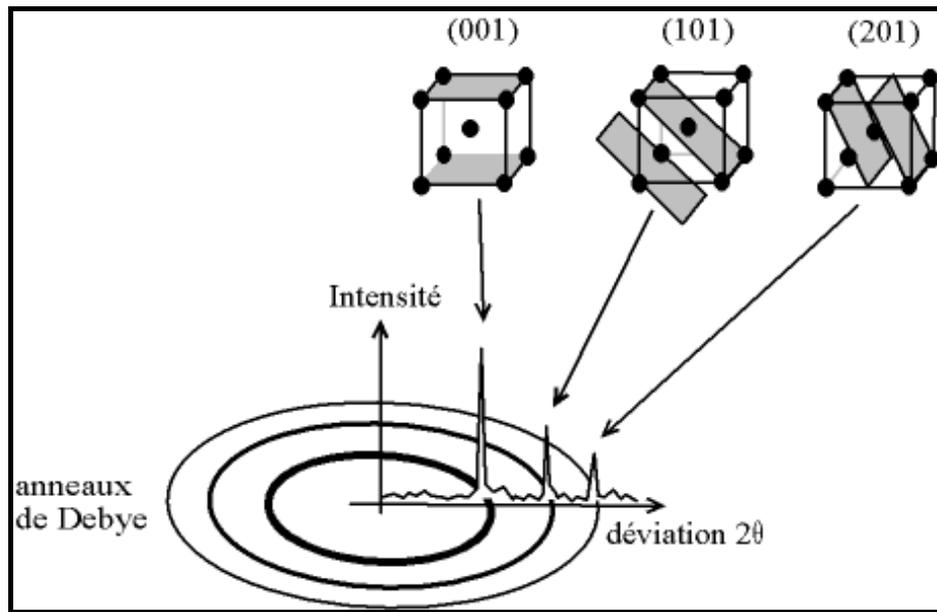


Figure 5 : Indexation des pics (association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl))

Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre, le trait qui sert à le représenter est donc pertinent.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau est divergent et il a une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1 cm de large pour 1 mm de haut)(figure 6)

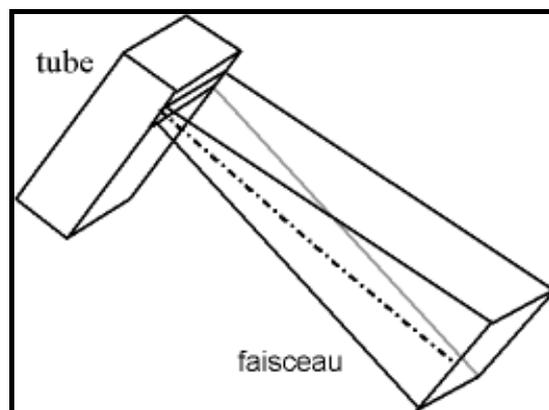


Figure 6 : Divergence du faisceau : faisceau à section rectangulaire

Si l'on regarde le dispositif de profil, on considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé «cercle de focalisation de Rowland», donc si le cône d'un des rayons incidents passe par le détecteur, les cônes des autres rayons aussi. On peut donc assimiler tous ces rayons au rayon central, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon. [19](Figure 7)

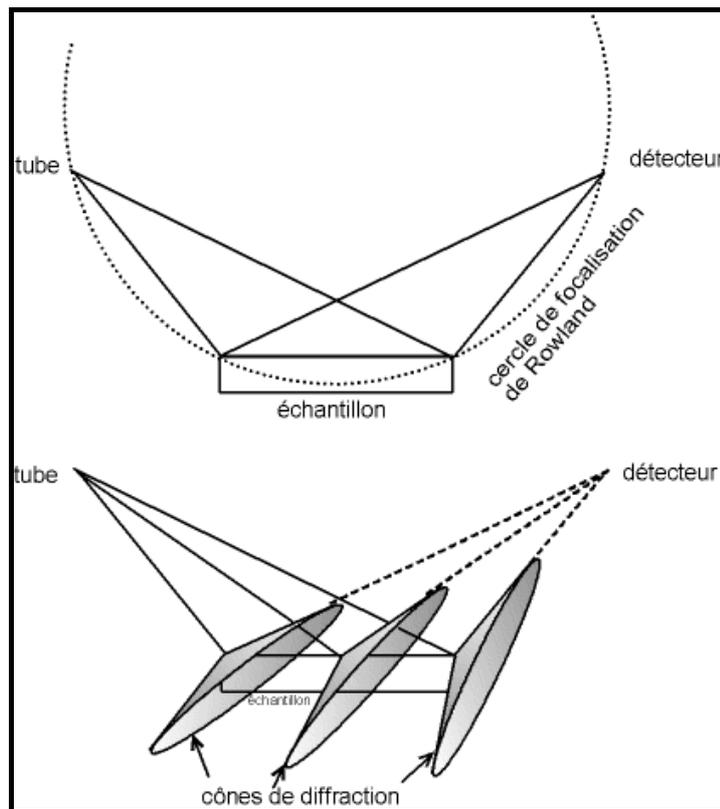


Figure 7 : Divergence du faisceau

Notons que le cercle de focalisation est le cercle imaginaire passant par l'échantillon, le tube et le détecteur. Il est donc différent pour chaque position angulaire. Ce cercle possède une propriété géométrique : si l'on prend n'importe quel point A de ce cercle, l'angle tube A détecteur est toujours le même (et si O est le centre du cercle, il vaut la moitié de l'angle tube O détecteur, car les deux secteurs angulaires interceptent le même arc).si un des points de l'échantillon est en condition de Bragg, tous les points le sont puisque les faisceaux ont la même déviation.(Figure 8)

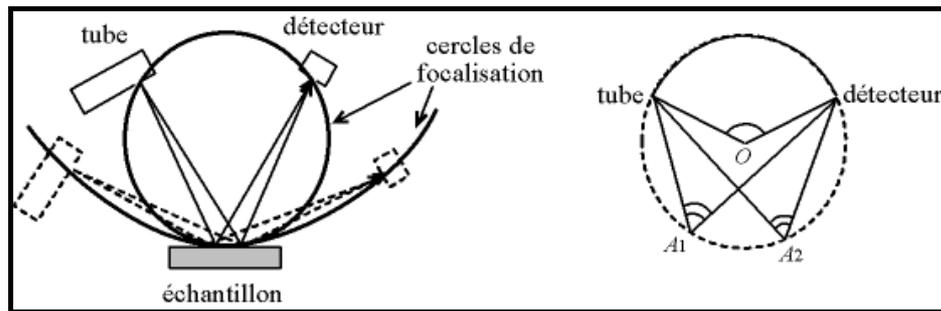


Figure 8: *Cercles de focalisation de Rowland* (le cercle est différent pour chaque déviation 2θ)

6. Repérage des pics :

D'après la loi de Bragg énoncée précédemment, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation 2θ et la distance inter-réticulaire d (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction, $n = 1$). Un pic est présent en 2θ s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

On peut donc dire que le pic représente une distance d . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les Positions en 2θ des pics seront différentes, par contre, les d seront les mêmes. [20]

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en (d, I) . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en (d, I) .

7. Cristallites diffractant :

Les rayons X d'un cône de diffraction donné (c.-à-d. pour une déviation 2θ donnée) proviennent de la diffraction de certains cristallites.

Rappelons qu'une poudre ou un échantillon massif polycristallin contiennent des domaines semblables en tous points à un monocristal ; ces domaines de cohérence sont nommés «cristallites» (dans certains domaines de la science des matériaux, on parle de «grains», mais il y a une ambiguïté avec les grains de poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites).

Pour une incidence donnée, seules certaines cristallites contribuent à un cône donné, ce sont les cristallites dont les plans (hkl) correspondant à l'angle de déviation 2θ vérifient les conditions de Bragg.

Donc, chaque cône provient de cristallites orientées de manière différente. Pour que le diffractogramme soit caractéristique des phases en présence et d'aucun autre paramètre, il faut donc que toutes les orientations cristallines soient représentées, et que les grains sous le faisceau soient suffisamment nombreux pour avoir une analyse statistique.(Figures 9.a,9.b)

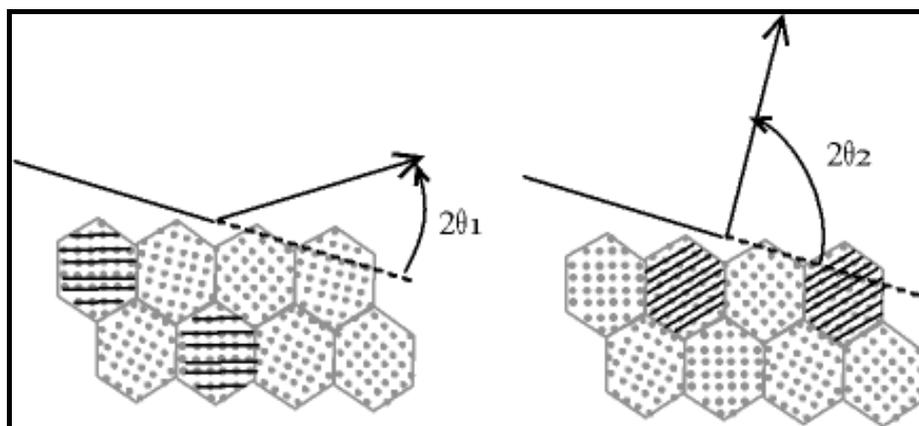


Figure 9.a :Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence fixe (chambre de Debye-Scherrer)

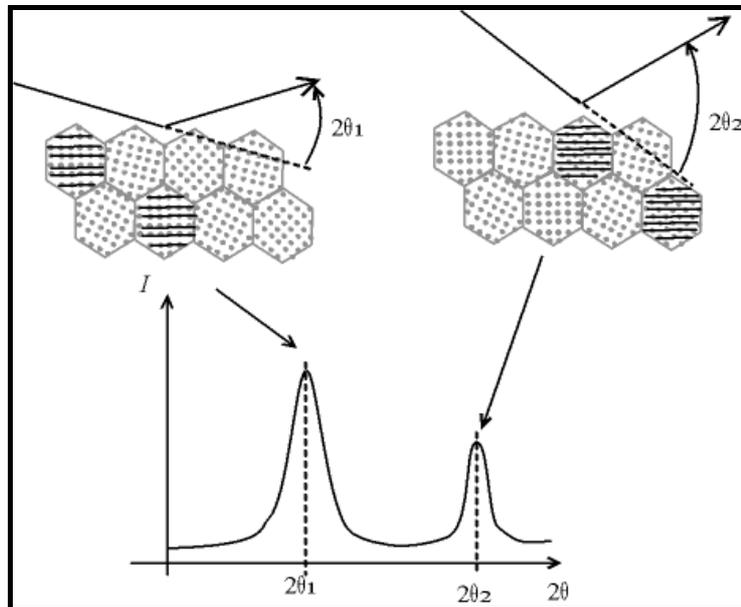


Figure 9.b :Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre de Bragg-Brentano)

Notons que les plans (hkl) contribuant au signal sont nécessairement orthogonaux à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (bissectrice que l'on appelle aussi «vecteur de diffraction»). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, les plans diffractants sont donc parallèles à la surface de l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Arons, Aronol B., *Development of Concepts of Physics*, Reading, Massachusetts; Addison-Wesley, (1965).
- [2] Baker, George F., *Rontgen Rays*, New York: Harper and Brothers, Pub., (1899).
- [3] Bowers, Brian. *X-Rays and Their Discovery*. London: Her Majesty's Stationary Office, (1970).
- [4] Crowther, J.G. *A Short History of Science*. London: Methuen Educational Ltd., pp 151-161. (1969).
- [5] Glasser, Otto. "Wilhelm Conrad Röntgen," *Classical Descriptions in Radiology*. (Andre J. Bruwer, ed.), Springfield, Illinois; Charles C. Thomas, pp 23-46. (Shorter version of his book.), (1964).
- [6] Glasser, Otto. "Wilhelm Conrad Röntgen and The Discovery of the Röntgen Ray," *The Science of Radiology*. (Otto Glasser, ed.), Springfield, Illinois: Charles C. Thomas., pp 1-14, (1933).
- [7] Dibner Bern. *The New Rays of Professor Röntgen*. Norwalk, Connecticut: Burndy Library, (1963).
- [8] Hurd, D.L. and Kipling, D.L. *The Origins and Growth of Physical Science, Volume Two*. Baltimore: Penguin Books, pp 254-285, 319-338, (1958).
- [9] Jerman, Edward C. "Roentgen-Ray Apparatus" *The Science of Radiology*, (Otto Glasser, ed.), Springfield, Illinois: Charles C. Thomas, pp 64-76, (1933).
- [10] Levine Errol. *Röntgen and His Rays: Fifty Years Afterwards*. Joannesburg: Whitewatersand University Press, (1974).
- [11] Schwartz, George and Bishop, Phillip W. *The Development of Modern Science, Volume Two*. New York: Basic Books, pp 843-848, 856-882, 901-912. (1959).
- [12] Wilhelm Conrad Röntgen, the Nobel Prize in Physics, December 10, (1901).
- [13] Marie Curie, the Nobel Prize in Chemistry, Radium and the New Concepts in Chemistry, December 11, (1911).

[14] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Chadha Kaj K., Can. j. chem., vol. 80, n°12, pp. 1687-1696, **(2002)**.

[15] Lin Q., Guet J. M. Elsevier, Oxford, Royaume-Uni, **(1948)**.

[16] Marka, Z.; Singh, S.K.; Wang, W.; Lee, S.C.; Kavich, J.; Glebov, B.; Rashkeev, S.N.; Karmarkar, A.P.; Albridge, R.C.; Pantelides, S.T.; Schrimpf, R.D.; Fleetwood, D.M.; Tolk, N.H. Nuclear Science, 47, 2256 – 2261, **(2000)**.

[17] X-Rays in Theory and Experiment, Arthur Compton and Allison, chap.1, p.1 **(1954)**.

[18] J. W. Jaffrey, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., London. **(1971)**.

[19] Ron Jenkins, J. Chem. 78, 601, **(2001)**.

[20] J. Ian Ianford, D. Louër, Powder diffraction, Rep. Prog. Phys. vol. 59, pp 131—234, **(1996)**

Deuxième partie

La méthode des poudres

I. Introduction :

Trouver des cristaux avec une dimension adéquate pour une analyse cristallographique (par le 4 cercle ou autre) n'est pas toujours passible, chose qui nous oriente vers les méthodes de poudre.

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

II. La méthode des poudres :

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. [1]

L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux; on parle de fait de méthode des poudres.

La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur); on travaille en monochromatique

II.1. La définition d'une poudre :

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. [2]

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles.

