



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



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la matière

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la matière

Filière: Chimie

Option : Chimie des produits naturels

Thème

**Etude structurale par diffraction de RX  
par poudre**

Présenté par : Drid Loubna

:Gouasmia fatma

Devant le jury :

Présidente : M<sup>me</sup> Hafsi Yasmina      MAA      Univ. Tébessa

Rapporteur : M<sup>r</sup> Lifa Saïd      MCB      Univ. Tébessa

Examineur : M<sup>r</sup> Belghith Chafik      MCB      Univ. Tébessa

Date de soutenance : 22 /09/2020

Année universitaire : 2019-2020

# Remerciement

## **Remerciement**

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener ce modeste travail.

Ainsi j'exprime toute ma gratitude à mon encadreur

Mr Saïd Lifa.

Qui m'as aidé dans mon projet avec leurs précieux conseils et leur disponibilité indéfectible.

Je remercie également le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner mon travail.

nous tenons à remercier aussi notre famille et mes amis de nous avoir soutenu, et qui nous ont toujours poussé vers l'avant

<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>
------------------------------------	-----------

## **Chapitre I: Diffraction des rayons X**

<b>1-Introduction.....</b>	<b>05</b>
<b>2- les rayons X.....</b>	<b>05</b>
<b>2.1- Historique des rayons .....</b>	<b>05</b>
<b>2.2-Définition des rayons X .....</b>	<b>06</b>
<b>2.3-Sources de rayons X .....</b>	<b>08</b>
<b>2.4-La base des rayons X .....</b>	<b>08</b>
<b>2.5-Nature de rayons X .....</b>	<b>08</b>
<b>2.6-Utilisation des Rayons X et sécurité .....</b>	<b>09</b>
<b>2.7-Propriétés des rayons X .....</b>	<b>09</b>
<b>2.8- détection des rayons X .....</b>	<b>10</b>
<b>2.9-Production .....</b>	<b>11</b>
<b>2.9.1-Le spectre continu .....</b>	<b>11</b>
<b>2.9.2-Le spectre de raies caractéristique .....</b>	<b>12</b>
<b>2.9.3-Les caractéristiques d'un tube à rayons X.....</b>	<b>13</b>
<b>3- La diffraction des rayons X.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1-Le principe de la diffraction des rayons X .....</b>	<b>13</b>
<b>3.2-Les méthodes d'analyses par diffraction X .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1-Diffraction X sur monocristal .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1.1-Principe de diffraction .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1.2-Appareillage.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1.3-Intérêt .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.1.4. -Application des rayons X sur monocristal .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.1.5-Interaction des rayons X avec la matière .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3-Diffraction X sur poudre .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3.1-Angles de diffraction .....</b>	<b>18</b>

3.3.2-Conditions de diffraction.....	19
4-Affinement structural: méthode de Rietveld [55] (FULLPROF) poudre.....	19
4.1-Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD .....	20
4.2-FULLPROF en affinement de Rietveld .....	21
Référence	

## Chapitre II : Diffraction des rayons X par poudre

1-Introduction .....	26
2-La méthode des poudres .....	26
2.1-La définition d'une poudre .....	26
2.2-Diffraction X sur poudre .....	27
2.3-Principe de la diffraction de poudre .....	27
3-Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre .....	28
3.1-Préparation de l'échantillon .....	28
a-Broyage des échantillons .....	28
b- Mise en place des poudres.....	28
3.2-Enregistrement des données de diffraction .....	30
3.3-Consultation de la base de données .....	30
3.4-Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre .....	30
4-Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes D d'indexation et détermination de groupe d'espace .....	30
5-Recherche du modèle structural .....	31
6-Diffractomètres des poudres .....	33
6.1-Description du montage .....	33
6.2-Géométrie de Bragg Brentano .....	36
7-composition d'un diagramme de poudre .....	38
8-Programme d'indexation des poudres DICVOL04 .....	41

8.1-Fit .....	41
8.2-Dicvol .....	42
9- Les méthodes d'affinement des spectres de diffraction .....	42
9.1-Les méthodes de Fitting .....	43
a-Les méthodes de dé composition.....	43
b-La méthode de Rietveld .....	43
11-Conclusion .....	44

## Référence

### Chapitre III : l'étude structurale de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O

1-Introduction.....	47
2- l'acide phtalique.....	47
2.1-Formule brute.....	47
2.2-La structure chimique.....	47
2.3-Nomenclature .....	48
2.4-Définition.....	48
2.5-Propriétés chimiques et physiques .....	48
3-La chimie de 2-carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.....	49
3.1-Formule brute.....	49
3.2-Structure chimique.....	49
3.3-La synthèse de composée 2carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.....	50
3.3.1-Etude cristallographique de la variété monoclinique de 2carboxybenzoate, nickel2H <sub>2</sub> O.....	50
3.3.2-Enregistrement et exploitation de diagramme.....	50
3.3.3-Résultats et discussions.....	51
3.3.3.1-Détermination des positions des raies.....	51
3.3.3.2-Indexation de diagramme de poudre.....	53
3.4-Propriété physico-chimique de2carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O .....	56

<b>3.5- Caractérisation de 2carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>56</b>
<b>3.6- Stabilité et réactivité.....</b>	<b>56</b>
<b>3.7- Utilisation.....</b>	<b>57</b>
<b>3.8- Les risques de 2carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>57</b>
<b>5- Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>59</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>78</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>80</b>

# Liste des figures



## Liste des figures

Titres	page
<b>Figure I.1</b> : Une des premières radiographies prise par Wilhelm Röntgen.	5
<b>Figure I.2</b> : Représentation de différentes longueurs d'onde de fonctions sinusoïdales	6
<b>Figure I.3</b> : Le spectre électromagnétique.	6
<b>Figure I.4</b> : les RX dans l'échelle des longueurs d'ondes.	7
<b>Figure I.5</b> : Schéma d'un tube à rayons X.	10
<b>Figure I.6</b> : Distribution spectrale d'une émission X.	11
<b>Figure I.7</b> : excitation (a) et désexcitation (b) d'un atome	12
<b>Figure I.8</b> : Organisation tri - périodique d'un cristal.	13
<b>Figure I.9</b> : Diffusion des rayons x et phénomène de diffraction.	13
<b>Figure I.12</b> : Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius	14
<b>Figure I.13</b> : Diffraction de la famille de plans (hkl) en position de diffraction à des angles $2\theta_{hkl}$ .	18
<b>Figure II.1</b> : Méthode de poudre.	24
<b>Figure II.2</b> : Les outils nécessaires pour la préparation des échantillons.	27
<b>Figure II.3</b> : Schéma d'un diffractomètre.	30
<b>Figure II.4</b> : Parcours du faisceau de rayons X dans un diffractomètre.	31
<b>Figure II.5</b> : Le diffractomètre de poudre PW3710	32
<b>Figure II.6</b> : L'arrangement géométrique du la montage Bragg-Brentano.	33
<b>Figure II.7</b> : Diffractomètre simens D500 Bragg-Brentano.	35
<b>Figure II.8</b> : Diagramme de poudre $I=f(\Theta)$ .	35
<b>Figure II.9</b> : Cristal= motif+réseau.	36
<b>Figure II.10</b> : Diagramme de diffraction avec comme seul information la position des raies.	37
<b>Figure II. 11</b> : Diagramme de diffraction ne comportant que la position et l'intensité des raies de diffraction.	37
<b>Figure II.12</b> : Diagramme de poudre avec la position,l'intensité et le profil des raies de diffraction.	38
<b>Figure II.13</b> : Diagramme de poudre complet (la position,l'intensité, et le profil de raies de diffraction et le fond continu).	38
<b>Figure II.14</b> : Organigramme représente les étapes intervenant lors d'un affinement de	39

structure.	
<b>Figure III.1</b> : La structure chimique simple de l'acide ,2benzédicarboxilique.	<b>44</b>
<b>Figure III.2</b> : La structure chimique simple de de 2caroxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	<b>46</b>
<b>FigureIII.3</b> : La structure chimique 3D de de 2caroxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	<b>47</b>
<b>Figure III.4</b> : Le digramme de la diffraction des rayons X du composé 2caroxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	<b>48</b>
<b>Figure III.5</b> : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de composé 2caroxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	<b>49</b>