Il faut prendre en compte trois paramètres [3-6]:

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [7]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction. (**Figure 1**)

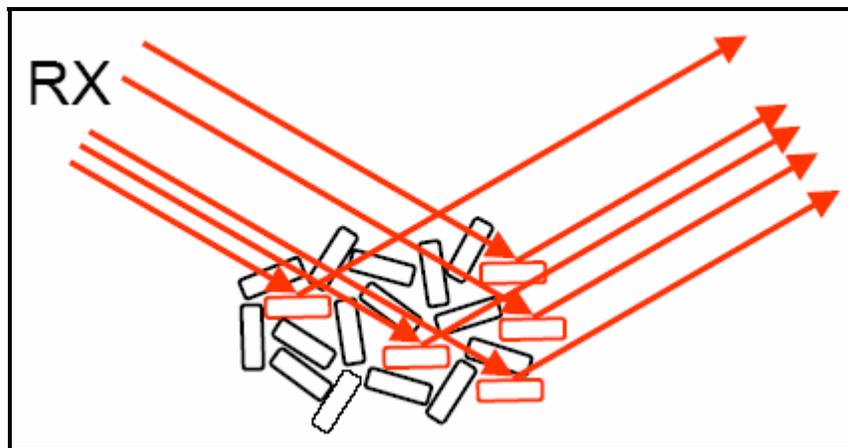


Figure 1 : Orientation préférentiel des grains

II.2. Diffractomètre de poudres :

Un diffractomètre de poudres est un diffractomètre à bras mobiles. Les premiers modèles étaient munis par des manivelles, puis sont venus les bras motorisés ; les diffractomètres modernes sont entièrement automatisés et commandés par ordinateur [8].

a) Montage à deux cercles

Dans le cas général, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », c'est-à-dire ne permettant de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon γ , et l'angle de déviation 2θ . Ceci peut être réalisé par deux montages, dits « $\theta-2\theta$ » (thêta-deux thêta) et « $\theta-\theta$ » (thêta-thêta) (**Figure 2**). Dans les deux cas, le détecteur est mobile, c'est sa position qui détermine la déviation 2θ ; la différence est dans la détermination de l'incidence γ :

- montage $\theta-2\theta$: le tube à rayons X est fixe, le porte-échantillon est motorisé ; le tube étant la partie la plus lourde, ce montage est le plus simple d'un point de vue mécanique ; son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt le porte-échantillon par rapport à la déviation 0 vaut $\frac{1}{2} \cdot 2\theta = \theta$, tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ
- montage $\theta-\theta$ (thêta-thêta) : le porte-échantillon est fixe, le tube est mobile ; l'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'un dispositif autour du porte-échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée , son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano , l'angle que parcourt le tube et le détecteur par rapport à la déviation 0 vaut θ .

Les diffractomètres de ce type sont les plus versatiles, on peut en effet faire varier la géométrie et faire :

Des mesures en bercement (*rocking curves*) : l'angle de déviation reste fixe, seul change l'angle d'incidence ;

Sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge ;

Sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble ;

De type Debye-Scherrer : le porte-échantillon est un fin tube de verre (un capillaire), et l'angle d'incidence est fixe, seul varie la position du détecteur (balayage en 2θ , ou 2θ scan). [5]

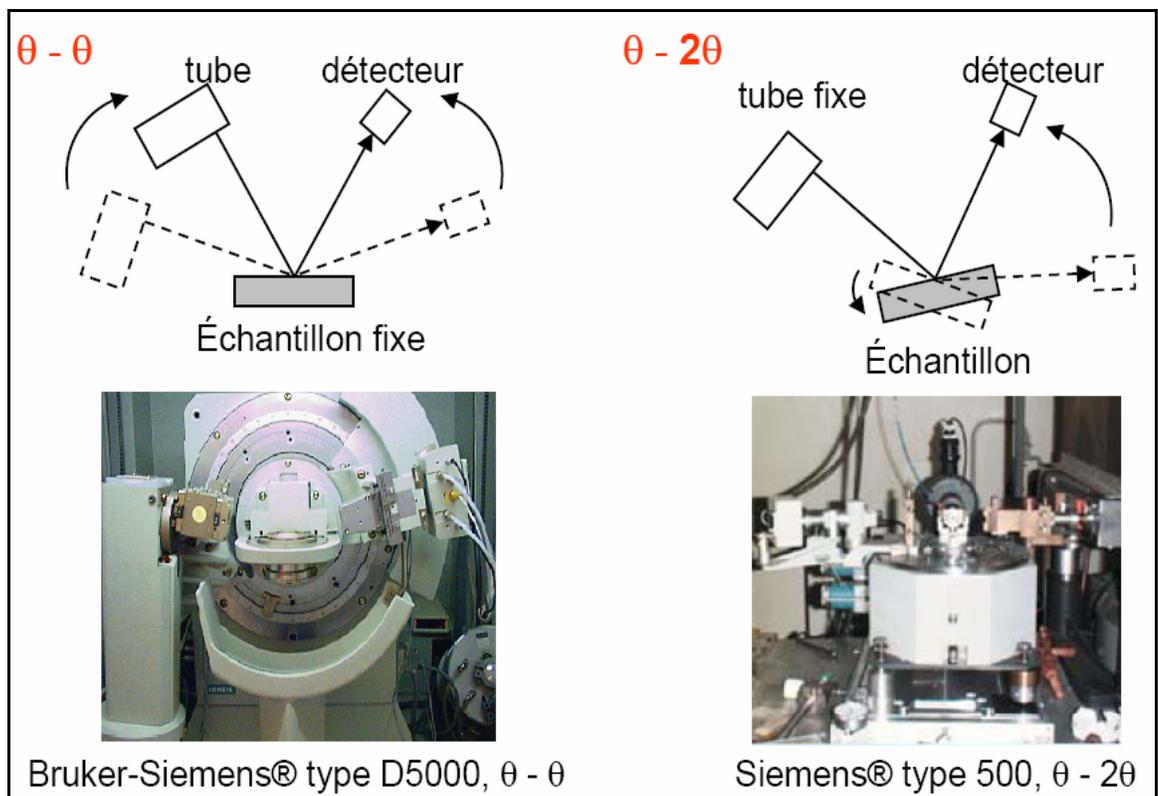


Figure 2 : Montage à deux cercles

b) Diffractomètre Bragg-Brentano :

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente dans une coupelle remplie de poudre avec un niveau plan. Dans la configuration dite « θ - θ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (**Figure 3**).

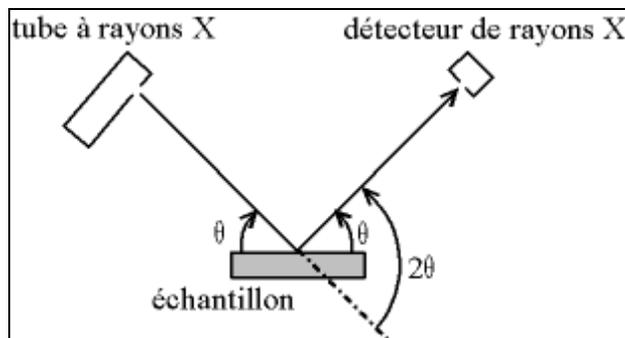


Figure 3: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

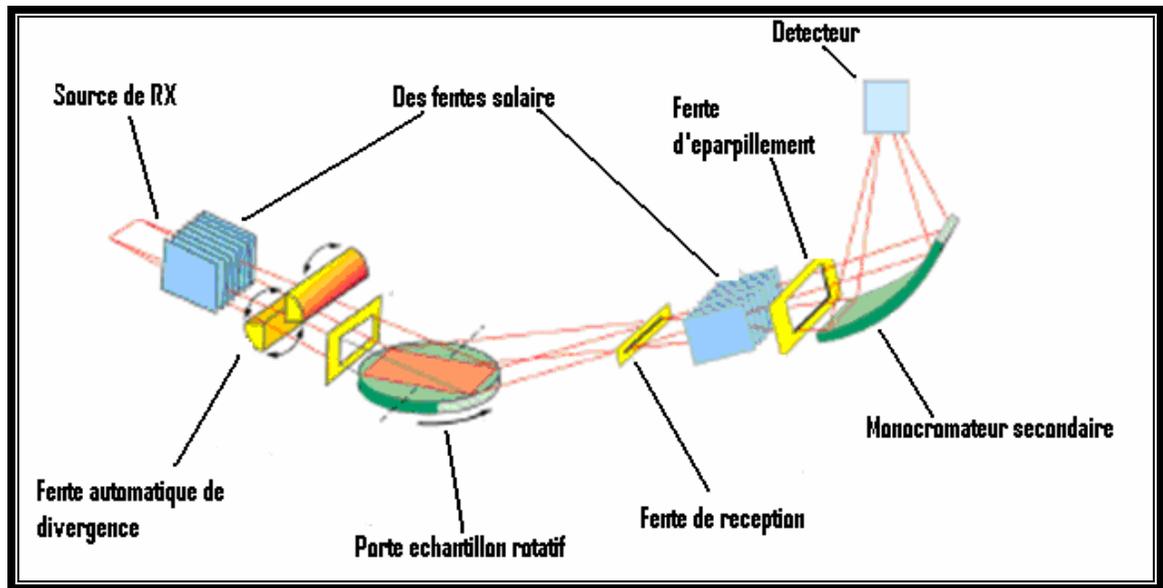


Figure 4: Le montage Bragg Brentan

La géométrie de Bragg-Brentano consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X (parfois appelée « para-focalisation », en anglais *parafocussing*) (**Figure 4**).

La propriété géométrique du cercle justifie la focalisation approchée

L'idée est d'éclairer l'échantillon avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire, les rayons X ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Ce défaut est corrigé de deux manières :

- D'une part en travaillant avec des échantillons polycristallins (pulvérulents ou massifs) isotropes, c'est-à-dire sans orientation cristalline préférentielle ;
- D'autre part en s'assurant que le détecteur est toujours symétrique au tube par rapport à l'échantillon, c'est-à-dire en fixant $\gamma = \frac{1}{2} \cdot 2\theta$; ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subit la même déviation.

Comme il s'agit d'une méthode sur poudre, on travaille avec une source monochromatique et un détecteur ponctuel. On peut remplacer le détecteur ponctuel par un détecteur linéaire ou à deux dimensions, afin d'accélérer la mesure, cependant, on n'est plus strictement en géométrie Bragg-Brentano, même si les résultats sont similaires.

c) Autres géométries :

Les diffractomètres de poudre peuvent s'utiliser avec une autre géométrie que la géométrie de Bragg-Brentano.

- **Incidence rasante**

Les mesures en incidence rasante se font à incidence γ fixe, et en faisant varier 2θ . On fait en général des mesures pour plusieurs valeurs de γ . Pour éviter que des rayons X passent par dessus l'échantillon et frappent directement le détecteur aux faibles angles, on utilise un faisceau fin et on peut placer un « couteau » (écran métallique) au-dessus de l'échantillon.

L'absorption des rayons X dépend du trajet dans l'échantillon (loi de Beer-Lambert). Au-delà d'une certaine distance d parcourue, les rayons sont trop absorbés et ne contribuent quasiment pas au signal; cette distance d choisie par convention est celle donnant 90 % du signal.

Le rayon incident parcourt une distance x_1 valant $e/\sin(\gamma)$ pour atteindre une profondeur e , et une distance x_2 valant $e/\sin(2\theta-\gamma)$ pour ressortir et frapper le détecteur. La couche d'atomes située à une profondeur e ne contribue donc de manière significative au signal que si

$$x_1 + x_2 < d$$

Soit

$$e \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) < d$$

Dans le cas d'un échantillon bicouche, l'angle d'incidence γ à partir duquel on peut détecter un pic du substrat permet de déterminer l'épaisseur de la couche située au-dessus.

- **Mesure en bercement**

Les mesures en bercement ou en balancement, consistent à faire varier l'angle d'incidence γ tout en maintenant la déviation 2θ constante. En raison de la défocalisation, il faut travailler avec un faisceau fin. On fait en général plusieurs mesures sur un intervalle de γ donné, mais en faisant varier 2θ entre chaque mesure.

Ces mesures en général sont utilisées pour déterminer l'orientation d'une couche; par exemple, dans l'industrie des semi-conducteurs, on fait croître une couche cristalline sur un monocristal de silicium. On effectue des mesures pour une plage de 2θ couvrant un pic du substrat et un pic de la couche. Les deux pics sont maximaux pour des valeurs de γ différentes, et ceci donne la désorientation entre le substrat et la couche.

- **Faisceau parallèle**

Une géométrie en faisceau parallèle permet de s'affranchir de la forme de l'échantillon. En effet, en faisceau divergent, la surface de l'échantillon doit être tangente au cercle de focalisation pour que l'on puisse faire l'hypothèse que tous les rayons frappant le détecteur subissent la même déviation. Si le faisceau est parallèle, alors la déviation ne dépend que de la direction du détecteur.

On utilise pour cela un système diffractant courbé, et dont la courbe est un arc de parabole. Le centre du tube (la ligne de l'anti-cathode sur laquelle se projettent les électrons) est placée au foyer de cette parabole. L'alignement du miroir est sans doute l'opération qui conditionne le plus la qualité de la mesure.

Cette méthode a été développée par H. Göbel [9], le système diffractant porte donc le nom de « miroir de Göbel ».

Ce système est par exemple utilisé lorsque l'on dispose d'extrêmement peu de matière. La poudre est introduite dans un capillaire, et on réalise un balayage avec le détecteur (c'est en fait la méthode de Debye-Scherrer mais avec un détecteur électronique au lieu d'un film photographique). Le faisceau parallèle peut également être utilisé pour une mesure sur une pièce non plane, voir pour une mesure non destructrice.

Le miroir est un multicouche de synthèse. La principale limitation de sa durée de vie est l'oxydation des couches, en particulier par l'ozone que peut produire la haute tension du tube.

Pour éviter ceci, les miroirs de Göbel sont sous atmosphère inerte, dans un boîtier muni de fenêtres transparentes aux rayons X.

- **Optique**

Dans la configuration Bragg-Brentano, les rayons X ont une divergence radiale, la configuration permettant la focalisation approchée. C'est donc une bande rectangulaire de l'échantillon qui est éclairée. La divergence radiale est limitée par une fente rectangulaire située entre le tube et l'échantillon, appelée « fente primaire », « fente avant » ou « fente de divergence ». Une autre fente se trouve devant le détecteur; cette fente porte le nom de « fente secondaire », « fente arrière » ou « fente anti-diffusion ». Ces fentes déterminent l'intensité qui atteint le détecteur ainsi que le bruit de fond.

Les rayons X ont également une divergence axiale. On essaie en général de limiter cette divergence axiale par des « fentes de Soller », parfois appelées « collimateurs » : il s'agit de lames de cuivre parallèles, qui absorbent les rayons qui ne sont pas parallèles aux lames. La divergence est limitée à quelques degrés (en général, entre 0,1 et 5 °). Plus la divergence est étroite, plus les pics de diffraction sont étroits, mais plus l'intensité est faible, Sans fente de Soller, on a des pics larges et dissymétriques.

d) Porte-échantillon

Dans le cas le plus simple, le porte-échantillon est une simple pièce passive soit fixe (montage θ - θ), soit motorisée (montage θ -2 θ). Il permet en général de faire tourner l'échantillon dans son plan (*spinner*) ; en effet, comme seule une petite portion de l'échantillon est éclairée (un rectangle étroit), le fait de faire tourner l'échantillon permet de balayer un disque, le signal collecté représente donc une plus grande surface d'échantillon. Ceci permet d'englober plus de cristallites, et donc d'avoir une meilleure représentation statistique.

Le porte-échantillon peut également être un passeur : on charge plusieurs échantillons, et ceux-ci sont mesurés successivement, ce qui permet de mesurer plusieurs échantillons sans avoir besoin d'intervenir pour les changer. Dans certains cas, le passeur est distinct du porte échantillon, il amène l'échantillon au porte-échantillon ; on peut par exemple avoir une mesure automatisée avec un échantillon provenant d'une chaîne de production par une bande convoyeuse.

Pour certaines mesures, notamment de texture ou de contraintes, il est nécessaire de faire varier la position de l'échantillon sous le faisceau (le faisceau est alors ponctuel). On utilise pour cela un goniomètre à trois cercles ou « berceau d'Euler » :

- Balancement de l'échantillon Ω (ou θ lorsque l'on est en géométrie Bragg Brentano) ;
- Inclinaison χ ou ψ (la différence étant la référence 0) .
- Rotation dans le plan φ .

À ceci se rajoute la position 2θ du détecteur, on parle donc de « montage à quatre cercles ».

Le porte-échantillon peut aussi faire varier la position de l'échantillon selon les axes x , y et/ou z (Figure 5).