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Titres	page
<b>Tableau I.1</b> : Le tableau donne les caractéristiques d'un tube à rayon X.	12
<b>Tableau III.1</b> : les propriétés physico-chimiques de l'acide ,2benzénedicarboxilique.	45
<b>Tableau III.2</b> : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé2carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	49-50
<b>Tableau III.3</b> : Indexation du diagramme de diffraction X du composé de2carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	51-52
<b>Tableau III.4</b> : les propriétés de2carboxybenzoate, nickel 2H <sub>2</sub> O.	53

# Liste des notations et abréviations

## Liste des notations et abréviations

### Majuscules latines

RX : rayon X

Hkl : indices de Miller

RMN: résonance magnétique nucléaire

Cu: cuivre

Mo: molybdène

Cr: chrome

Co: cobalt

Fe: fer

Ag: argent

W:tungstène

AgBr : bromure d'argent

U: la fréquence

$W_i$  :les énergies initiale

$W_f$  : les énergies finale

V : volume d'échantillon

## Liste des notations et abréviation

---

### Minuscules latines

$\lambda$  : longueur d'onde

$d$  : la distance inter-interréculaires

$2\theta_{hkl}$  : l'angle de Bragg :

$\theta$  : demi-angle de déviation

$h$  : la constant de Planck

## Introduction générale

Pendant longtemps, et après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, en 1912, la détermination de la structure cristalline des matériaux n'était accessible que par une étude de diffraction sur monocristal. Ces déterminations structurales étaient et sont toujours une des activités de recherche du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires. [1]

La détermination structurale de monocristaux, à partir de données de diffraction des Rayons X ou des neutrons, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. Cependant, il est parfois impossible d'obtenir des monocristaux de qualité et de taille suffisante. Si la description de la structure est nécessairement moins fine qu'à partir de données sur monocristaux, la diffraction des rayons X sur poudres réussit à décrire de manière satisfaisante la conformation moléculaire, les interactions intermoléculaires, ainsi que l'arrangement tridimensionnel de l'empilement. [2]

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération impose en particulier de connaître la forme des raies de Bragg contenu dans un diagramme. [2]

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

Dans le diagramme de diffraction de poudre d'un solide cristallin sous forme de poudre, les positions des pics de Bragg dépendent de la périodicité de la structure (c'est-à-dire



## Introduction générale

---

des dimensions de la maille élémentaire) alors que les intensités relatives dépendent de l'arrangement de la matière diffusante (atomes, ions ou molécules) dans cette maille. [2]

L'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X et de leur position dans les diagrammes de poudres conduit à l'interprétation de structures et des propriétés des échantillons cristallisés qui sont importantes dans l'investigation de l'état solide. La première étude systématique des profils de diffraction X remonte à 1918 lorsque Scherrer observe que la largeur des pics est reliée à la dimension moyenne des particules constituant l'échantillon. [2]

L'objectif de ce travail concerne l'étude structurale du composé dicarboxybenzoate, nickel  $2\text{H}_2\text{O}$ , ce travail comprend trois chapitres.

Pour le premier chapitre, nous avons exposé quelques données bibliographiques sur la diffraction des rayons X.

Le deuxième chapitre, est réservé pour une présentation détaillée des développements modernes de la cristallographie des poudres ainsi que quelques généralités par diffraction des rayons X par poudre.

La détermination des positions  $2\theta$  par le programme fit WinPlotter, et la définition des paramètres de maille par l'indexation à l'aide du programme DICVOL04 sont réalisées dans le dernier chapitre.

### Références bibliographiques

[1] S.lifa, mémoire de magister, "synthèse, caractérisation étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{H}_3\text{O}^+) 2(\text{H}_2\text{O})$ ", université Mentouri Constantine, 2009.

[2] CH.trifa, thèse de magister, " synthèse, caractérisation et structure par diffraction des RX d'oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium", université Mentouri Constantine

# **Chapitre I :**

## **Diffraction des rayons X**

## I.1. Introduction

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié. [01]

Elle est aussi une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. [2]

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un solide. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. [3]

## I.2. les RAYONS X

### I.2.1. Historique des rayons X

À la fin du XIXe siècle, Wilhelm Röntgen, comme de nombreux physiciens de l'époque, se passionne pour les rayons cathodiques qui ont été découverts par Hittorf en 1869, ces nouveaux rayons avaient été étudiés par Crookes. À cette époque, tous les physiciens savent reproduire l'expérience de Crookes mais personne n'a eu l'idée d'application de ces rayonnements. En 1895, Wilhelm Röntgen reproduit l'expérience à de nombreuses reprises en modifiant ses paramètres expérimentaux (types de cibles, tensions différentes, etc.). Le 8 novembre 1895, il parvient à rendre luminescent un écran de platinocyanure de baryum. C'est une intuition que l'on peut qualifier de « géniale » qui va mener Röntgen dans la direction de sa découverte : il décide de faire l'expérience dans l'obscurité en plongeant son tube de Crookes dans un caisson opaque. Le résultat est identique à la situation normale. Röntgen place ensuite différents objets de différentes densités entre l'anode et l'écran fluorescent, et en déduit que le rayonnement traverse la matière d'autant plus facilement que celle-ci est peu dense et peu épaisse. Plus troublant encore, lorsqu'il place des objets métalliques entre le tube et une plaque photographique, il parvient à visualiser l'ombre de l'objet sur le négatif. Röntgen parvient à en déduire que les rayons sont produits dans la direction des électrons du tube et que ce rayonnement est invisible et très pénétrant. Comme il ne trouve pas de dénomination adéquate pour ses rayons, Röntgen les baptise « Rayons X ». Le premier cliché est celui de la main d'Anna Bertha Röntgen (22 décembre

1895, pose de 20 min.) ; il s'agit de la première radiographie, la radiologie est née (voir **la figure I.1**) [4]



**Figure. I.1.** Une des premières radiographies prise par Wilhelm Röntgen. [4]

C'est cette découverte qui lui vaudra le premier prix Nobel de physique en 1901. Il tire quatre conclusions dans son article :

Les rayons X sont absorbés par la matière ;

Leur absorption est en fonction de la masse atomique des atomes absorbants ;

Les rayons X impressionnent la plaque photographique ;

Les rayons X déchargent les corps chargés électriquement. [4]

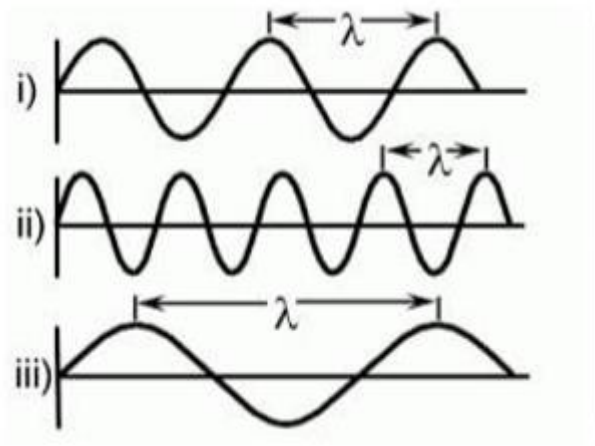
### **I.2.2.Définition des rayons X**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de nombreuses applications dont l'imagerie médicale, que vous connaissez sous le nom de radiographie conventionnelle électromagnétique comme la lumière visible. Aux mouvements que peut faire un ressort, ou ce vague.