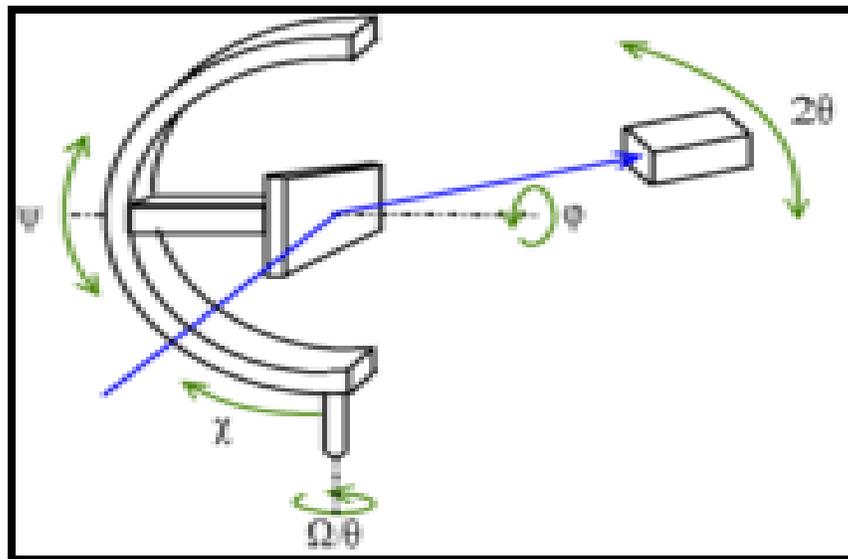


Figure 5 : Montage à quatre cercles : porte-échantillon sur berceau d'Euler (goniomètre à trois cercles)

III. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre :

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [10] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal.

III.1. Position des raies de diffraction :

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} .

On peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

III.2. Intensités intégrées :

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes).

En effet, l'intensité intégrée $I_{\vec{h}}$ d'une raie de diffraction \vec{h} est proportionnelle

au carré du module du facteur de structure $F_{\vec{h}}$ défini comme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j N_j \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{\vec{h}}}{\lambda^2})$$

Où, \vec{x}_j de coordonnées (x_j, y_j, z_j) , est la position de l'atome j dans la maille.

\vec{h} est un vecteur $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ du réseau réciproque.

N_j est le taux d'occupation de l'atome j sur le site.

f_j est, pour les rayons X, le facteur de diffusion atomique

$$f_j = f_0(\theta) + f_j'(\lambda, \theta) + i f_j''(\theta)$$

f_j' et f_j'' sont appelés facteurs de diffusion anomaux.

Pour les neutrons, f_i est la longueur de diffusion cohérente ou longueur de Fermi (grandeur indépendante de l'angle).

Le facteur

$$D_i = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-B_j \frac{1}{4d_{hkl}^2}\right)$$

est le terme qui prend en compte l'influence des déplacements atomiques (définis par les B_j) par rapport aux positions d'équilibre. On l'appelle aussi facteur de Debye-Waller.

Dans le cas de déplacements atomiques isotropes D_i prend la forme :

$$D_i = \exp [-8\pi^2 U_i \sin^2 \theta / \lambda^2],$$

et pour des déplacements anisotropes, D_i prend une forme plus générale qui s'écrit :

$$D_i = \exp [-2\pi^2 (u_{11} h^2 a^{*2} + \dots + u_{12} hka^* b^* + \dots)].$$

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$I_{\bar{h}} = S m_{\bar{h}} L_P |F_{\bar{h}}|^2$$

Où S est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions

$m_{\bar{h}}$ est la multiplicité de la réflexion

L_P est le facteur de Lorentz - Polarisation.

En ajustant les intensités calculées sur les intensités observées, on peut affiner la structure cristallographique des composés.

IV. Profils des raies de diffraction :

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $g(x)$:

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

IV.1. Contribution instrumentale :

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale [3-5] :

- La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source.

- La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon.
- Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et ses collaborateurs [7].

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ .

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la **Figure 6**

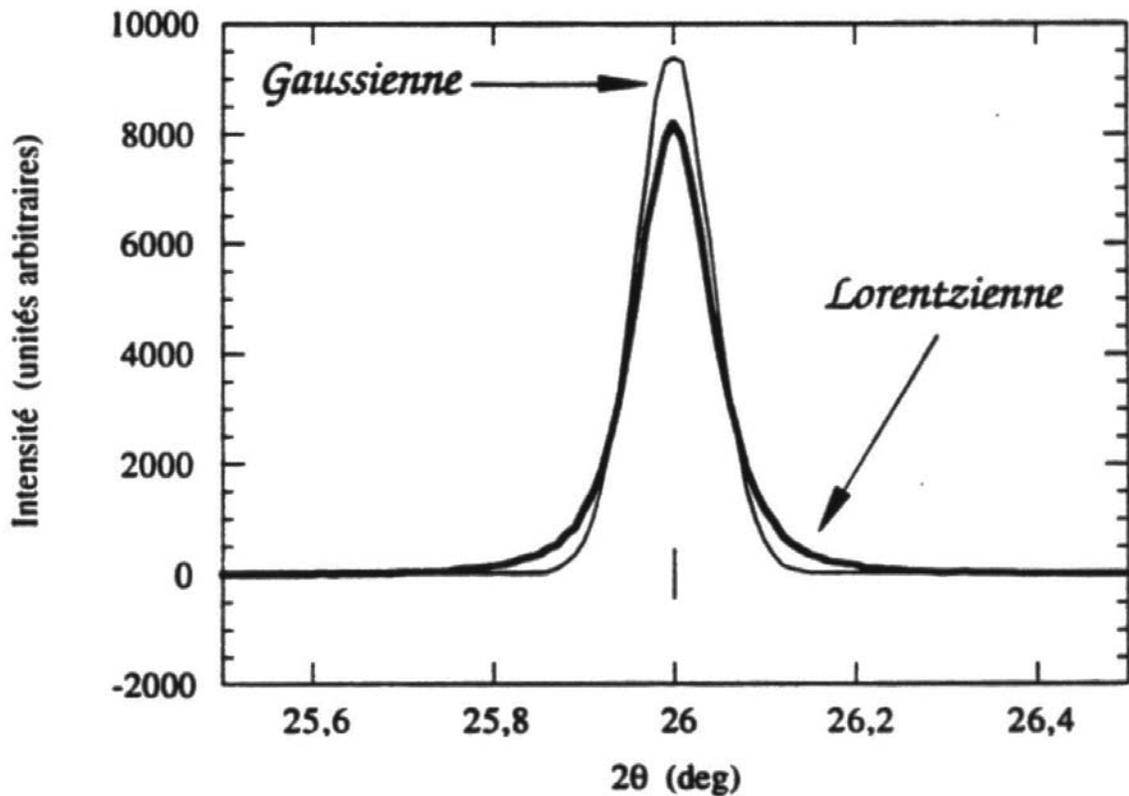


Figure 6 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien (d'après [6])

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne [11] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [12,13].

La fonction gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2}$$

La fonction lorentzienne est définie par :

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

La fonction de Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\}$$

Où **erf** est la fonction d'erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [12],

qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$$

η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

IV.2. Contribution de l'échantillon :

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

- **La taille des cristallites :**

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites, s'exprime à partir de la formule de Scherrer [3], [4], [14] qui lie la largeur intégrale β à la taille D des domaines diffractants dans la direction du vecteur de

diffusion | $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$

Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de [16], [17].

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} , \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y(2\theta) d(2\theta)}{y_{max}}$$

Cependant, pour un profil gaussien ou lorentzien, la relation entre β et $\Delta(2\theta)$ est plus simple.

Profil gaussien :

$$\Delta(2\theta)_G = \beta_G 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

Profil lorentzien :

$$\Delta(2\theta)_L = \beta_L \frac{2}{\pi}$$

- **Les microdéformations :**

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion Δd des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque, qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque [3], [10]. On a alors $\Delta(2\theta)_{\text{contrainte}} = 2\varepsilon \tan\theta$, où ε représente la déformation du réseau cristallin

IV.3. Séparation des deux types d'élargissements :

La représentation de Williamson-Hall [17] est un diagramme qui permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Ce diagramme consiste à représenter

$\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$. On a :

$$\beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon d^* = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

pour une famille de réflexions (hkl).

Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- La taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

III.4. Correction des élargissements expérimentaux :

La détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale [3], [4].

Profil gaussien

$$\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{expé}^2 - \beta_{instr}^2}$$

Profil lorentzien

$$\beta_{éch} = \beta_{expé} - \beta_{instr}$$

V. Conclusion :

En résumé, la diffraction sur poudre permet :

- ✓ L'identification des phases
- ✓ L'analyse quantitative du mélange des phases
- ✓ L'affinement de structures cristallographiques en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales
- ✓ La mesure de la taille des cristallites
- ✓ La mesure des contraintes locales

- ✓ L'analyse de textures

VI. Méthode d'ajustement de profils :

VI.1. Ajustement du profil total par contrainte de la maille ("PATTERN MATCHING") :

Dans cette procédure, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural, mais les paramètres approximatifs de la maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace doivent être introduits.

Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire i du diagramme est modélisé par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ki}$$

où y_{bi} représente le bruit de fond au pas i ,

$\Omega_{ki} = \Omega(2\theta_k - 2\theta_i)$ est la fonction décrivant le profil expérimental,

I_k est l'intensité intégrée de la raie k contribuant au pas i .

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

- * la détermination de la fonction de profil décrivant au mieux le profil des réflexions obtenues [13].
- * l'ajustement ou le pointage du fond continu.
- * la détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction.

* la correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, défocalisation de l'échantillon, asymétrie....) [4].

* l'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions.

* la vérification de la symétrie proposée.

Cette méthode constitue donc une première étape nécessaire permettant ensuite de mener un affinement de structure dans de bonnes conditions.

VI.2. Affinement des structures par ajustement de profil total :

En 1969, Rietveld [18], [19] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe d'autres méthodes basées sur le calcul ab-initio [6], [20].

La procédure d'affinement minimise, par méthode des moindres carrées ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_{obs_i} - y_{calc_i} \right\}^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable y_{obs_i} (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type.

Pour les affinements par moindres carrés, le poids statistique est égal à

$1/y_{obs_i}$, alors que pour un affinement par maximum de vraisemblance, il vaut $1/y_{calc_i}$

y_{calc_i} est le nombre de coups calculés au pas i et défini par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} Lp_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T$$

où l = indice de sommation sur les différentes phases en présence.

k = indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i .

S_l = facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées.

m_{lk} = facteur de multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion.

Lp_{lk} = facteur de polarisation (et de Lorentz).

O_{lk} = facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle.

F_{lk} = facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique).

T = facteur d'absorption.

Ω_{ilk} = fonction de profil expérimental décrivant les pics.

La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité du traitement :

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

- Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs,i} - y_{calc,i}|}{\sum_i y_{obs,i}}$$

➤ Le résidu de Bragg

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i |I_{obs,i}|}$$

Où $I_{obs,i}$ est l'intensité intégrée observée de la $i^{\text{ème}}$ réflexion. Elle s'écrit :

$$I_{obs,i} = \sum_k I_{calc,k} \Omega_{ik} \frac{y_{obs,k} - y_{b_k}}{y_{calc,k} - y_{b_k}}$$

On utilise parfois le R-facteur de structure défini par :

$$R_F = \sum_i \left| \sqrt{I_{obs,i}} - \sqrt{I_{calc,i}} \right| / \sum_i \sqrt{I_{obs,i}}$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}}$$

* Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou **g.o.f** (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C}$$

Avec $N - P + C$ est le nombre de degré de liberté

N est le nombre d'observations indépendantes

P est le nombre de paramètres ajustés

C est le nombre de contraintes entre ces paramètres

M est la fonction à minimiser

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

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

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé le programme développé par

J. Rodriguez-Carvajal [21] et appelé FULLPROF. Ce programme utilise tous les concepts décrits plus hauts.

VI.3. Ajustement individuel des profil expérimentaux:

Cette méthode consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental, sans aucune référence à la maille ou à la structure cristallographique du composé. La seule contrainte est liée au choix du profil analytique de la raie dont l'intensité, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur sont des paramètres ajustables par une méthode de minimisation par moindres carrés ou par maximum de vraisemblance. Les ajustements individuels de profils présentés s'effectuent souvent à l'aide du programme Winplotr [22].

BIBLIOGRAPHIE

- [1]Ch. Muller, Thèse, Université J. Fourier –Grenoble 1 (1996).
- [2] N. Benchiheb, Thèse de magister, Université de Constantine (2001).
- [3]J.Pannetier, Powder diffraction techniques., cours de la formation doctorale HERCULES.*Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies.*
- [4]Springer-Verlag, Ed. Phys, Vol. 1, 207 (1994)
- [5]P J.Ian Langford and D. Louër, Rep. Prog.Phys., 59, 131-234(1996)
- [6]N.Tancret, *Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre : application à quelques oxydes*, Thèse, Université de Lille (1995)
- [7]Caglioti G., Paoletti A., Ricci F P., *Nuclear Instruments*, **3**, 223 (1958)
- [8] J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, (2000).
- [9]M. Schuster and H. Göbel, *J Phys D* 28 A270-275(1995)
- [10] Muller Ch., Thèse, Université J. Fourier -Grenoble 1 (1996)
- [11]G. K .Wertheim, M. A .Butler, K.W.West, D. N. E. Buchana, *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shape*. Rev. Sci. Instrum., **45**(11), 1369 (1974)
- [12] Hastings J. B., Thomlimson W., Cox D. E., *J. Appl. Cryst.*, **17**, 85 (1984)
- [13]Young R A., Wiles D. B., *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982)
- [14]A.Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Editions Dunod, Paris (1956)
- [15] Bertaut E. F., *Acta. Cryst.*, **3**, 14 (1950)
- [16] Bertaut E. F., Thèse, Université de Grenoble (1949)
- [17] Williamson G. K., Hall W.H., *Acta. Metallurgica*, **1**, 22 (1953)
- [18] Rietveld H. M., *Acta. Cryst.*, **22**, 151 (1967)
- [19] Rietveld H M., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)

[20] M .Anne, *Dét. structurale ab-initio à partir de diagrammes de diffraction de poudres*, Formation permanente du CNRS, Nantes (1994)

[21] J.Rodriguez-Carvajal, Fullprof : a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XVth congress of the international union of Crystallography, Toulouse (1990)

[22] T.Roisnel, J.Rodríguez-Carvajal, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer (2000)

CHAPITRE II

La chimie des oxalates de Plomb, Cuivre et titane

I. Introduction :

Notre travail se repose principalement sur l'étude des précurseurs a base d'oxalates mixtes et essentiellement ceux préparer a base de Ti, Pb, Cu. Alors dans ce chapitre on a décidé de présenter quelques données bibliographiques relatives à la synthèse, propriété et caractérisation structurale de ces derniers.

II. Les oxalates de plomb :

II.1- Oxalate de plomb anhydre :

Il peut être obtenu par addition d'oxalate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Le précipite obtenu est alors sèche a 120°C pendant 24 heures.

Des cristaux de PbC_2O_4 on été également obtenus [1] 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 a 61°C durant 2 à 24 heures. La structure de PbC_2O_4 a été résolue par Christensen et al .[2] à partir des données de la diffraction des rayons X et de celle de la diffraction neutronique .Ce compose cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille :

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

II.2- les oxalates de plomb hydrate $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$:

Virovets [3] a étudié la structure de $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 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 [4] a obtenu le compose trihydraté $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ par évaporation lente de la solution obtenu à partir de plomb PbCO_3 , d'acide perchlorique HClO_4 et d'acide oxalique. Ce composé est triclinique avec les

paramètres de maille suivants : $a=6,008(1)\text{Å}$, $b=6,671(1)\text{Å}$, $c=8,493(1)\text{Å}$, $\alpha=74,70(1)^\circ$, $\beta=74,33(1)^\circ$ et $\gamma=80,98(1)^\circ$.