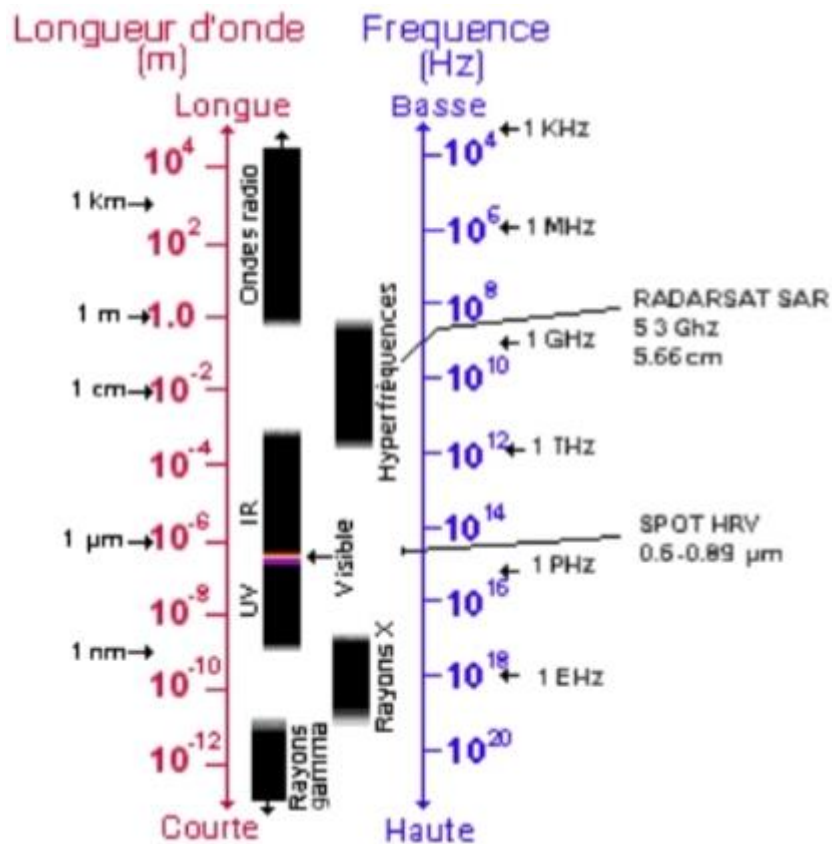
Les rayons X ont une longueur d'onde très courte se situant entre nanomètres. La longueur

## Diffraction des rayons X

d'onde est la distance entre deux points d'une onde séparés par un cycle complet. Elle est exprimée par ces rayons, car ils ne font pas partie de la lumière visible. [5] les deux figures (**Figure. I.2**, **Figure. I.3**) représentent les différents longueurs d'ondes et le spectre électromagnétique



**Figure. I.2.** Représentation de différentes longueurs d'onde. [5]



**Figure. I.3.** Le spectre électromagnétique. [5]

## I.2.3.Sources de rayons X

Le tube scellé à anode fixe est la source de rayons X la plus utilisée. La distribution spectrale du rayonnement émis est composée d'un spectre de freinage polychromatique sur lequel se superposent des radiations monochromatiques, raies K  $\alpha$  et K  $\beta$ , caractéristiques de l'anode. Les tubes à rayons X sont caractérisés par la puissance, l'anode, les dimensions des foyers apparents (ponctuels ou linéaires) et la fenêtre de sortie.

Parmi les différentes anodes disponibles (Cu, Mo, Cr, Co, Fe, Ag, W), on considère que le cuivre est le mieux adapté à la plupart des analyses diffractométriques. L'anode de molybdène ou d'argent est principalement utilisée lors de mesures d'échantillons en transmission où une faible absorption est souhaitée. Les tubes de chrome fournissent des diagrammes clairs permettant d'éviter des interférences de raies. Le tube de cobalt remplace celui de cuivre dans le cas d'une émission intense d'un rayonnement de fluorescence, par exemple avec des échantillons contenant du fer. [6]

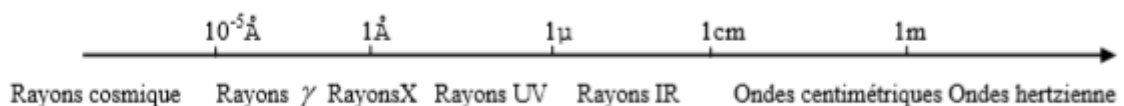
## I.2.4.La base des rayons X

La diffraction de rayons X est basée sur les modifications de la direction de propagation du rayonnement incident par un cristal.

Dans une expérience de diffraction des rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, poly cristallin ou bien une poudre. [7]

## I.2.5.Nature de rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou la micro-onde. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petite paquets d'ondes, appelée photons. Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétique, c'est leur gamme de fréquence ou de l'longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon. [7] les différentes ondes électromagnétiques sont représentées sur la **figure I.4**



**Figure I.4.** Les RX dans l'échelle des longueurs d'ondes. [7]

## I.2.6. Utilisation des Rayons X et sécurité

Les rayons X d'énergie moyenne utilisés en cristallographie sont très dangereux pour l'organisme humain car, en raison de leur faible pénétration, toute leur énergie est absorbée et ionise les molécules ou atomes des tissus. Une irradiation massive a des conséquences visibles (radiodermites), mais même des doses faibles peuvent provoquer une modification de la formule sanguine (en particulier une diminution du nombre de globules rouges). La protection est réalisée par des écrans en éléments lourds (par exemple écrans de plomb). S'il faut éviter le contact avec le faisceau direct, une exposition prolongée au rayonnement diffusé et de fluorescence présente également un grave danger. Les appareils commerciaux récents non modifiés peuvent en général être utilisés sans danger par un personnel bien informé. La fréquentation de zones équipées de générateurs RX est désormais soumise à des règles très strictes sous le contrôle d'une personne compétente en radioprotection (PCR). Comme moyen de contrôle pour les "personnes habilitées" citons : l'utilisation de détecteurs portables, les dosimètres individuels (poitrine, poignet ou bague) et surtout un examen de formule sanguine au moins une fois par an. [8]

## I.2.7. Propriétés des rayons X

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

- Ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme Le carbone, l'oxygène et l'azote) ;
- Ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds) ; C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner) ;
- Ils traversent la chair et sont arrêtés par les os ;
- Ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère;
- De fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient ;
- L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux;
- Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) ;
- Du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ;
- Ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes, une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures mais aussi des cancers ; les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation



spécifique, être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être contraignantes si l'appareil est bien "étanche" aux rayons X). [9]

### I.2.8. détection des rayons X

#### 1-Par pellicule photographique :

Les rayons X sont invisibles à l'œil, mais ils impressionnent les pellicules photographiques riches en AgBr. Si l'on place un film vierge protégé de la lumière (dans une chambre noire ou enveloppée dans un papier opaque), la figure révélée sur le film donne l'intensité des rayons X ayant frappés la pellicule à cet endroit. Le noircissement est proportionnel au nombre de photons X reçus.

#### 2-Par compteur G-M :

Compteur d'impulsions Comme tous les rayonnements ionisants, les rayons X sont détectés par les compteurs Geiger-Müller. Le compteur G-M travaille à saturation. Quand un rayonnement ionisant pénètre à l'intérieur du tube Geiger-Müller, il ionise le gaz inerte, c'est-à-dire qu'il arrache des électrons par effet Compton, Ces électrons se multiplient très vite par avalanche électronique, dite «avalanche de Townsend», rendant le gaz conducteur pendant un bref temps (phénomène de décharge) : les électrons sont accélérés par la haute tension, percutent des molécules de gaz et provoquent ainsi d'autres ionisations en cascade.

#### 3-Par photodétection :

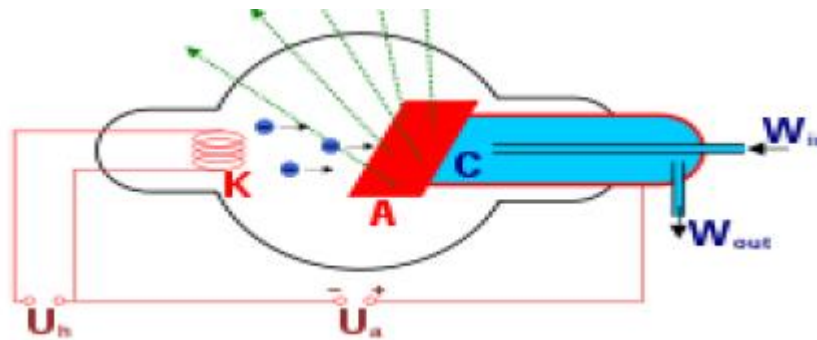
Compteur à scintillations Les rayons X provoquent aussi de la fluorescence lumineuse sur certains matériaux, comme l'iodure de sodium NaI. Ce principe est utilisé avec les "compteurs à scintillation" (ou "scintillateurs") : on place un photodétecteur après un cristal de NaI ; les intensités des impulsions électriques récoltées par le photomultiplicateur sont elles aussi proportionnelles aux énergies des photons.