II.3- L'oxalate nitrate de plomb dihydraté $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

II.3.1- Première méthode de préparation :

H.L.Choi et *al.* [5] ont obtenu ce composé en ajoutant une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 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 : $a=10,613(2)\text{Å}$, $b=7,947(2)\text{Å}$, $c=6,189(1)\text{Å}$, $\beta=104,48(1)^\circ$.

II.3.2- Deuxième méthode de préparation :

Dans un premier temps, $5 \cdot 10^{-3}$ mole de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a été dissout [6] dans une solution contenant 30ml d'eau et 8ml de nitrate de titanyl $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 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 : $a=10,623(2)\text{Å}$, $b=7,9559(9)\text{Å}$, $c=6,1932(5)\text{Å}$, $\beta=104,49(1)^\circ$.

La structure de $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2$ 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.

II.4- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium hexa hydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$:

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 [7] dans 2ml d'acide nitrique de concentration égale à 3 mol.l^{-1} à température ambiante. A cette solution portée à 345K, une solution d'acide oxalique de concentration égale à 0.5 mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique avec des paramètres de maille suivants :

$$a = 9,537(1) \text{ \AA} , b = 29,622(3) \text{ \AA} , c = 8,9398(9) \text{ \AA} , \beta = 121,19(4)^\circ .$$

II.5- L'oxalate mixte de plomb et de zirconium octahydraté $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$:

L'oxalate mixte a été obtenue [7] 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 : $a = 22,426(4) \text{ \AA}$, $b = 11,559(2) \text{ \AA}$, $c = 8,855(1) \text{ \AA}$.

II.6- Chlorure oxalate de plomb $Pb_2Cl_2(C_2O_4)$:

En premier temps, une solution 'A' a été préparée [8] en dissolvant $5 \cdot 10^{-3}$ mole de $Pb(NO_3)_2$ dans 5ml d'une solution concentrée d'acide nitrique diluée par 30ml d'eau. Une deuxième solution 'B' a été obtenue par dissolution de 15ml d'une solution de $TiCl_4$ de concentration 0.5 mole.l^{-1} , dans une solution contenant 25ml d'une solution d'acide oxalique de concentration 0.5M et 10ml d'une solution d'ammoniaque de concentration 1M, le pH final de cette solution étant compris entre 1 et 2. La solution 'A' a été portée sous agitation à $60^\circ C$, 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. Les oxalates de Titane :

Les oxalates de titane n'ont jamais pu être obtenus et toute tentative de préparation aboutit soit à la formation de d'hydroxyoxalates, soit à la formation de peroxosulfates [9]. En revanche, on connaît quelques composés de l'ion titanyle.

a. l'oxalates de titanyle hydraté $TiOC_2O_4 \cdot nH_2O$:

Il est préparé par action d'un mélange de chlorure de titane dissous dans l'acétone sur l'acide oxalique dans le même solvant [9]

b. Le dihydrogénodioxalate de titanyle $H_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$:

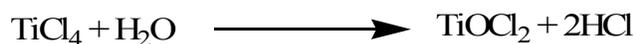
Il a été isolé par Péchard [10] en décomposant le sel de baryum $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ par l'acide sulfurique et en évaporant le filtrat sous vide.

c. Le diammoniaquodioxalate de titanyle hydraté $(NH_4)_2TiO(C_2O_4) \cdot H_2O$:

Ce composé a été obtenu par dissolution de l'hydroxyde de titane, fraîchement précipité à partir de l'hydrolyse du tétrachlorure de titane, dans un excès de solution d'hydrogénéoxalate d'ammonium [11,12] un mélange des deux phases $(NH_4)_2TiO(C_2O_4) \cdot H_2O$ et $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ est récupéré par précipitation dans

Chapitre II : La chimie des oxalates de plomb, cuivre et titane

l'alcool ou évaporation à sec. Afin d'obtenir uniquement le sel de titane, Van De Velde [13] a utilisé une solution d'ammoniac au lieu d'une solution d'oxalate d'ammonium. Les réactions successives de cette synthèse sont les suivantes :



L'addition d'alcool à cette solution ammoniacale donne des cristaux incolores de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 13,473(2) \text{ \AA}$; $b = 11,329(1) \text{ \AA}$; $c = 17,646(2) \text{ \AA}$; $\beta = 126,66^\circ$ [55]

La décomposition thermique a été étudiée par Papazian [14] qui propose le mécanisme suivant :



Selon une autre étude, l'élimination de l'eau s'effectuerait en deux étapes, chacune correspondant au départ d'une demi-molécule d'eau. La phase demihydratée $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ obtenue entre 30 et 80 °C, cristallise dans le même système monoclinique que son précurseur avec des paramètres de maille légèrement plus faibles [15] $a = 13,395 \text{ \AA}$; $b = 11,263 \text{ \AA}$; $c = 17,480 \text{ \AA}$; $\beta = 126,29^\circ$.

d. Le dihydroxyoxalate de titanyle monohydraté $Ti_2O_2(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$:

H.L. Choi[16] l'a obtenu par réaction entre le nitrate de titanyle $TiO(NO_3)_2$ et une solution de l'acide oxalique dans l'éthanol sous agitation et chauffage à $60^\circ C$ pendant 12 heures, $TiO(NO_3)_2$ ayant été préparé par acide de $TiCl_4$ sur HNO_3 . Le composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille : $a = 10,503(2) \text{ \AA}$; $b = 15,509(3) \text{ \AA}$; $c = 9,700(1) \text{ \AA}$, groupe d'espace $C222_1$.

IV. Les oxalates de cuivre :

a. L'oxalate de cuivre hydraté $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$:

L'oxalate de cuivre(II) a été préparé [17] par précipitation de solutions aqueuses de sulfate de cuivre ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) et l'oxalate de potassium ($0,13 \text{ mol L}^{-1}$).

Le produit a été séché dans une température de $120^\circ C$ pendant 5 jours avant usage.

b. $[(PMDT) Cu\text{-ox-Zn (PMDT)] \cdot (BPh_4)_2 \cdot 2CH_3CN$:

Une solution **A** a été préparée à base d'une solution de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($0,005 \text{ mol}$) et $PMDT$ ($0,015 \text{ mol}$) et $Na_2C_2O_4$ ($0,005 \text{ mol}$) et une deuxième **B** avec $Zn(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0,005 \text{ mol}$) et $PMDT$ ($0,015 \text{ mol}$) [18]

Le mélange des deux solutions A et B additionné à $NaBPh_4$ donne directement un produit bleu qui sera lavé et recristallisé dans une solution de CH_3CN

(PMDT): Pentamethyldiethylenetriamine,

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.Grases et Y.Ruiz et A.Costa-Bauza, *J.Colloid and Interface Science*, 155 (1993) 265.
- [2] A.N.Christensen, D.E.Cox et M.S.Lehmann, *Acta Chem.Scand.*, 43 (1989) 19.
- [3] A.Virovets, D.Y.Naumov, E.V.Bodyrena et N.N.Podbrezskaya, *Acta Cryst.*, C49 (1993) 1882.
- [4] H.Sheng-Hua, W.Ru-Ji et T.C.W.Wak, *J.Cryst.Spectro Res.* 2 [2] (1990) 99.
- [5] H.L.Chois, N.Ishizawa, N.Enomoto et Z-e. Nakagawa, *Powder Diffraction* 11 [1] (1996) 7.
- [6] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, P.Bérnard-Rocherullé, D. Louër, *Solid State Science*, 3 (2001) 847-858
- [7] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, M.Louër, and D. Louër, *Chem.Mater.*, 12 (2000) 2324-2333.
- [8] C.Boudaren, M.Louër, J.-P.Auffrédic and D. Louër, *Powder Diffraction* 18[3] (2003) 205-213.
- [9] D.Brodhent, D.Dollimore et J.Dollimore, *Analyst*.94 {1969) 543,London.
- [10] Pechard, C.R. *Acad. Sci. Paris*, 116(1893)1513
- [11] G. Paris, these N°276 Université de Lyon, Decembre1967.
- [12] M. Ezahri, these N°164 Université Claude Bernard Lyon-I 1994
- [13] G. M. H. Van De Velde, S. Harkema et P.J. Geeings, *Inorg. Chim. Acta* 11 (1974)243.
- [14] H. A. Papazian, P.J. Pizzolato, J.A. Patrick. *J. Am. Ceram. Soc.* 54(1974)250.
- [15] G.M.H.Van De Velde et P. J. D. Oranje, *Thermal Analysis* 1(1974)851
- [16] H-L Choi, N. Enomoto, N. Ishizawa et Z-e Nakagawa, *Powder Diffraction* 9 [3] (1994)187-188
- [17] A. Coetzee, D.J. Eve, M.E. Brown, *J. Therm. Anal.* 39 (1993) 947–973.
- [18] R.N. Patel, Nripendra Singh, K.K. Shukla, U.K. Chauhan ,S. Chakraborty , J. Niclos-Gutierrez, A. Castineiras , *Journal of Inorganic Biochemistry* 98 (2004) 231–237

CHAPITRE III

**Synthese et etude struclurale et spectroscopie
des oxalates mixtes a base Cu**

I. Introduction :

Etudier un composé, c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques, qui deviennent indirectement accessibles devant le grand pouvoir de pénétration des rayons X [1] à travers la matière cristalline. Une telle étude fine à l'échelle atomique a permis de faire une image plus précise de la structure de la matière et a servi de base à plusieurs méthodes de détermination des structures moléculaires, qui nécessite deux grandes étapes :

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

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse et l'études cristallographique des oxalates à base de cuivre.

II. Mode opératoire :

Avec notre élément de base (Cu), on a synthétisé deux produits, on utilisant deux méthode différentes :

La première consiste à dissoudre l'oxalate de sodium dans 10ml d'eau distillée, puis on lui a ajouté progressivement une solution de CuCl_2 .

Avec ça on a put obtenir un précipité Bleu qui a été lavé, filtré et laissé séché à température ambiante.

Pour la deuxième méthode, on a essayé d'introduire le Zinc, alors on a dissout les chlorure de Zn avec les chlorure du cuivre puis on a ajouté l'acide oxalique progressivement sous agitation. Après lavage, filtration et séchage ; le résultat était un précipité Bleu.

III. Etude cristallographique :

III.1. Premier composé $Cu (C_2O_4)_n \cdot nH_2O$:

III.1.1- Enregistrement et exploitation des spectres :

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

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano [2]. L'enregistrement a été effectuée sur le domaine angulaire 10° - 45° (2θ) avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas.

La *figure III.1* montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $Cu (C_2O_4)_n \cdot nH_2O$.

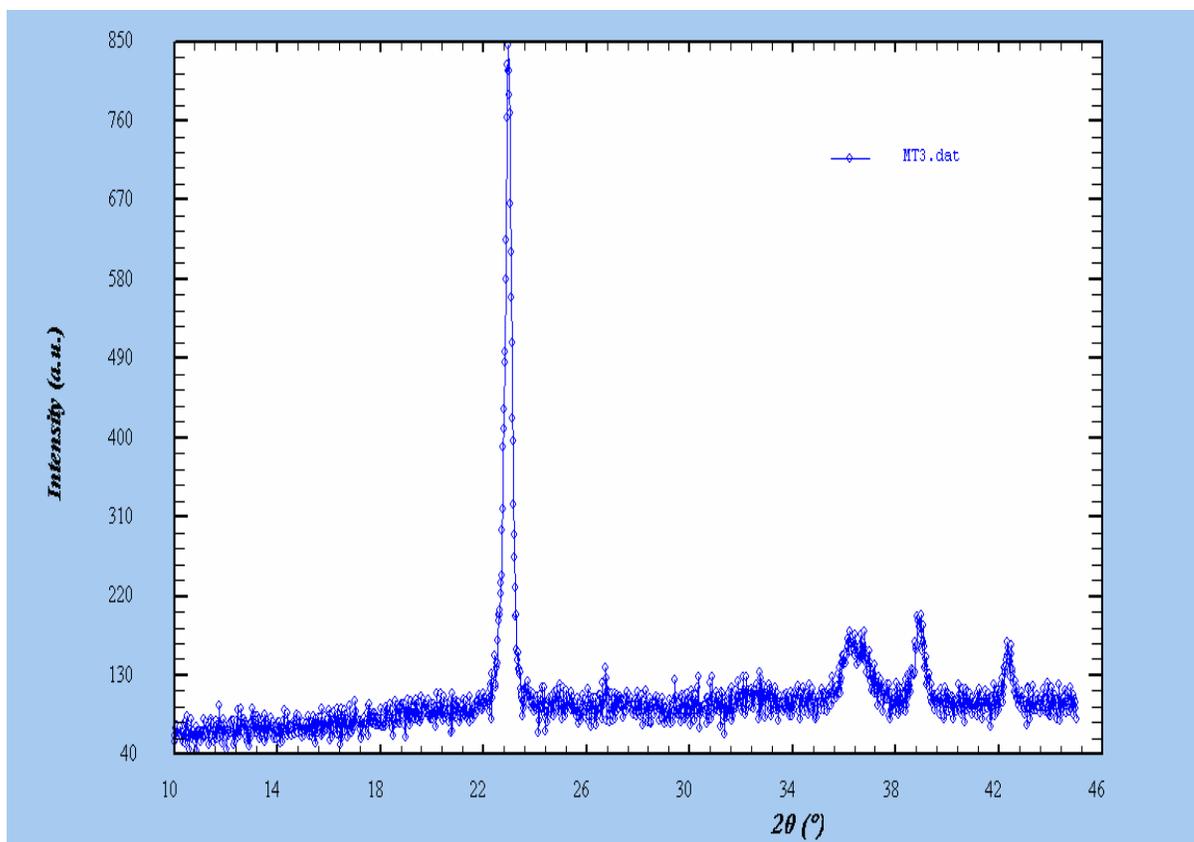


Figure III.1 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n\text{H}_2\text{O}$

III.1.2- Résultats et discussions :

a) Détermination des positions des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «win-fit» du logiciel WinPloter [3]. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu.

Le résultat de Fitting obtenu par ce logiciel, pour la raie 23.55° en 2θ pour le composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n\text{H}_2\text{O}$ est représentée dans les **figures III.2 - III.3**.