#### 4-Par détecteur solides :

Compteurs à semi-conducteurs De même qu'ils peuvent ioniser un gaz dans un compteur G-M ou proportionnel, les rayons X peuvent aussi ioniser les atomes d'un cristal semi-conducteur et donc provoquer des paires électron-trou d'électron. Si l'on soumet un semi-conducteur à une haute tension de prépolarisation, l'arrivée d'un photon X va provoquer un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon. Ce principe est utilisé dans les détecteurs dits "solides", notamment pour l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS). Pour avoir une résolution correcte, les détecteurs solides doivent être refroidis, soit avec une platine Peltier, soit à l'azote liquide. Les semi-conducteurs utilisés sont en général du silicium dopé au lithium Si(Li), ou bien du germanium dopé au lithium Ge(Li). [10]

## I.2.9. Production

Les tubes à rayons X (comme la **Figure. I.5** montre) fonctionnent de la manière suivante : Dans une enceinte de verre, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode (ou anticathode) 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. [11]



**Figure. I.5.** Schéma d'un tube à rayons X. [11]

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

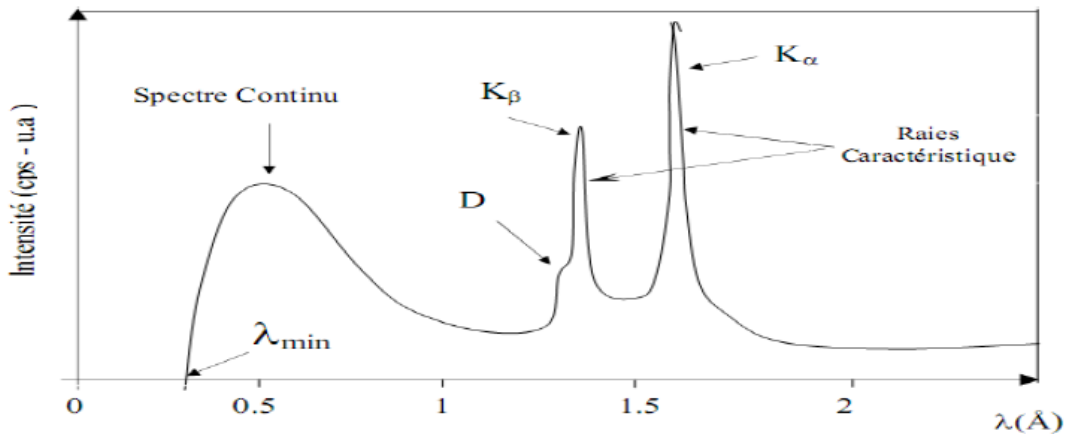
### I.2.9.1. Le spectre continu

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 ( $10^{-6}$ ) : sur cette distance leur vitesse est réduite de quelques 100 000 km.  $S^{-1}$  à celle des électrons libres dans un métal (1 000 km.  $S^{-1}$ ). 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 d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde. La figure dessous donne l'exemple d'un spectre émis par une anticathode de tungstène.

Les faits essentiels sont les suivants:

- Le spectre comporte un seuil d'émission (**Figure. I.6**) brusque du côté des courtes longueurs d'onde. Cette limite inférieure est inversement proportionnelle à la tension appliquée.
- Quand la tension appliquée au tube croît, la proportion des radiations de courte longueur

d'onde augmente: on dit que le rayonnement devient plus dur. [11]



**Figure. I.6.** Distribution spectrale d'une émission X. [11]

(D : discontinuité due à l'auto absorption de la cible).

### I.2.9.2. Le spectre de raies caractéristique

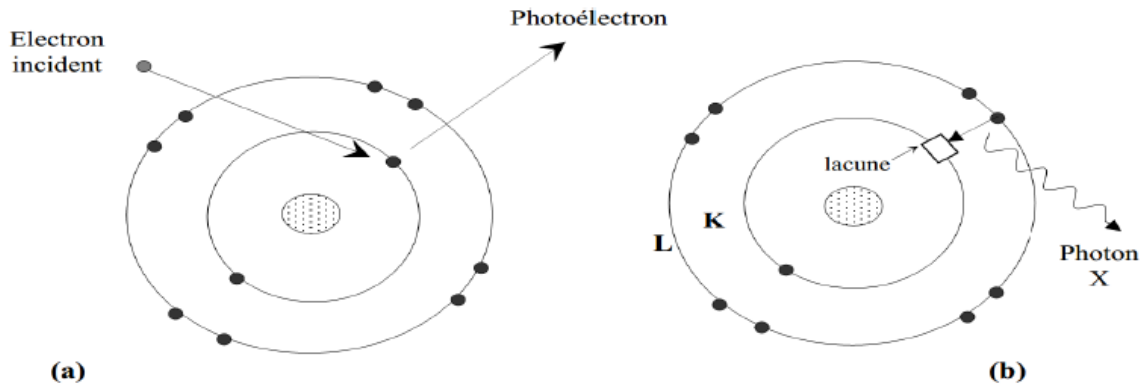
Au spectre continu émis par une anode bombardée par un faisceau d'électrons se superpose un spectre de raies caractéristiques qui ne dépend que de la nature de l'anode, c'est-à-dire du numéro atomique  $Z$  de la matière qui constitue l'anode (Généralement,  $Z > 30$ ). Sous l'effet du choc des électrons 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 vide. 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. [11] la (Figure.I.7) explique le phénomène précédent

L'énergie  $E$  des photons ainsi émis est parfaitement déterminée. Elle est égale à la différence entre les énergies initiales  $W_1$  et les énergies finales  $W_2$  de l'électron qui change d'orbite. [11]

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

*Si  $W_i$  et  $W_f$  sont les énergies initiale et finale, la raie émise aura la fréquence  $V$  telle que:*

$$h U = W_i - W_f$$



**Figure. I.7.** Excitation (a) et désexcitation (b) d'un atome. [11]

Ainsi, un tube à rayons X émet simultanément, et indépendamment, un spectre continu et un spectre de raies. [11]

### I.2.9.3. Les caractéristiques d'un tube à rayons X

Ce tableau désigne les caractéristiques d'un tube à rayons X.

Foyer (mm <sup>2</sup> )	Foyer optique		Puissance (W)						
	Trait (mm <sup>2</sup> )	Point (mm <sup>2</sup> )	Cr	Fe	Co	Cu	Mo	Ag	W
1×10	0,1×10	1×1	1800	1500	1800	2000	2400	2000	2400
0,4×8	0,04×8	0,4×0,8	1300	900	1200	1500	2000	1500	2000
0,15×8	0,015×8	0,15×0,8	800	300	600	800	800	800	800
2×12	0,2×12	2×1,2	2700	2200	2700	2700	2700	2700	2700
0,4×12	0,04×1,2	0,4×1,2	1800	1500	2200	2200	3000	2200	3000

**Tableau.I.1.** Le tableau donne les caractéristiques d'un tube à rayon X. [11]

## I.3. La diffraction des rayons X

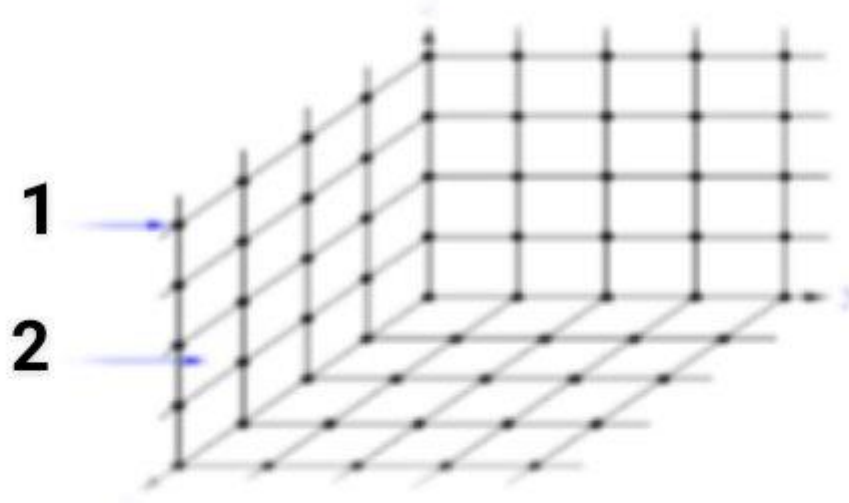
### I.3.1. Le principe de la diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (**Figure.I.8**) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites

# Diffraction des rayons X

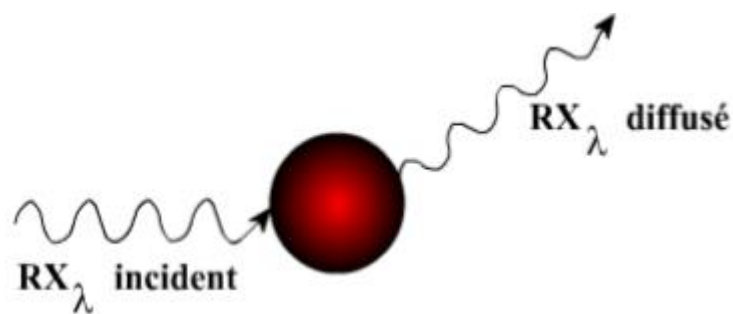
fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. [12]



1 : nœud  
2 : maille

**Figure.I.8.** Organisation tri - périodique d'un cristal. [12]

La diffraction des rayons X sur monocristal (voir la **Figure. I.9**) permet d'étudier les structures cristallines, et sur poudres est principalement utilisée pour l'identification des phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. [13]



**Figure.I.9.** Diffusion des rayons x et phénomène de diffraction. [13]

## I.3.2. Les méthodes d'analyses par diffraction X

L'analyse par diffraction des rayons X ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. [15]

### I. 3.2.1. Diffraction X sur monocristal

#### I.3.2.1.1. Principe de diffraction

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laïue et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline. Pour cela, on centre le cristal dans le faisceau des RX perpendiculairement à celui-ci et on effectue un  $\Phi$  scan et un  $\Phi$ - $\chi$  scan tous les  $90^\circ$  sur le cristal orienté aléatoirement. [16]

#### I.3.2.1.2. Appareillage

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Brüker-Nonius équipé d'une caméra CCD (**Figure.I.12**). Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite. [17]



**Figure.I.10.** Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius. [17]

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de  $Gd_2O_2S$ ) qui transforment l'onde

électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de  $620 \times 576$  pixels de  $0,11 \times 0,11$  mm, soit une surface de  $6,8 \times 6,3$  cm pour le détecteur. [17]

### **I.3.2.1.3. Intérêt**

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ  $25 \mu\text{m}$  de côté, parfois jusqu'à  $10 \mu\text{m}$  s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes, cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de l'échantillon. [17]

### **I.3.2.1.4. Application des rayons X sur monocristal**

Un cristal est un empilement de mailles élémentaires identiques contenant le motif de base constitué d'atomes. Si des rayons X pénètrent dans un cristal, il va apparaître des interférences constructives : c'est le phénomène de diffraction.

La position des intensités diffractées nous renseignera sur la taille de la maille, tandis que l'intensité nous permettra de calculer la position des atomes dans la maille, ainsi que leur nature. Les propriétés chimiques ou physiques d'un matériau dépendent de la position et de la nature des atomes du cristal.

Les données de diffraction des rayons X par le monocristal ont été enregistrées par le diffractomètre à quatre cercle Nonius KAPPA CCD (Charge Coupled Device). Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude des structures des nouveaux matériaux en suivant les étapes suivantes : Le cristal sélectionné a été monté sur le diffractomètre après avoir été collé à une tige de verre puis fixé et bien centré sur la tête goniométrique dont les trois axes  $\Phi$ ,  $\chi$  et  $\psi$  donnent le maximum de flexibilité pour orienter l'échantillon dans l'espace réciproque, tout en lui permettant un accès complet.

- A partir des données collectées on détermine la matrice d'orientation et une estimation des paramètres des mailles;
- Affinement des paramètres de maille;
- Enregistrement de l'intensité des taches de diffraction. [18]

## **I.3.2.1.5. Interaction des rayons X avec la matière**

Les atomes excités par un rayonnement X primaire réagissent de plusieurs manières :

1. Ils sont ionisés, comme après un choc avec des électrons, et ils émettent à leur tour un rayonnement X secondaire dit de fluorescence, avec les raies d'émission caractéristiques de l'élément cible. Ce rayonnement a une intensité beaucoup plus faible que le rayonnement primaire.

2. En plus du rayonnement de fluorescence, les électrons de l'élément cible émettent à leur tour, dans toutes les directions de l'espace, un rayonnement X de même longueur d'onde que celle du rayonnement primaire. Ce rayonnement est connu sous le nom de diffusion cohérente. Il y a d'autres effets encore. Toute fois ceux décrits ci-dessus sont les seuls qui intéressent le minéralogiste. La diffusion cohérente intéresse beaucoup le cristallographe. En effet, les émissions des rayons X secondaires émis par toutes les sources cohérentes que sont tous les atomes d'une substance cristallisée, vont interférer entre elles, se renforcer dans certaines directions, s'annuler dans d'autres. Le rayonnement global dans l'espace sera donc discontinu. L'étude de ces discontinuités permet finalement de reconstituer la structure atomique des cristaux.

L'étude du spectre du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les éléments chimiques présents dans la substance irradiée. C'est donc là une méthode intéressante d'analyse chimique, non destructible de la matière. [19]

## **I.3.3. Diffraction X sur poudre**

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

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

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



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

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

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

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

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

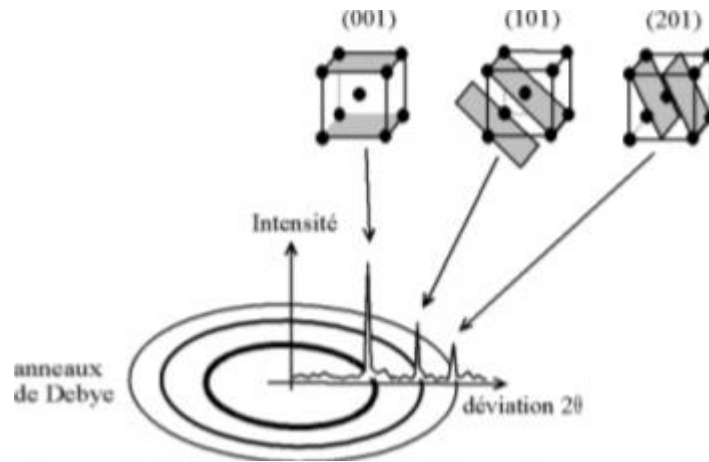
Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- a. les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ;
- b. dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace;
- c. des mélanges de poudres, des solutions solides;
- d. la présence d'un éventuel désordre structural;
- e. l'évolution en température des paramètres de l'échantillon. [15]

### I.3.3.1. Angles de diffraction

La position des raies est la première information disponible sur un diagramme de poudre, quelle que soit l'étude que l'on veut faire avec le diagramme de diffraction. Que ce soit pour l'identification des phases présentes dans un échantillon, et dans ce cas, on ne s'intéresse qu'à cette information, ou à la détermination complète de la structure cristalline, et la connaissance de la position des raies est indispensable pour la suite de la recherche de structure, la détermination de la position des pics de diffraction est une étape indispensable. Lorsque l'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal ( $hkl$ ) diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$ . [9]

Comme la (**Figure.I.13**) montre.