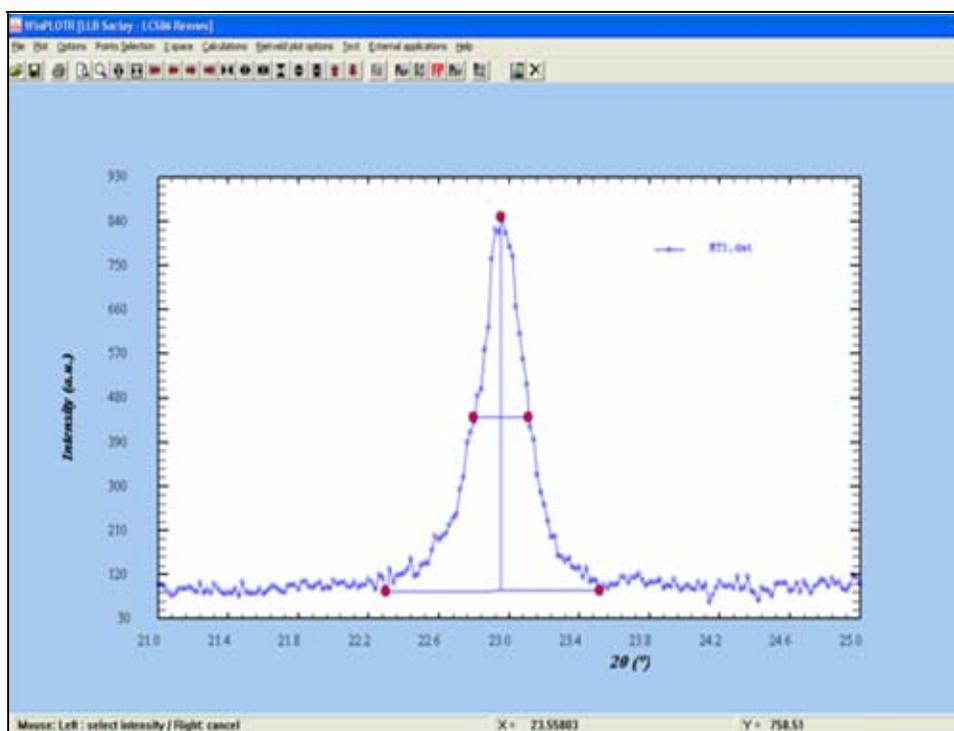


Figure III.2: Exemple d'application de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \text{H}_2\text{O}$

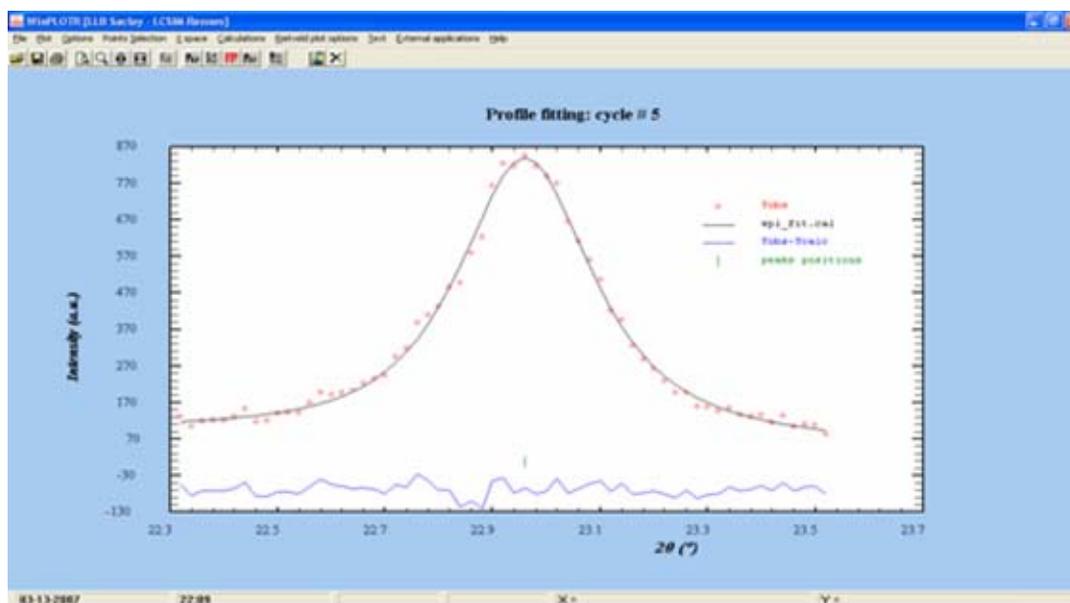


Figure III.3: Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de la raie 23.55° en 2θ du composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \text{H}_2\text{O}$

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

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

Position	Intensité	Facteur de qualité	
		R_p	R_{wp}
22.901	841.4	4.4	6.2
32.040	102.9	5.3	6.7
33.000	112.2		
36.249	18.7		
36.944	12.6	4.7	6.2
38.833	12.9	4.4	6.4
39.061	8.4		
42.441	13.9		
46.663	3.1	3.8	5.6
51.467	8.6	6.1	5.8
52.034	11.3	3.4	5.2
53.442	23.6		
59.928	18.7	4.8	6.5
60.498	4.9	4.6	6.0
65.898	5.2		
69.637	12.9		
73.192	11.1	4.7	6.3
74.536	8.4		
76.950	3.7		
Moyenne générale		$R_p = 4.6$	$R_{wp} = 5.88$

b) Indexation du diagramme de poudre :

L'indexation du diagramme de poudre a été réalisée à l'aide du programme **DICVOL 04** [4] et a conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$a = 8.1679$ (3) Å, $b = 5.6859$ (3) Å, $c = 7.7783$ (3) Å, $\beta = 101.505^\circ$ (4) et $V = 353.98 \text{Å}^3$, avec les figures de mérite $M_{19} = 11.4$ et $F_{19} = 6.9$ (0.0120, 230).

Les détails de cette indexation sont résumés dans le *tableau III.2*

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

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

N	D _{CAL}	D _{OBS}	HKL	2 θ _{OBS}	2 θ _{CAL}	$\Delta 2\theta$
1	3.87565	3.88018	2 0 -1	22.901	22.928	-0.027
2	2.79005	2.79121	1 1 2	32.040	32.054	-0.014
3	2.71108	2.71217	2 1 -2	33.000	33.014	-0.014
4	2.47614	2.47619	1 2 1	36.249	36.250	-0.001
5	2.43232	2.43118	3 1 -1	36.944	36.926	0.018
6	2.31755	2.31716	2 2 0	38.833	38.826	0.007
7	2.30401	2.30416	2 1 2	39.061	39.064	-0.003
8	2.12695	2.12814	1 1 3	42.441	42.466	-0.025
9	1.94535	1.94495	3 2 0	46.663	46.653	0.010
10	1.77396	1.77412	1 3 1	51.467	51.472	-0.005
11	1.75657	1.75612	4 1 1	52.034	52.020	0.014
12	1.71283	1.71312	2 3 0	53.442	53.452	-0.010
13	1.54215	1.54228	4 0 -4	59.928	59.934	-0.006
14	1.52986	1.52910	2 0 -5	60.498	60.465	0.033
15	1.41629	1.41627	5 2 -1	65.898	65.897	0.001
16	1.34938	1.34909	4 0 -5	69.637	69.620	0.017
17	1.29188	1.29208	6 0 -3	73.192	73.205	-0.013

18	1.27198	1.27208	3 2 4	74.536	74.542	-0.006
19	1.23807	1.23808	2 4 2	76.950	76.950	0.000
M (19)				11.4		
F (19)				6.9(0.0120, 230)		

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS*AIDS 83 [5] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement : $a = 8.1652(2) \text{ \AA}$, $b = 5.6858(6) \text{ \AA}$, $c = 7.7921(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101.5534(3)^\circ$ et $V = 54.4218(5) \text{ \AA}^3$.

L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace **Pm**.

III.2. Le deuxième composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

III.2.1- Enregistrement et exploitation des spectres :

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectuée sur le domaine angulaire $10^\circ - 70^\circ$ (2θ) avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas.

La *figure III.4* montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

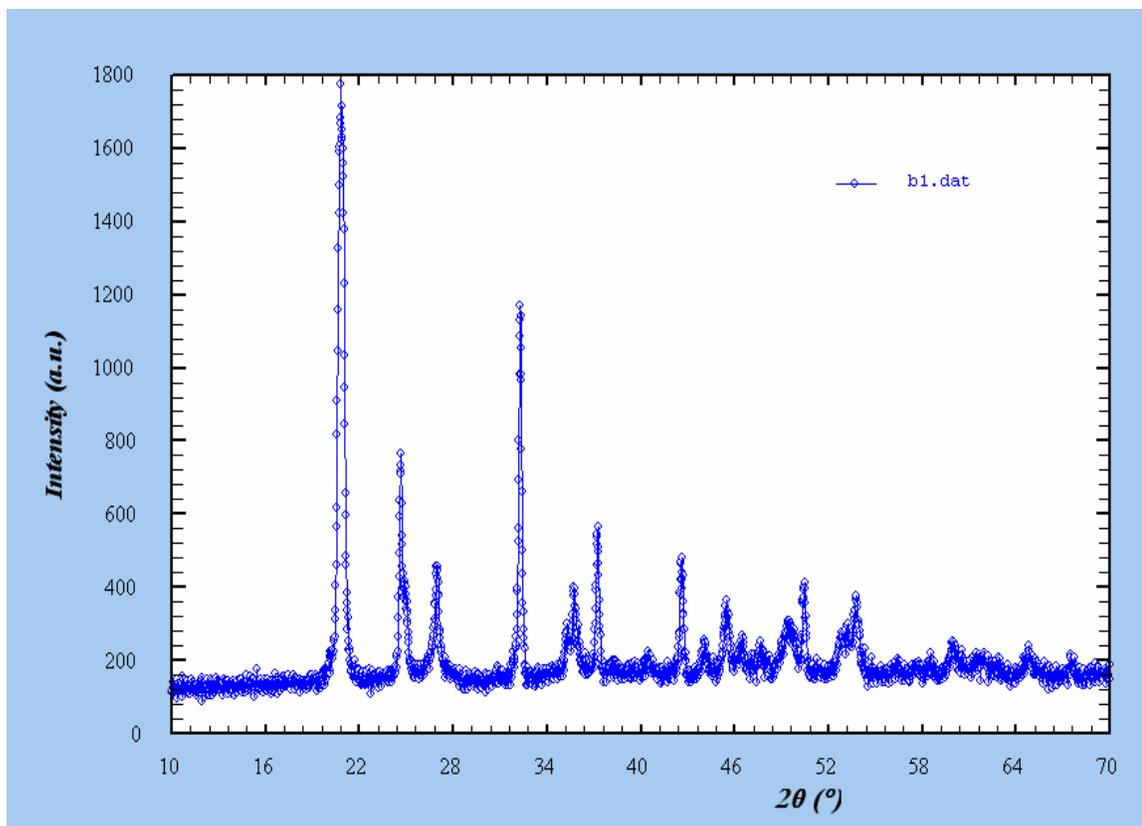


Figure III.4 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

III.2.2- Résultats et discussions :

a) Détermination des positions des raies :

Avec le même logiciel « Winplotr », on a pu déterminer les positions des raies une-à-une, et relever les intensités et les facteurs de qualité de chacune d'elle (c'est ce que on appelle le **Fitting**).

Le résultat du fitting est résumé dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Résultat du Fitting obtenu par le programme « win-fit » du logiciel WinPloter pour le composé CuZn (C₂O₄)₂, n H₂O

Position	Intensité	Facteur de qualité	
		R _p	R _{wp}
20.8261	739.9	6.5	7.9
24.6247	135.8	3.4	4.2
24.8679	67.9		
24.9322	60.6		
26.7040	2.3	3.7	4.9
26.8252	30.8		
26.9106	29.8		
26.9832	75.9		
32.2673	268.9	3.0	4.2
32.3615	66.4		
35.7743	23.3	3.7	5.0
37.2090	57.2		
42.5791	40.2	3.5	4.9
44.1032	7.8	4.3	5.5
44.1621	10.7		
44.2915	3.7		
45.7183	8.9	2.8	4.5
46.2427	8.2	3.6	4.7
46.4238	2.4		
46.4999	3.1		
49.2518	6.3	2.8	4.0
49.8432	3.2		
49.9340	4.0		

50.4871	19.1	2.5	3.6
50.5748	18.1		
53.1123	15.3	4.0	5.4
53.2619	13.8		
Moyenne générale		Rp = 3.55	Rwp = 4.76

b) Indexation du diagramme de poudre :

L'indexation du diagramme de poudre a été réalisée comme dans l'étude précédente à l'aide du programme **DICVOL 04** [4] et a conduit à une maille monoclinique de paramètres : $a = 8.4832 \text{ \AA}$, $b = 7.5977 \text{ \AA}$, $c = 8.3404 \text{ \AA}$, $\beta = 104.497^\circ$ et $V = 520.44 \text{ \AA}^3$

Avec les figures de mérite $M_{2\theta} = 10.4$ et $F_{2\theta} = 14.4(0.0148, 127)$

Les détails de cette indexation sont résumés dans le *tableau III.4*

Tableau III. 4 : Détails de l'indexation par DICVOL du $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{ H}_2\text{O}$

Hkl	2 θ cal	2 θ obs	Diff 2 θ	d(obs)	d (cal)
1 1 1	20.826	20.822	0.004	4.26184	4.26269
2 1 -1	24.625	24.662	-0.037	3.61234	3.60701
1 1 -2	24.868	24.911	-0.043	3.57756	3.57149
0 1 2	24.932	24.955	-0.023	3.56848	3.56528
2 0 1	26.704	26.682	0.022	3.33560	3.33827
2 0 -2	26.825	26.790	0.035	3.32080	3.32504
1 0 2	26.911	26.914	-0.003	3.30171	3.31006
1 2 -1	26.983	27.009	-0.026	2.77207	3.29858
1 0 -3	32.267	32.277	-0.009	2.76421	2.77128
0 2 2	32.361	32.332	0.030	2.50795	2.76669

2 2 1	35.774	35.779	0.005	2.41447	2.50763
0 3 1	37.209	37.177	0.032	2.12156	2.41650
4 0 -1	42.579	42.596	-0.017	2.05172	2.12078
4 0 0	44.103	44.068	0.035	2.04912	2.05327
4 0 -2	44.162	44.161	0.001	2.04343	2.04915
4 1 -1	44.292	44.308	-0.017	3.31046	2.04269
4 1 0	45.718	45.737	-0.018	1.98292	1.98216
2 1 3	46.243	46.250	-0.007	1.96165	1.96135
2 1 -4	46.424	46.407	0.017	1.95441	1.95509
0 1 4	46.500	46.510	-0.010	1.95139	1.95101
0 4 1	49.252	49.242	0.010	1.84861	1.84896
1 2 -4	53.262	49.849	-0.006	1.82805	1.82784
1 4 -1	49.934	49.892	0.042	1.82494	1.82639
2 3 2	50.487	50.508	-0.021	1.80623	1.80553
1 1 4	50.575	50.594	-0.020	1.80331	1.80265
2 4 -1	53.112	53.100	0.012	1.72298	1.72333
0 4 2	49.843	53.254	0.008	1.71849	1.71872

Figure de mérite

$$M(27) = 10.4$$

$$F(27) = 14.4(0.0148, 127)$$

A l'aide du même programme que le premier composé, c'est-à-dire "NBS*AIDS 83", on a pu affiner les paramètres de maille des 20 premières raies, et voici le résultat :

$$a = 8.5089(2) \text{ \AA}, \quad b = 7.6019(1) \text{ \AA}, \quad c = 8.3933(4) \text{ \AA}, \quad \beta = 104.9636(3)^\circ \text{ et } V = 524.5067(1) \text{ \AA}^3$$

Les conditions d'extinction nous ont permis de déterminer le groupe d'espace **P2/m**

IV. La spectroscopie Infra-Rouge :

Cette méthode d'analyse [6] est simple à mettre en oeuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission

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

❖ Caractérisation par Infra-Rouge :

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

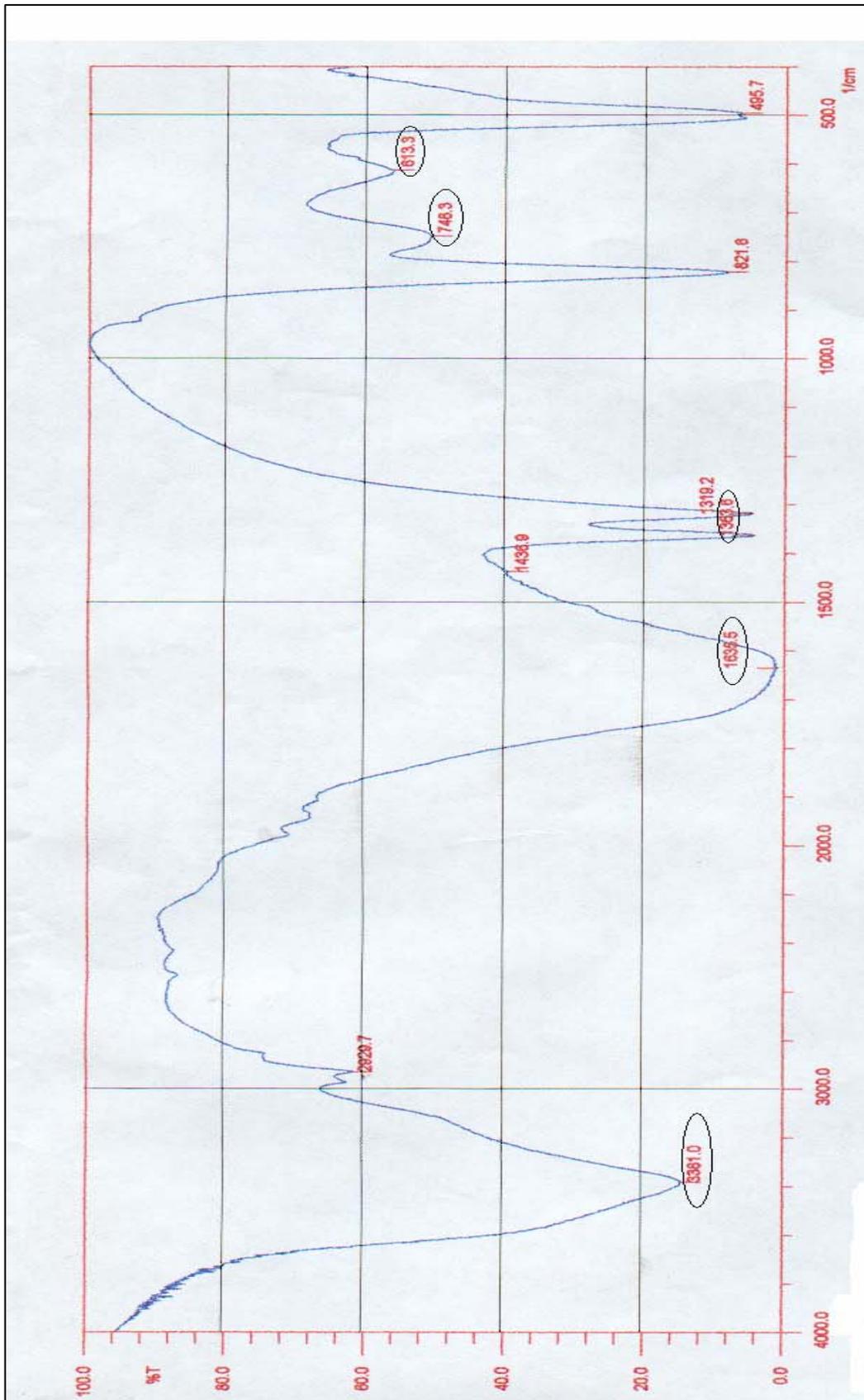
L'utilisation de la spectroscopie IR a permis d'une étape préliminaire de caractérisée le composé synthétisé. L'oxalate mixte de $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n \text{ H}_2\text{O}$ et de $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4), n \text{ H}_2\text{O}$ présente une large zone d'absorption entre 3500 et 390 cm^{-1} *figures III.5 et III.6* respectivement, qui correspondent aux vibrations suivantes :

- ν OH de l'eau associé (bande moyenne 3492-3201 cm^{-1}).
- Une bande d'absorption ν (C=O) vers 1616.2 cm^{-1} qui confirme la présence du groupement carbonyle.
- On observe le pic de vibration ν (C-O) à 1319.2 cm^{-1} .
- Les bandes de déformations δ (OH) apparaissent entre 804.3-507.2 cm^{-1}

Les principales bandes sont reportées dans les *tableaux III.5 et III.6*

Tableau III.5 : bandes IR (cm-1) de CuZn (C₂O₄)₂, n H₂O

ν (cm-1)	<i>Mouvements</i>
3381.0	ν (OH)
1635.5	ν (C=O)
1363.6	ν (C-O)
746.3-613.3	δ (OH)



FigIII.5 : Spectre du composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Tableau III.6 : bandes IR (cm-1) de Cu (C₂O₄), n H₂O

v (cm-1)	<i>Mouvements</i>
3398.3-3118.7	v (OH)
1515.9	v (C=O)
1319.2	v (C-O)
823.5-493.7	δ (OH)

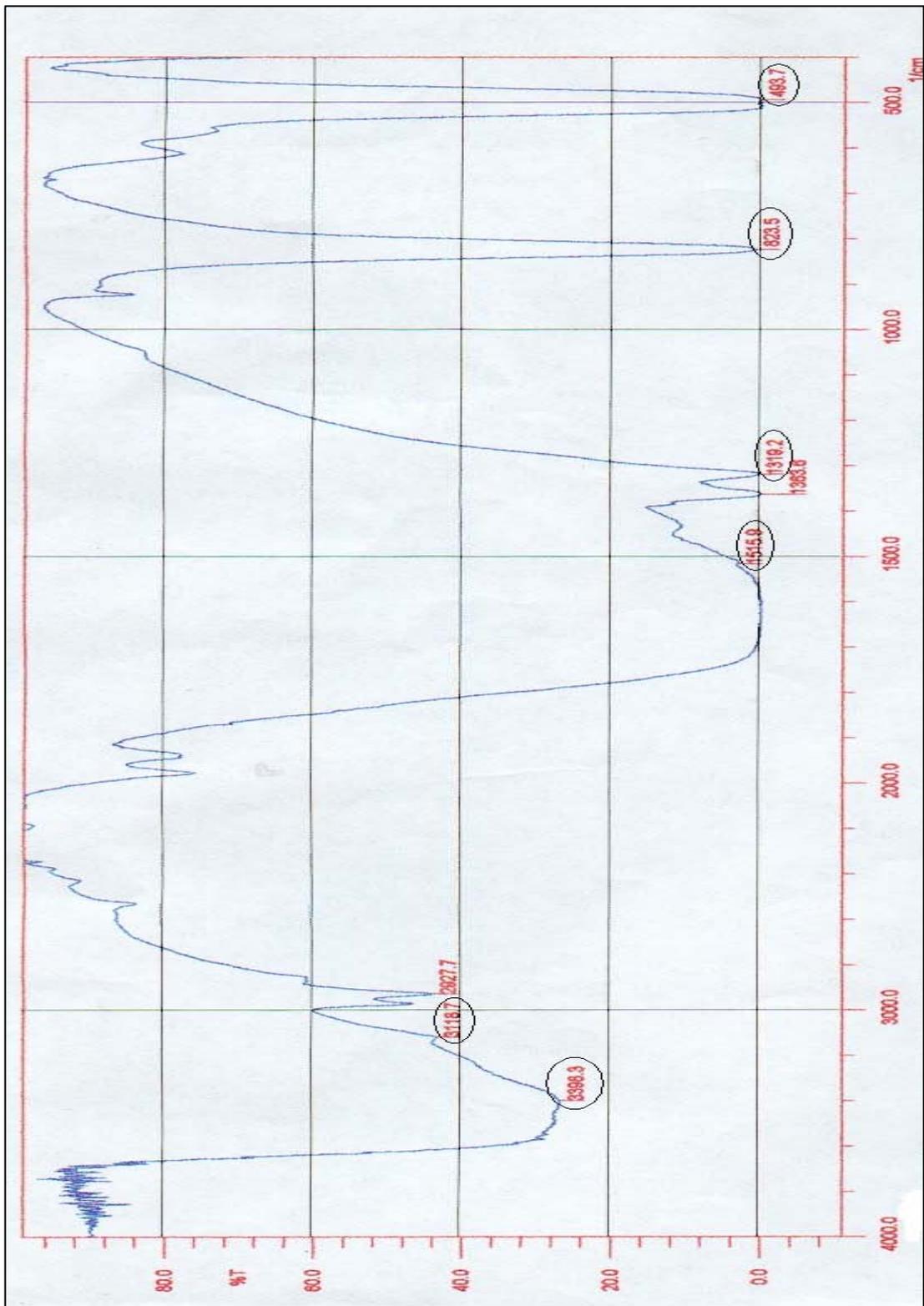


Fig III.6 :Spectre IR du composé Cu (C₂O₄), n H₂O

V. Etude thermique par thermogravimétrie(ATG) :

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie (ATG) [7], en anglais

thermogravimetric analysis (TGA) , est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température

La thermogravimétrie permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse **m**, le temps **t** et la température **θ**. Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température. Mais on peut aussi opérer sur un mélange et étudier les réactions qui se produisent en fonction de la température.

❖ Analyse thermogravimétrique du composé

CuZn(C₂O₄)₂.nH₂O :

La courbe du composé **CuZn(C₂O₄)₂.nH₂O** a été réalisée au laboratoire de cristallographie de l'Université de Rennes I à l'aide d'une thermobalance Themoflex RIGAKU. La **figure III.7** représente la courbe Thermogravimétrique (TG) de ce composé qui a été réalisée sous courant d'air et avec une vitesse de chauffage 10°C/h dans un domaine de température compris entre 20 et 500°C.

L'examen rigoureux de la courbe Thermogravimétrique montre en effet deux stades de perte de masse, le premier stade apparaît à 99°C qui correspond à une perte de masse de 23.44%, qui est en accord avec un nombre de 4.5 de molécules d'eau **CuZn(C₂O₄)₂.4.5H₂O** et la formation du composé monohydraté **CuZn(C₂O₄)₂.H₂O**

Pour le second stade on distingue une grande perte de masse ($\Delta m/m$)=62.5% se situant à $T=236^\circ\text{C}$, et c'est en accord avec la formation d'un mélange de : **CuO** et de **ZnO**.

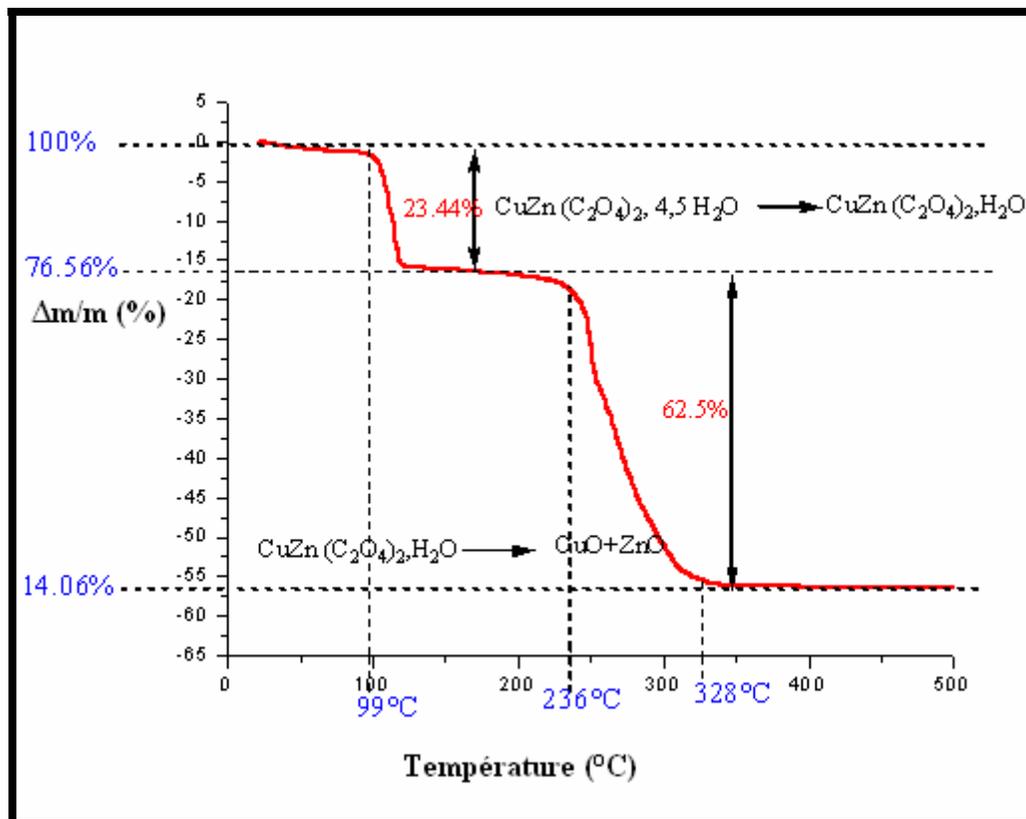


Figure III.7 : Courbe thermogravimétrique de $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ sous air (vitesse de chauffage 10°C)

Comme vous pouvez le voir, le résultat de cette analyse est obtenu par une estimation du nombre initial de molécule d'eau du composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ grâce au quel le résultat obtenu correspond très bien au calculé réaliser a partir de la courbe.

VI. Conclusion :

Ce chapitre concerne l'étude de deux composés à base de Cu.

Le premier est un oxalate de cuivre hydraté avec les paramètres suivant (un système monoclinique) : $a = 8.1679 (3) \text{ \AA}$, $b = 5.6859 (3) \text{ \AA}$, $c = 7.7783 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 101.505^\circ(4)$ et le groupe d'espace **Pm**.

Le deuxième est une nouvelle variété d'oxalate qui la formule $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre à permis de déterminés la maille élémentaire et le groupe d'espace P2/m du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{17} = 10.8$ et $F_{17} = 12.8$

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 8.5089(2) \text{ \AA}, b = 7.6019(1) \text{ \AA}, c = 8.3933(4) \text{ \AA}, \beta = 104.9636(3)^\circ$$

Cette identification a été soutenue par d'autres analyses :

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

La thermogravimétrie ATG qui a donné une estimation très probable du nombre de molécule d'eau de notre composé.

CHAPITRE IV

**Etude cristallographique et spectroscopique des
oxalates mixtes de plomb et de titane**

I. Introduction :

Très peu de travaux concernant les oxalates mixtes de plomb et titane sont recensés dans la littérature [8]. Dans ce chapitre deux nouvelles variétés mixtes à base de plomb et de titane ont été étudiées.