**Figure.I.11.** Diffraction de la famille de plans (hkl) en position de diffraction à des angles  $2\theta_{hkl}$ . [9]

### I.3.3.2. Conditions de diffraction

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

1. Un ordre tridimensionnel parfait existant dans la totalité du volume diffractant ;
2. 2 des dimensions du cristal infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant en positions adjacentes ;
3. appareillages parfaits, dépourvu d'aberrations ;
4. un faisceau de rayons X strictement monochromatique;
5. Si ces conditions sont vérifiées l'intensité diffractée est représentée par une distribution de dirac;
6. En pratique, les conditions géométriques de diffraction ne sont jamais satisfaites car l'ordre est toujours perturbé par la présence de défauts, la dimension des cristallites ne peut être infinie et enfin l'appareillage introduit inévitablement sa contribution, en particulier par la dispersion du faisceau incident. Comme conséquence, les pics dont il est question ci-dessus ne sont pas des pics de Dirac mais ils ont toujours une forme qui ressemble à une courbe gaussienne. [9]

### I.4. Affinement structural: méthode de Rietveld [55] (FULLPROF) poudre

Une fois le modèle structural de départ déterminé, on peut passer à l'ultime étape, qui est l'affinement des différents paramètres par la méthode Rietveld. C'est une technique d'affinement et non de recherche du modèle structural : la structure approximative du cristal est indispensable pour commencer l'affinement. C'est la méthode la plus performante pour l'analyse des données de diffraction sur poudre quand la structure du composé est approximativement connue. Elle a permis une

explosion de l'utilisation de la diffraction sur poudre. [20]

L'affinement de Rietveld est d'une grande précision que ce soit pour les paramètres de la maille ou pour la position des atomes dans cette maille. Cette technique permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans un diagramme de poudre. On pourra ainsi affiner les paramètres de maille, le zéro ; les paramètres donnant les intensités des raies tels que la position des atomes dans la maille, les facteurs d'agitation thermique et d'orientation préférentielle ; les paramètres de profil de la fonction utilisée (paramètres de forme, de largeur), éventuellement l'asymétrie ; et enfin affiner les points du fond continu. L'affinement de tous ces paramètres se fera pour obtenir le meilleur accord entre diagramme calculé et expérimental par la méthode des moindres carrés. [20]

## **I.4.1. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD**

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction R. X. par des solides cristallisés sous forme poly cristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayon X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ . Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. [21]

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

1. La position des raies;
2. L'intensité des raies;
3. La forme des raies;
4. Le fond continu;

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

Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible. La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut subir une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé. [21]

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction des rayons X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

1. Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg) ;
2. Affinement des paramètres de maille et du décalage zéro par la méthode des moindres carrés ;
3. Affinement du profil total :

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option « profil Matching » du logiciel FULLPROF (version 1.9c-May 2008-LLB, JRC) [6], qui permet sans connaître la structure cristalline, d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- La position des raies;
- La largeur à mi-hauteur (FWHM);
- La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt, ....);
- Paramètre d'asymétrie;
- Bruit de fond. [21]

## **I.4.2.FULLPROF en affinement de Rietveld**

FULLPROF travaille avec les coordonnées atomiques réduites, mais on a quand même la possibilité d'imposer des contraintes sur les distances interatomiques et sur les angles de Liaisons de la molécule. L'avantage de FULLPROF est la qualité de l'affinement du profil : on peut prendre plus de points de fond continu et sélectionner des fonctions de profil plus complexes.

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

1. le facteur d'échelle;
2. les intensités du fond continu;
3. les paramètres de position de raie : le zéro et les paramètres de maille;

4. les facteurs d'intensités que sont l'orientation préférentielle et l'agitation thermique;
5. les paramètres de profil : U, V, W, puis  $\eta$ , X, et enfin l'asymétrie.
  - On utilise alors la fonction de profil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, on affine :
    1. le facteur d'échelle et le fond continu;
    2. les paramètres de profil GS et Y00;
    3. les paramètres de profil de taille Yij;
    4. les paramètres de profil de déformation S hkl;
    5. le zéro, les paramètres de maille, l'orientation préférentielle, et l'agitation thermique;
    6. l'asymétrie;
    7. enfin la structure avec les positions des atomes dans la maille (x, y, z), tout en imposant des contraintes sur les distances et les angles de liaison des molécules.

Les progrès de l'affinement structural peuvent être évalués à chaque étape au moyen des facteurs de fiabilité, mais aussi en regardant la figure superposant les diagrammes de poudre expérimental, et calculé, ainsi que la courbe différence entre les deux. Cela peut permettre de voir rapidement les imperfections éventuelles de l'affinement pour pouvoir ensuite essayer de les corriger. [20]

### Références bibliographiques :

- [1] S.Badredine, mémoire de magister, "ANALYSE DE LA DENSITÉ DE CHARGE DE COMPOSÉS ORGANIQUES PHOTOVOLTAÏQUES, CAS DE TRIS (8HYDROXY QUINOLINE) ALUMINIUM (Alq3)", université abd lhamid ibn badis - Mostaganem, 2012.
- [2] S. Chelouche, mémoire de magister "propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", Université Ferhat Abbas–Setif –Ufas (Algerie), 2012.
- [3] M. Boubaker, mémoire de magister "Préparation et étude structurale de nouveaux composés hybrides à base d'amine et d'indium", Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [4] M .Yan, thèse de doctorat, " étude par diffusion des rayons x et microscopie à force atomique de films minces mésoporeux et de leur porosité", université de Maine le Mans France, 2008.
- [5] A. Tessier et A. Soucy-Gagnon, article, "Vulgarisation scientifique présenté à Geneviève Toupin", 2015.
- [6] A. Bensaddek, mémoire de magister," synthèse caractérisation et étude structure de des nouvelles variétés d'oxalates mixte de plomb, zirconium et de cadmium", université Mentouri Constantine, 2010.
- [7] N. Lachen, mémoire de magister, "redetermination structurale de  $Al_2 (wo_4)_3$ , synthèse et caractérisation par diffraction X de composés du système A-P-W-O (A=cd, y, la)", université Badji Mokhtar- Annaba, 2007.
- [8] P. Gravereau, livre," introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", 2011.
- [9] B. Amira, mémoire de magister,"synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction de rayon X des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de strontium", université Mentouri Constantine, 2005.
- [10] k. Gravereau, mémoire de doctorat, " introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres", université bordeaux 1, France, 2011.
- [11] B. Nassima et R. Amina, thèse de mastère," formation de l'image médical au moyen des rayonnements X", université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT, 2013.
- [12] A. Erwann. Et J, Catherine, thèse de doctorat " diffraction des rayons X, techniques et études des structures cristallines", école normale supérieure de Lyon, 2009.

[13] F. Serna et J. Carpentier, thèse de doctorat, " La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques", Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, 2014.

[14] Gremillard. L, "séminaire groupe céramiques", la pesse, 2005.

[15] S.lifa, mémoire de magister, " synthèse, caractérisation étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) 2(\text{H}_2\text{O})$ ", université Mentouri Constantine, 2009.

[16] R.J Hill et R.X. J Fisher, article, " A partical approach to rietveld analysis. Comparaison of some programs running on personal computers", Cryst., 1990.

[17] B. Issam, mémoire de magister, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", université de Mentouri Constantine, 2012.

[18] L.Zenkh, mémoire de magister, "synthèse et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides", université kasdimerbah-ouargla, 2010.

[19] J.Deferne, article, "introduction à la cristallographie", route d'hermance, 1981.

[20] M.dib, mémoire de magister, " synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de zirconium", université Mentouri Constantine, 2010.

[21] N. bouchaala mémoire de doctorat, "étude de propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co", université de paris-Est Français, 2017.

**Chapitre II :**  
**Diffraction des rayons X par**  
**poudre**



## II.1.Introduction

La méthode de la diffraction des rayons x par poudre est une méthode pour identifier des structures cristallisées, et pour définir la notion de poudre, C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec une phase solide. Les domaines d'application de la diffraction X sur poudre sont très variés: telle que l'industrie pharmaceutique, les peintures, la passant par la métallurgie, les céramiques, la cimenterie...

Quelques généralités seront rappelées dans cette partie, ainsi que les concepts, définitions et les outils qui seront utilisés dans la suite du mémoire.

## II.2.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  $2\theta$  du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. 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. [1]

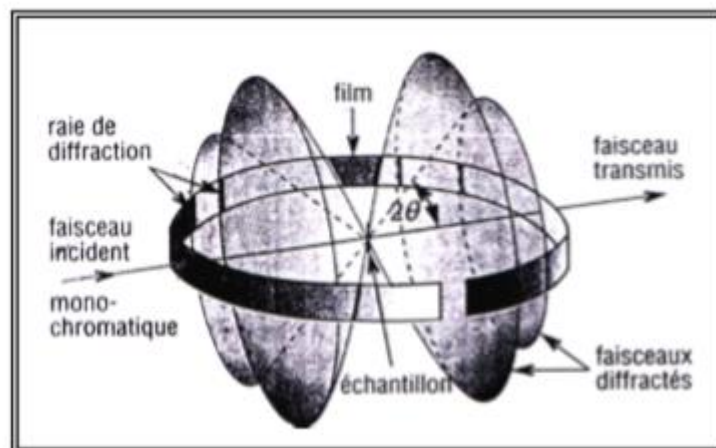


Figure II.1. Méthode de poudre. [1]

### II.2.1. 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]

### II.2.2. Diffraction X sur poudre

La méthode de diffraction par poudre a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique c'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode c'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. [3]

### II.2.3. Principe de la diffraction de poudre

La diffraction X par les poudres est un outil de premier ordre dans l'analyse des solides, inconnus ou partiellement connu à partir d'un diagramme de diffraction, on peut faire une analyse qualitative et quantitative. Elle utilise un rayonnement monochromatique tombant sur un échantillon finement divisé ou polycristallin.