II. Premier Composé $PbTi(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$:

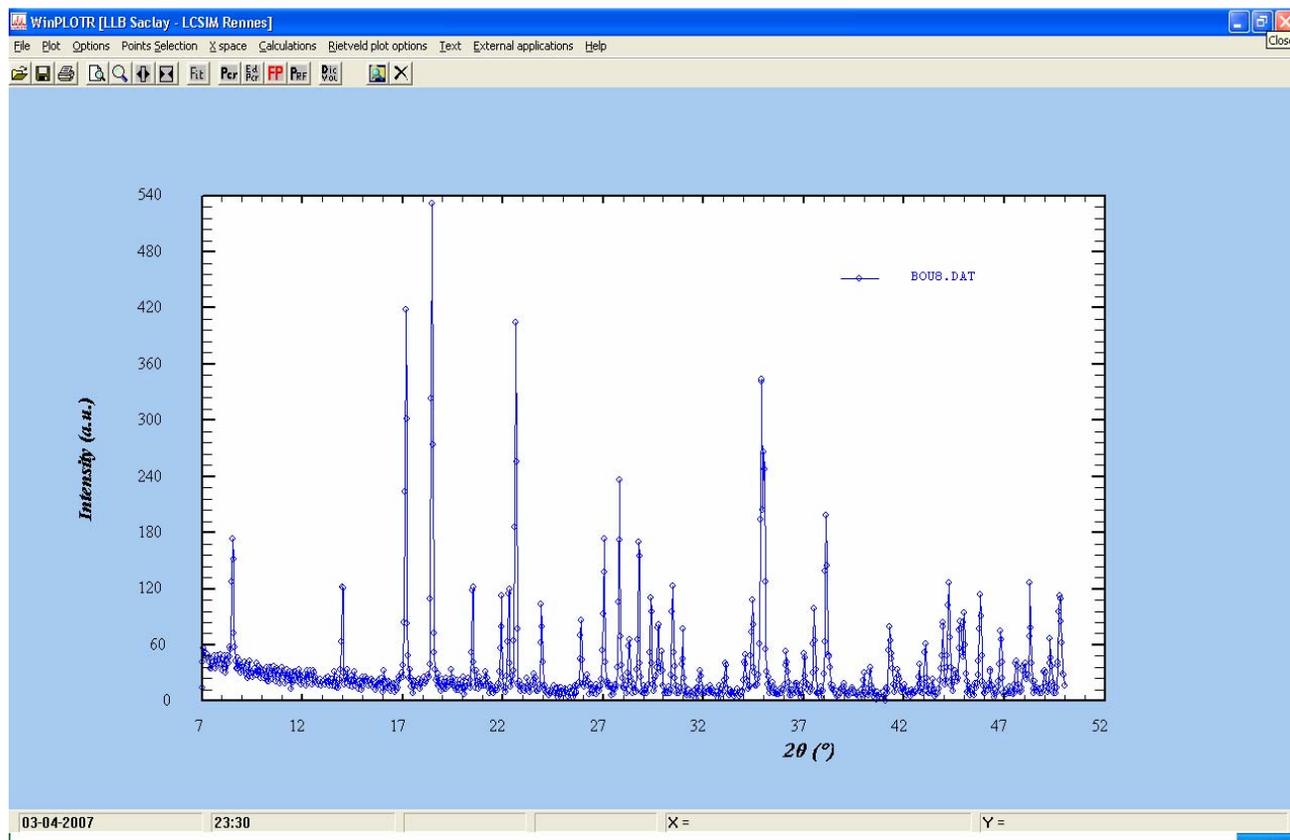
II.1. Préparation :

Notre poudre a été préparée en mélangeant une solution de $TiONO_3$ et une masse de $Pb(NO_3)_2$ sous agitation avec un ajout progressif (goûte à goûte) de l'acide oxalique jusqu'à précipitation complète. Le précipité obtenu de couleur blanche est ensuite lavé avec de l'eau distillée et filtré puis séché à température ambiante,

II.2. Etude cristallographique :

L'enregistrement des intensités s'est effectué sur un diffractomètre automatique **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire $8^\circ - 50^\circ (2\theta)$ avec un pas de $0.04^\circ (2\theta)$ et un temps de comptage de 10 secondes par pas. La collection des données a été réalisée à température ambiante.

La *figure V.1* montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé $PbTi(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$



***Figure V.1 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé
 $PbTi(C_2O_4)_3.nH_2O$***

II.3. Résultats et discussions :

a) Détermination des positions des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «win- fit» du logiciel WinPloter . L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu.

Les détails de l'application de fit (positions exactes des pics, intensités et les facteurs de qualité Rp et Rwp) sont résumés dans le **Tableau V-1**.

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



Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
8.5276	18.11	8.5	9.7
14.0214	81.81	3.4	3.9
17.1649	48.60	5.6	7.6
18.4757	53.41	3.8	5.7
20.4959	12.67	9.9	12.3
21.9260	11.58	3.8	5.0
22.2937	20.37	6.1	7.8
22.6456	43.45	3.8	5.5
23.5913	16.85	5.0	6.3
25.9024	10.36	10.6	14.6
28.3006	20.54	3.4	5.4
30.4711	14.43	5.0	7.1
30.9655	10.99	3.7	5.2
34.8992	39.87	5.5	7.1
43.0654	5.83	6.4	8.3
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rp=5.5	Rwp=7.4

b) 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, les 22 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.04° (2θ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée *.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax, β_{\max} , Vmax.... (Tableau V-2). Le fichier de sortie *.out montre les détails des résultats de l'indexation (Annexe).

L'indexation du diagramme de poudre du composé $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 a conduit à une solution monoclinique de paramètres :

a = 6.3944(3) Å, b = 10.3076(2) Å, c = 6.1432(2) Å et $\beta = 99.636^\circ$ et V = 399.20 Å³, avec les figures de mérites **$M_{22}=10.5$ et $F_{22}= 11.9$ (0,0095 ; 58)**. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83, ce qui a permis de déterminer le groupe d'espace **Pm**.

Mais malheureusement après plusieurs tentatives de résolution de cette structure, on n'a pas réussi à avoir un modèle structural. Ceci est dû essentiellement au domaine d'enregistrement qui a été très petit et avec un temps de comptage court,

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

Fichier d'entrée .in
PbTic2o4
22 2 0 0 0 0 1 0
30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.04 0. 0 0 0
8.5276
14.0214
17.1649
18.4757
20.4959
21.9260
22.2937
22.6456
23.5913
25.9024
28.3006
30.4711
30.9655
34.8992
43.0654
43.9373
44.7858
45.8045
46.2970
48.0176
48.2867
48.9959

Tableau V-3: Indexation du diagramme de diffraction X du composé



N	D _{CAL}	D _{OBS}	HKL	2θ _{OBS}	2θ _{CAL}	Δ2θ
1	10.30758	10.36063	0 1 0	8.528	8.572	-0.044
2	6.30421	6.31110	1 0 0	14.021	14.037	-0.015
3	5.15379	5.16174	0 2 0	17.165	17.192	-0.027
4	4.78611	4.79838	1 0 -1	18.476	18.523	-0.048
5	4.34097	4.32975	1 1 -1	20.496	20.442	0.054
6	4.04257	4.05047	1 0 1	21.926	21.969	-0.043
7	3.99011	3.98449	1 2 0	22.294	22.262	0.032
8	3.92505	3.92336	0 2 1	22.646	22.636	0.010
9	3.76347	3.76819	1 1 1	23.591	23.621	-0.030
10	3.43586	3.43698	0 3 0	25.902	25.911	-0.009
11	3.15210	3.15094	2 0 0	28.301	28.290	0.011
12	2.92765	2.93126	1 0 -2	30.471	30.510	-0.038
13	2.88935	2.88557	2 1 -1	30.965	30.924	0.041
14	2.56712	2.56880	1 0 2	34.899	34.923	-0.024
15	2.09697	2.09872	3 0 -1	43.065	43.103	-0.038
16	2.06151	2.05908	0 5 0	43.937	43.883	0.055
17	2.02357	2.02202	1 0 -3	44.786	44.749	0.036
18	1.98121	1.97939	0 1 3	45.805	45.760	0.045
19	1.95941	1.95947	1 5 0	46.297	46.298	-0.001
20	1.89335	1.89320	1 5 -1	48.018	48.014	0.004
21	1.88358	1.88327	1 2 -3	48.287	48.278	0.008
	1.85878	1.85766	3 1 1	48.996	48.965	0.031
M (22)				10.5		
F (22)				11.9		

III. Deuxième Composé $PbTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$:

III.1. Préparation :

Une première solution a été préparé en ajoutant 50 ml d'une solution contenant 0,98 g d'oxalates de sodium à 15 ml d'une solution de $TiO(NO_3)_2$ de concentration $0,12 \text{ mol.l}^{-1}$. cette solution de $TiO(NO_3)_2$ a été préparé par dissolution du gel fraîchement préparé, issu de l'ajout de $TiCl_4$ 0,5 M a une solution d'ammoniac de concentration 1 Mol.l^{-1} , dans une solution d'acides nitrique, le pH final étant compris entre 1 et 2. sous agitation et chauffage a 85°C , 25 ml d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 0,05 M ont été ensuite ajouté goutte à goutte à la première solution jusqu'à précipitation complète. Le précipité a été lavé a plusieurs reprises par de l'eau distillée, filtré sous vide puis séché a température ambiante.

III.2. Etude structurale :

Avec sur un diffractomètre automatique **D500 SIEMENS**, on a obtenu le diagramme presenté dans la figure VI.1,

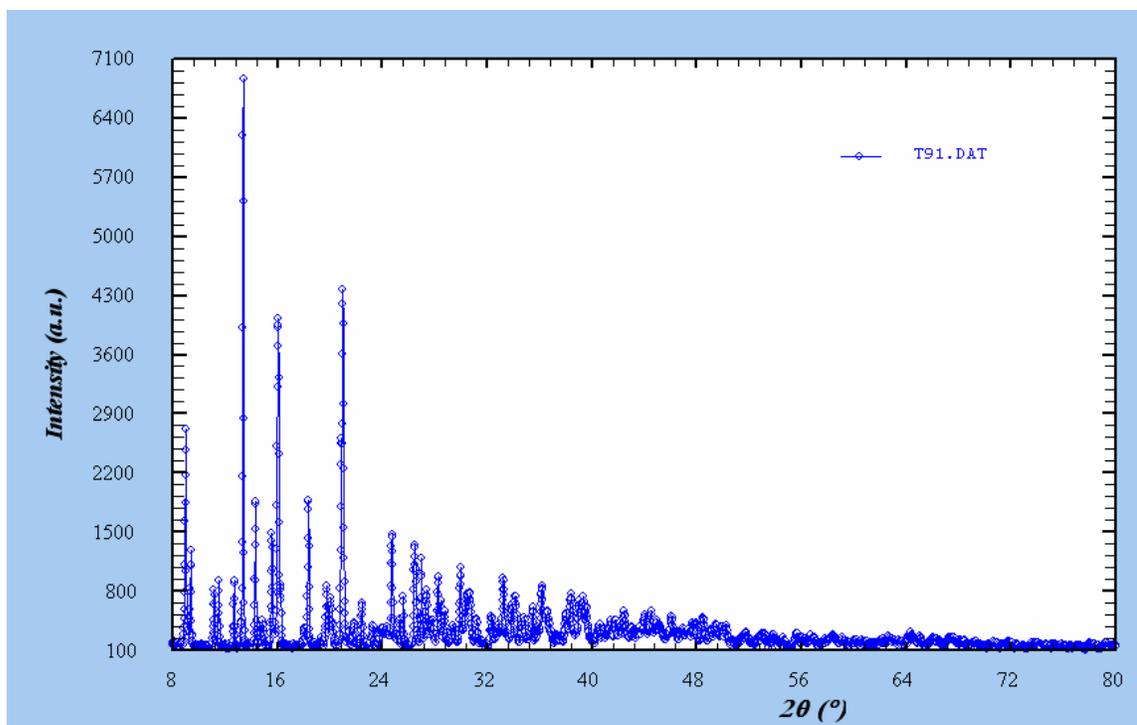


Figure VI.1 : le digramme de la diffraction des rayons X du composé $PbTiO(C_2O_4)_2.nH_2O$

En passant par les mêmes étapes et utilisant les mêmes logiciels que dans les études précédentes, on a été conduit à une maille monoclinique dans les paramètres après affinement par la méthode de moindres carrés, sont : $a = 13.939(3) \text{ \AA}$, $b = 13.401(4) \text{ \AA}$, $c = 13.236(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 92.67^\circ(3)$ et $V = 2469.8(9) \text{ \AA}^3$.

Les figures de mérite $M_{30}=22$ et $F_{30}= 50 (0,0075 ; 52)$.

L'extinction systématique des réflexions a donné le groupe d'espace $P2_1/m$.

Les solutions obtenues nous ont permis d'effectuer une recherche de phases isostructurales dans la base de données NIST-CDF. Cette recherche a montré que cette maille est isotype à celle de l'oxalate titanile de baryum $BaTiO(C_2O_4)_2.4.5H_2O$, Alors il semble que la véritable formule de notre produit est $PbTiO(C_2O_4)_2.nH_2O$

IV. Etude spectroscopique de $PbTi(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$:

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

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

IV. 1. Caractérisation par IR :

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

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

Les bandes seront analysées selon leurs :

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

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

Donc, l'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé. La figure V-4 représente le spectre Infra Rouge du composé PbTi (C₂O₄)₂.nH₂O.

IV. 2. Interprétation du spectre :

Le spectre du composé PbTi (C₂O₄)₃.nH₂O (figure V-4) présente une large zone d'absorption à 3417.6-3382.9 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau. Il est caractérisé aussi par :

- une forte absorption ν (C=O) vers 1681.8cm⁻¹ qui confirme la présence des groupements oxalates.
- deux bandes de déformation δ (OH) à 1352.0 et 1384.8cm⁻¹ correspondent aux molécules d'eau.
- un pic de vibration ν (C-O) à 1294.1 cm⁻¹ qui confirme aussi la présence des groupements oxalates.

Tableau V-4 : Les Bandes IR (cm⁻¹) du composé PbTi (C₂O₄)₃.nH₂O

ν (cm⁻¹)	Mouvements
3417.6-3382.9	ν (OH)
1681.8	ν (C=O)
1384.8	δ (OH)
1352.0	
1294.1	ν (C-O)

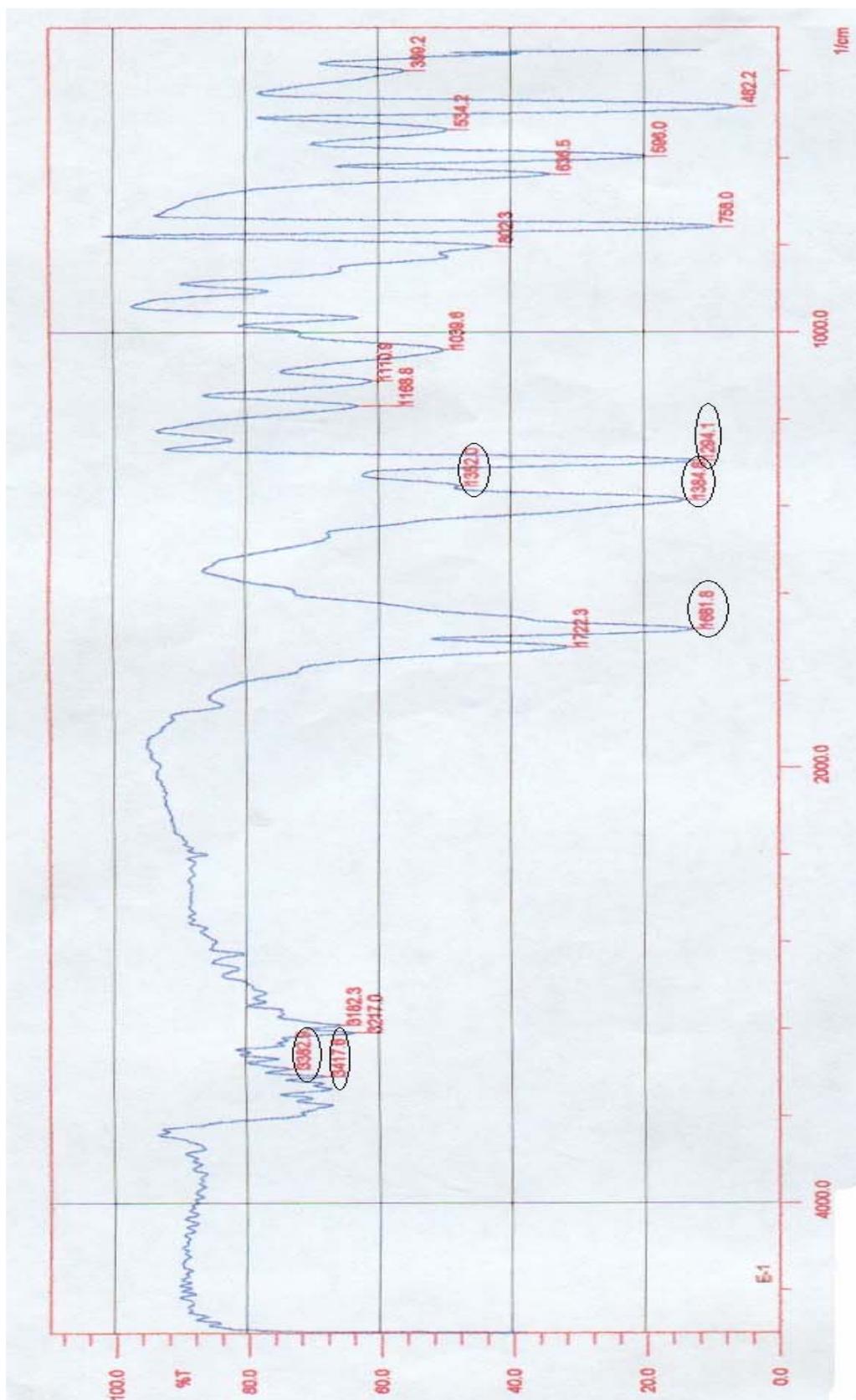


Fig V- 4 : spectre IR du composé $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

V. Conclusion :

Dans ce chapitre on a étudié deux composés à base de plomb et de titane.

Bien que les deux produits ont été synthétisés par les mêmes produits de base, et en utilisant presque le même mode opératoire, le résultat était ; deux nouvelles variétés d'oxalates mixtes totalement différentes l'une de l'autre, comme vous pourrez le constater dans le tableau suivant :

	Premier composé	Deuxième composé
Formule	<i>PbTi (C₂O₄)₃.nH₂O</i>	<i>PbTiO (C₂O₄)₂.nH₂O</i>
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	Pm	P2₁/m
a (Å)	6.3944	13.939
b (Å)	10.3076	13.401
c (Å)	6.1432	13.236
β (°)	99.636	92.67
V (Å³)	399.20	2469.8

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Arthur Compton et Allison, *X-Rays in Theory and Experiment*, chap. 1, p. 1, (1954)
- [2] M. Schuster, H. Göbel, *Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers*, *J Phys D* 28, A270-275, (1995)
- [3] J. Rodriguez-Caravajal and T.Roisnel, commission on Powder Diffract, Inter. Union of Crystallo, Newsletter 20, 35, (1998)
- [4] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl.Crys.* 37,724-731, (2004)
- [5] A. D. Mighell. C. R. Hubbard et J.K. Stalick, NBS*AIDS80 :A Fortran Programme for cristallographica Data evaluation .Nat .Bur. Stand. (U.S), (1981).
- [6] D. Cabrol-Bass, J-P.Rabine,D.Ricard, M.Rouillard, C.Genty, B.Arnaud et A.Prigent, *L'actualité Chimique*, Juin-Juillet, 43-50, (1996)
- [7]J.Mendham, R.C.Denney, J.D.Barnes, M.J.K.Thomas, *Vogel'sTextbook of Quantitative Chemical Analysis 6th edition Prentice Hall: Edinburgh*, (2000)
- [8] G.M.H.Van De Velde et P. J. D. Oranje, *Thermal Analysis* 1,851, (1974)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail reposait sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxalates microcristallins, à base de cuivre et de titane, cette caractérisation se repose surtout sur la diffraction des RX par poudre,

Cette méthode a permis la détermination des milliers de structures, même si la détermination d'une structure sur poudre fait appel aux aspects les plus triviaux comme aux plus sophistiqués, c'est un parcours d'obstacles, et c'est à cause de ces obstacles que nos tentatives pour résoudre les structures étudiés n'ont pas été mené à terme.

La première partie de ce travail concerne l'oxalate mixte de cuivre et de zinc $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$. Même si l'étude de ce composé n'a pas pu être exhaustive. L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminée la maille unitaire et le groupe d'espace **P2/m** du système monoclinique avec les figures de mérite :

M (27) = 10.4 et **F (27) = 14.4(0.0148, 127)**. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 8.5089(2) \text{ \AA}, \quad b = 7.6019(1) \text{ \AA}, \quad c = 8.3933(4) \text{ \AA}, \quad \beta = 104.9636(3)^\circ \text{ et } V = 524.5067(1) \text{ \AA}^3$$

L'étude spectroscopique par IR a démontré la présence des bondes spécifique aux groupements d'oxalates et aux molécules d'eau.

L'analyse thermogravimétrique a permis de donner une estimation du nombre de molécule d'eau.

En deuxième partie, une nouvelle variété d'oxalate mixte de Titane et de Plomb $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, n\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée selon un mode opératoire original. Cette variété a été comparer à une autre préparé avec un mode opératoire d'une légère différence.

Conclusion générale

Même si la résolution structurale n'a pas été menée jusqu'au bout à cause du nombre de réflexions qui a été insuffisant, nous avons pu déterminer les paramètres de la maille unitaire :

$a = 6.3944(3) \text{ \AA}$, $b = 10.3076(2) \text{ \AA}$, $c = 6.1432(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 99.636^\circ$ et $V = 399.20 \text{ \AA}^3$

Avec les figures de mérite suivantes :

$M_{22} = 10.5$ et $F_{22} = 11.9 (0,0095 ; 58)$.

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

ANNEXE

Le fichier .in du composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fichier .in

CuC₂O₄

19 2 0 0 0 1 0

30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.02 0. 0 0 0

22.901

32.040

33.000

36.249

36.944

38.833

39.061

42.441

46.663

51.467

52.034

53.442

59.928

60.498

65.898

69.637

73.192

74.536

76.950

Le fichier .out du composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$

INPUT DATA

EXPERIMENTAL

2-THETA

EXPERIMENTAL

ERROR

22.960	0.020
36.220	0.020
36.631	0.020
36.791	0.020
38.629	0.020
38.775	0.020
38.865	0.020
38.969	0.020
39.078	0.020
39.284	0.020

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

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

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) :

M(10) = 10.0

MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE
FIRST 10 INPUT LINES: 0

**

**

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

** WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROCHABLE ? **

**

**

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

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

**

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 8.267 BMAX= 8.267
CMAX= 8.267

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000
Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000
Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000
Deg.

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 8.1679 B= 5.6859 C= 7.7783 BETA=101.505

VOLUME= 353.98

STANDARD DEVIATIONS : 0.0013 0.0010 0.0015 0.017

REDUCED CELL : A= 7.7783 B= 5.6859 C= 8.1679 BETA=101.505 VOLUME=
353.98

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

2	0	-1	3.88018	3.87563	0.00455	22.901	22.928	-0.027
1	1	2	2.79121	2.78994	0.00127	32.040	32.055	-0.015
2	1	-2	2.71217	2.71094	0.00123	33.000	33.015	-0.015
1	2	1	2.47619	2.47620	-0.00002	36.249	36.249	0.000
3	1	-1	2.43118	2.43239	-0.00120	36.944	36.925	0.019
2	2	0	2.31716	2.31765	-0.00049	38.833	38.824	0.009
2	1	2	2.30416	2.30400	0.00015	39.061	39.064	-0.003
1	1	3	2.12814	2.12681	0.00133	42.441	42.469	-0.028
3	2	0	1.94495	1.94544	-0.00049	46.663	46.651	0.012
1	3	1	1.77412	1.77402	0.00011	51.467	51.470	-0.003
4	1	1	1.75612	1.75665	-0.00054	52.034	52.017	0.017
2	3	0	1.71312	1.71290	0.00022	53.442	53.449	-0.007
4	0	-4	1.54228	1.54203	0.00025	59.928	59.939	-0.011
2	0	-5	1.52910	1.52966	-0.00055	60.498	60.474	0.024
5	2	-1	1.41627	1.41634	-0.00007	65.898	65.894	0.004
4	0	-5	1.34909	1.34925	-0.00016	69.637	69.628	0.009

```
6 0 -3 1.29208 1.29188 0.00020 73.192 73.205 -0.013
3 2 4 1.27208 1.27196 0.00012 74.536 74.544 -0.008
6 0 1 1.27163 0.00044 74.566 -0.030
2 4 2 1.23808 1.23810 -0.00002 76.950 76.948 0.002
```

*** NUMBER OF LINES**

.- LINES INPUT = 19

.- LINES INDEXED = 19

.- LINES CALCULATED = 230

*** MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES**

<Q> =0.1243E-03

<DELTA(2-THETA)> =0.1199E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

*** FIGURES OF MERIT**

1.- M(19) = 11.4

2.- F(19) = 6.9(0.0120, 230)

Le fichier .in du composé $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$

Fichier .in

CuZnC₂O₄

27 2 0 0 0 0 1 0

30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.03 0. 0 0 0

20.8261

24.6247

24.8679

24.9322

26.7040

26.8252

26.9106

26.9832

32.2673

32.3615

35.7743

37.2090

42.5791

44.1032

44.1621

44.2915

45.7183

46.2427

46.4238

46.4999

49.2518

49.8432

49.9340

50.4871

50.5748

53.1123

53.2619

Le fichier .out du composé CuZn(C₂O₄)₂, nH₂O

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

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

**

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): A_{MAX}= 9.036 B_{MAX}= 9.036
C_{MAX}= 9.036

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000
Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000
Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA
MAX=105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA
MAX=110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA
MAX=115.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA
MAX=120.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA
MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

4174 5573 1460 28 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000
Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000
Deg.

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

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 8.4832 B= 7.5977 C= 8.3404 BETA=104.497
VOLUME= 520.44

STANDARD DEVIATIONS : 0.0020 0.0031 0.0025 0.031

REDUCED CELL : A= 8.3404 B= 7.5977 C= 8.4832 BETA=104.497 VOLUME=
520.44

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

1	1	1	4.26184	4.26269	-0.00085	20.826	20.822	0.004
2	1	-1	3.61234	3.60701	0.00533	24.625	24.662	-0.037
2	1	0	3.61262	-0.00028		24.623	0.002	
1	1	-2	3.57756	3.57149	0.00607	24.868	24.911	-0.043
0	1	2	3.56848	3.56528	0.00320	24.932	24.955	-0.023
1	1	-2	3.57149	-0.00301		24.911	0.021	
2	0	1	3.33560	3.33827	-0.00267	26.704	26.682	0.022
2	0	-2	3.32080	3.32504	-0.00424	26.825	26.790	0.035
1	0	2	3.31046	3.31006	0.00040	26.911	26.914	-0.003
1	2	-1	3.30171	3.29858	0.00313	26.983	27.009	-0.026
1	0	-3	2.77207	2.77128	0.00079	32.267	32.277	-0.009
1	2	-2	2.76959	0.00248		32.297	-0.030	
0	2	2	2.76421	2.76669	-0.00247	32.361	32.332	0.030
2	2	1	2.50795	2.50763	0.00032	35.774	35.779	-0.005
0	3	1	2.41447	2.41650	-0.00203	37.209	37.177	0.032
3	0	1	2.41538	-0.00091		37.195	0.014	
4	0	-1	2.12156	2.12078	0.00078	42.579	42.596	-0.017
4	0	0	2.05172	2.05327	-0.00156	44.103	44.068	0.035
4	0	-2	2.04912	2.04915	-0.00004	44.162	44.161	0.001
4	1	-1	2.04343	2.04269	0.00074	44.292	44.308	-0.017
4	1	0	1.98292	1.98216	0.00076	45.718	45.737	-0.018
2	1	3	1.96165	1.96135	0.00029	46.243	46.250	-0.007
2	1	-4	1.95441	1.95509	-0.00067	46.424	46.407	0.017
0	1	4	1.95139	1.95101	0.00038	46.500	46.510	-0.010
0	4	1	1.84861	1.84896	-0.00035	49.252	49.242	0.010
1	2	-4	1.82805	1.82784	0.00021	49.843	49.849	-0.006
1	4	-1	1.82494	1.82639	-0.00145	49.934	49.892	0.042
4	1	1	1.82558	-0.00064		49.915	0.019	
2	3	2	1.80623	1.80553	0.00070	50.487	50.508	-0.021
4	2	0	1.80631	-0.00007		50.485	0.002	
1	1	4	1.80331	1.80265	0.00065	50.575	50.594	-0.020
2	3	-3	1.80203	0.00128		50.613	-0.038	
4	2	-2	1.80350	-0.00020		50.569	0.006	

2	4	-1	1.72298	1.72333	-0.00036	53.112	53.100	0.012
2	4	0	1.72395	-0.00097		53.080	0.032	
0	4	2	1.71849	1.71872	-0.00023	53.262	53.254	0.008
1	4	-2	1.71942	-0.00093		53.231	0.031	

*** NUMBER OF LINES**

.- LINES INPUT = 27

.- LINES INDEXED = 27

.- LINES CALCULATED = 127

*** MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES**

<Q> =0.1280E-03

<DELTA(2-THETA)> =0.1478E-01

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

*** FIGURES OF MERIT**

1.- M(27) = 10.4

2.- F(27) = 14.4(0.0148, 127)

Le fichier .in du composé $PbTi(C_2O_4)_2, nH_2O$

Fichier .in

PbTiC₂O₄

19 2 0 0 0 0 1 0

30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.02 0. 0 0 0

8.5238

14.0150

17.1674

18.4727

19.4659

20.4926

21.1402

21.9270

22.2975

22.6416

23.5870

27.2790

28.3041

29.7541

29.9303

34.0977

34.9007

40.3087

41.6724

تحضير، تحليل و وصف البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية للأوكسالات
المختلطة للنحاس و التيتان

الملخص:

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على اصطناع و دراسة أوكسالات جديدة بسيطة و مختلطة للنحاس و التيتان، انطلاقاً من معطيات انعراج الأشعة السينية على المساحيق وهذا للأطوار التالية $PbTi(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ و $CuZn(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ و التي تمّ اصطناعها وفق طرق عملية حديثة و متميزة. تمّ معرفة البنية البلورية لهذه الأطوار بطريق ab و $Cu(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ و ab .initio

نوعين جديدين من الأوكسالات المختلفة للرصاص و للتيتان اللذين يتبلوران في النظام أحادي البعد ثم اصطناعهما وفق طريقة عملية جديدة عيّنا انطلاقاً من معطيات انعراج الأشعة السينية على البلورات.

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

Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de cuivre, titane et plomb

Résumé

L'objectif principal de ce mémoire reposait sur la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale des oxalates mixtes de cuivre, de titane et de plomb. Toutes les phases ont été synthétisées selon un mode opératoire original.

Les phases $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été déterminées à partir des données de diffraction par poudre.

De nouvelles variétés d'oxalates mixtes à base de plomb et de titane, ainsi qu'à base de cuivre et de Zinc de symétrie monoclinique ont été synthétisées selon des modes opératoires originaux et déterminées par la diffraction des rayons X sur poudre.

La spectroscopie par infra-rouge (IR) a permis de caractériser les composés synthétisés.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a soutenu le résultat obtenu.

Mots-clés :

Oxalate à base de cuivre et de titane

Diffraction des rayons X par les poudres

Structure cristalline

Méthode de Rietveld

Synthesis, characterization and structural study by diffraction of x-rays of mixed oxalates containing Copper, Titane and Lead

ABSTRACT

The principal objective of this memory rested on the synthesis, the characterization and the structural study of mixed oxalates containing Copper, Titane and Lead. All the phases were synthesized according to an original procedure.

A new varieties of mixed oxalates of lead and titane and of cooper and zinc of monoclinic symmetry were synthesized according to a originals procedures and were determined by the diffraction of x-rays on powder.

The use of spectroscopic characterization by infrared IR, in this present work made it possible in preliminary stage to confirm the existence of groupings oxalates and water molecules.

The thermogravimetric analysis (TGA), allowed us to confirm the obtained result.

Key words:

Oxalate containing copper and titane

Diffraction of x-rays by the powders

Crystalline structure

Method of Rietveld