Il existe parmi ces cristallites un certain nombre qui sont sous une incidence  $\Theta$  compatible avec une réflexion sélective d'ordre  $n$  telle que: [4]

$$\sin\theta = n \lambda / 2d (hkl)$$

### II.3. Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre

Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressant les caractéristiques de la haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, la résolution structurale par les méthodes classiques et l'affinement d'une structure, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'information sur ordinateur.

La détermination ab initio de structure cristalline à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor spectaculaire ces dernières années. Ce progrès peut s'expliquer par l'avancée considérable notamment dans le domaine de la résolution instrumentale et des méthodes de modélisation des diagrammes et d'indexation. La succession des étapes intervenant lors d'une résolution structurale ab initio est décrite ci-dessous. [5]

### II.3.1. Préparation de l'échantillon

La poudre est soigneusement broyée et tamisée afin de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites. Différents types de portes échantillons sont utilisés. Le plus souvent rencontré est celui où le chargement s'effectue par le côté, la poudre étant déposée entre le porte échantillon et une plaque de verre plus ou moins dépolie. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possible. Il faut prendre en compte trois paramètres:

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractant, 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. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 $\mu$ m.
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction. [5]

#### a. Broyage des échantillons

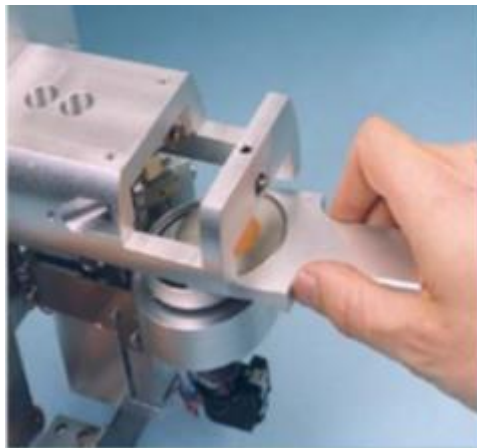
Lors du broyage, le plus grand soin doit être apporté pour ne pas altérer l'état physico-chimique de l'échantillon. Différentes transformations peuvent survenir lors du processus de broyage, telles que l'amorphisation, introduction de contraintes et la décomposition chimique. Avec un simple mortier, il est difficile d'obtenir manuellement de très petites tailles de particules. De meilleurs résultats sont généralement obtenus avec des mortiers automatiques à boules. L'ajout d'un liquide lubrifiant améliore souvent le broyage et souvent réduit la détérioration du produit. [6]

#### b. Mise en place des poudres

Le support d'échantillon commercial le plus commun est une plaque évidée en surface. Celle-ci est donc chargée par le dessus et placée de telle sorte que la surface coïncide avec le cercle du diffractomètre. Or cette méthode favorise l'orientation préférentielle. Ce problème peut être surmonté en appliquant une légère pression pour obtenir une surface plane. La (les **Figures II.2**) illustre les différents outils utilisés pour mettre en place l'échantillon dans le support. [6]



**L'anneau du porte-échantillon est fixé sur le socle de préparation.**



**Plecer l'échantillon dans le porte-échantillon tournant.**



**Capillaire montré sur le porte si (zéro bruit de fond).**

**Figure II.2.** Les outils nécessaires pour la préparation des échantillons. [6]

## **II.3.2. Enregistrement des données de diffraction**

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique est recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de  $0,02^\circ$  ( $2\Theta$ ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayons X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme. [5]

## **II.3.3. Consultation de la base de données**

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF commercialisée par ICDD peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement. [7]

## **II.3.4. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre**

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de MILLER  $hkl$  de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. Contrairement aux données du monocristal, où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre est la projection des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale. [7]

## **II.3.5. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace**

L'étape suivante consiste à reconstruire géométriquement le réseau réciproque tridimensionnel au moyen des programmes d'indexation automatique. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. L'indexation *ab initio* d'un diagramme de poudre exige une erreur absolue inférieure à  $0,03^\circ$  ( $2\theta$ ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette position peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de  $0,002^\circ$  ( $2\theta$ )) pour le diffractomètre D500 Siemens). Pour l'indexation, on choisit les données : pas celles qui sont douteuses; en principe les vingt premières réflexions (en partant des petits angles) suffisent. Dans le cadre de ce scénario nous allons

tester le programme DICVOL. La dernière étape dans l'indexation est de choisir les meilleures solutions parmi les solutions proposées. Les meilleures solutions sont les solutions communes entre les résultats obtenus et qui ont des facteurs de mérites les plus élevés. Les groupes spatiaux sont déduits par extinctions systématiques. Ce choix est d'autant plus facile que la symétrie est basse. C'est la raison pour laquelle, les systèmes monocliniques sont parmi ceux que se rencontrent le plus fréquemment dans la résolution de structure *ab initio* publiées jusqu'alors. [8]

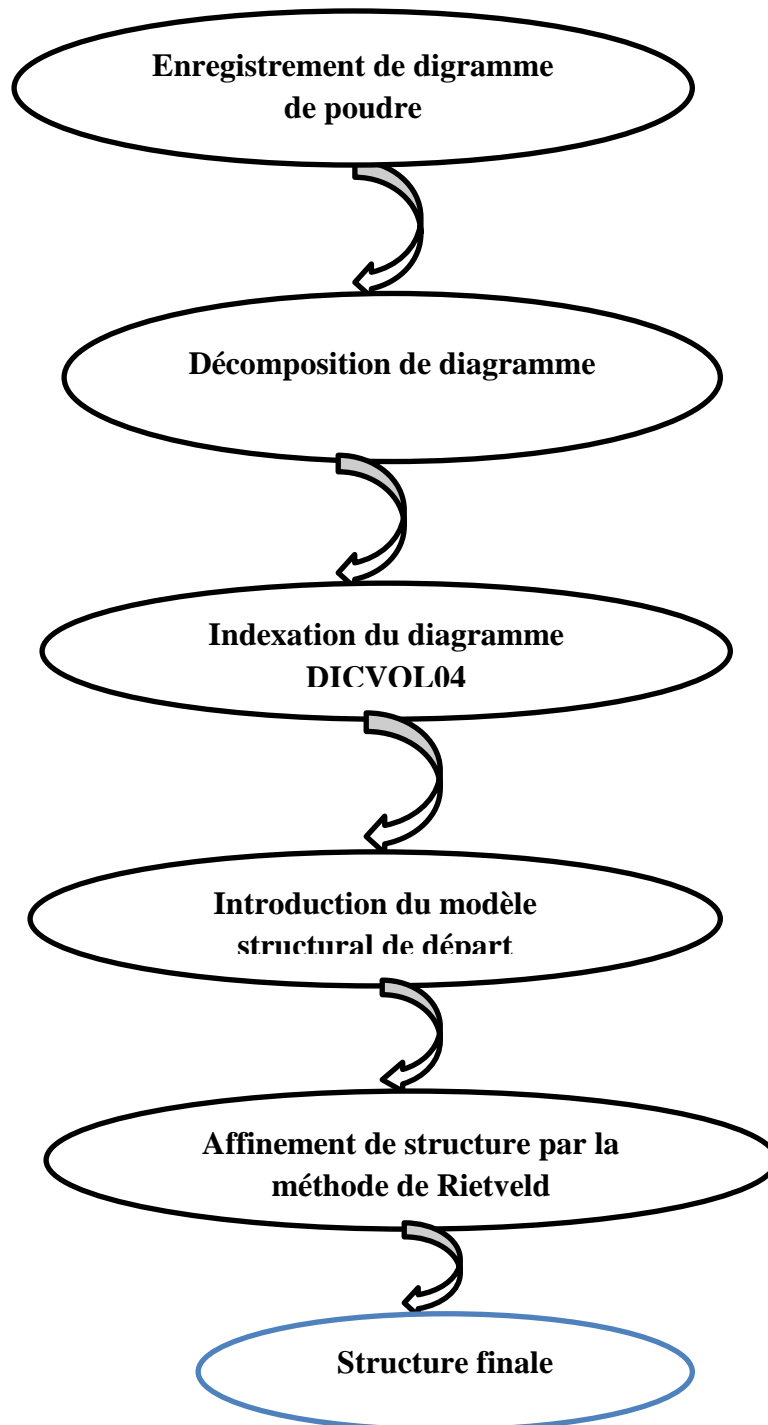
### **II.3.6. Recherche du modèle structural**

Ces facteurs extraits sont utilisés pour la proposition d'un modèle initial pour démarrer un affinement. La structure n'est pas encore nécessairement complète à ce stade et il sera peut-être indispensable de récupérer de nouveaux " $|F_{obs}|$ " en fin d'affinement de structure par la méthode de Rietveld et de les réinjecter dans SHELX76 ou SHELXL93 afin de réaliser une nouvelle synthèse de Fourier différence. Ainsi de suite jusqu'à satisfaction finale. Les résultats sont ceux du dernier affinement par la méthode de Rietveld. SHELX est un programme qui est basé sur l'utilisation des méthodes directes et les méthodes de Patterson pour déterminer un modèle structural. [8]

## Diffraction des rayons X par poudre

---

L'organigramme de la (**Figure II.3.**) rend compte des étapes successives mises en œuvre lors d'une analyse ab initio.



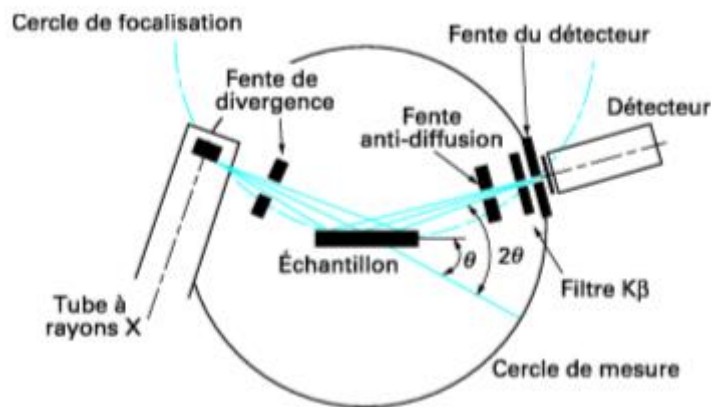
**Figure II.3.** Organigramme représente les étapes intervenant lors d'un affinement de structure.

## II.4. Diffractomètres des poudres

L'appareil le plus utilisé actuellement est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano [8], Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffracté importante.

### II.4.1. Description du montage

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, un goniomètre, un système de fentes et un détecteur et de l'échantillon. [8] (**Figure II.4**)



**Figure II.4**-Schéma d'un diffractomètre. [8]

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement  $d$  correspondant à l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé  $\theta$ - $2\theta$  où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse  $2\theta$ . **La figure 5** schématise le parcours du faisceau des rayons X. Au niveau du foyer de la source et de la fente du détecteur, la section du faisceau est longue de 8 à 12 mm et large de 0,04 à 0,2 mm, parfois jusqu'à 2 mm si la résolution n'est pas primordiale. La divergence horizontale ou équatoriale, contrôlée par une fente d'ouverture fixe ou variable, est comprise entre 0,05 et 3, comme la fente antidiffusion. La divergence verticale ou axiale est délimitée par des fentes de Soller primaires et/ou secondaires dont la divergence est de l'ordre de 2. La plupart des goniomètres ont des mouvements  $\theta$  et  $2\theta$  découplables et entraînés par des moteurs pas à pas. Ils peuvent être montés horizontalement ou verticalement. Le domaine angulaire  $2\theta$  exploitable est généralement compris entre  $-100$  et  $+170$ . Le diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  où le tube à rayons X est



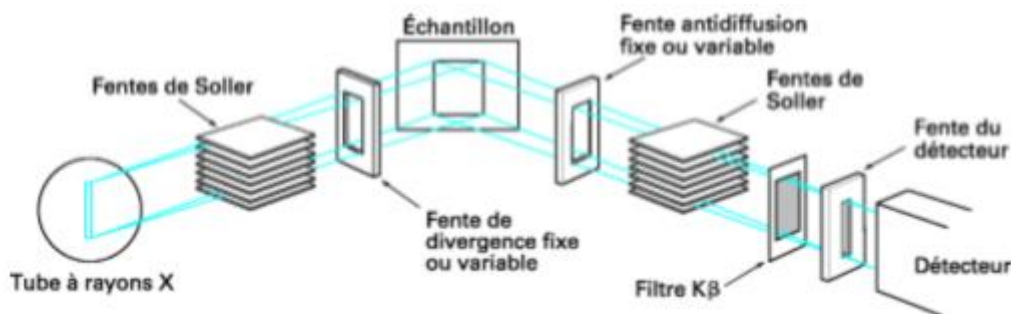
## Diffraction des rayons X par poudre

fixe est le plus répandu, mais la configuration  $\theta$ - $\theta$ , où l'échantillon est fixé alors que la source et le détecteur tournent à la même vitesse et en sens contraire, est de plus en plus employée. L'échantillon est fixé en position horizontale permettant d'étudier les substances liquides, vitrifiées, les poudres incompressibles, les transitions de phase liquide-solide, ainsi que les échantillons de grande taille. Le montage où le détecteur est en position fixe est en revanche peu utilisé. La reproductibilité angulaire est meilleure que 0,001 et la précision de mesure est inférieure à 0,01. [8]

L'étude des structures cristallines sous basse ou haute température ou sous très hautes pressions peut être effectuée en déposant l'échantillon dans une chambre disposée sur le goniomètre. La plupart des diffractomètres permettent d'installer un tel dispositif ; ainsi des chambres à haute température allant jusqu'à 1200 °C sous atmosphère normale, à 1600 °C sous vide et même 2500 °C avec des éléments chauffants spéciaux ont été développées. Pour les chambres à basse température, on atteint :

- 50 °C avec un refroidissement par effet Peltier ;
- 190 °C avec de l'azote liquide ;
- 270 °C avec de l'hélium liquide.

Enfin, pour les chambres à très haute pression, on peut exercer des pressions supérieures à 1010 Pa à l'aide d'enclumes en diamant. [8]



**Figure II.5.** Parcours du faisceau de rayons X dans un diffractomètre. [8]



**Figure II.6.** Le diffractomètre de poudre PW3710. [6]

1. le générateur ;
2. le tube à rayons X ;
3. le goniomètre ;
4. le porte échantillon ;
5. le détecteur ;
6. le pilote d'enregistrement. [6]

### II.4.2. Géométrie de Bragg Brentano

Dans cette géométrie (**Figure II.7.**) le faisceau X incident, issu de la ligne focale du tube de rayons X, divergeant mais limité par une série de diaphragmes, éclaire la surface plane de l'échantillon placé au centre du diffractomètre sur le cercle de focalisation. Le faisceau diffracté converge vers le diaphragme du détecteur placé à deux fois l'angle d'incidence  $\theta$ . Des fentes supplémentaires sont couramment positionnées en amont du détecteur pour éliminer les radiations indésirables. De même, pour limiter la divergence des différents faisceaux, des fentes de Soller (S) peuvent être placées avant le diaphragme en entrée et avant ou après le diaphragme en sortie. De plus un filtre K-M ( $K\beta$ ), ou mieux un monochromateur, peut être ajouté. Placé sur le faisceau incident, le monochromateur permettra l'élimination de la radiation K-L2 ( $K\alpha_2$ ), améliorant ainsi notablement la résolution instrumentale, et réduira la fluorescence sans toute fois la supprimer. Placé après l'échantillon, il ne permettra pas la séparation K-L3/K-L2 mais éliminera complètement la fluorescence due à l'échantillon et le fond continu issu de longueurs d'onde différentes de celles sélectionnées par le monochromateur. La source est fixe, l'échantillon tourne sur lui-même à une vitesse angulaire donnée et le détecteur tourne autour du même axe à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Le volume d'échantillon irradié par le faisceau incident est donné par. [9]

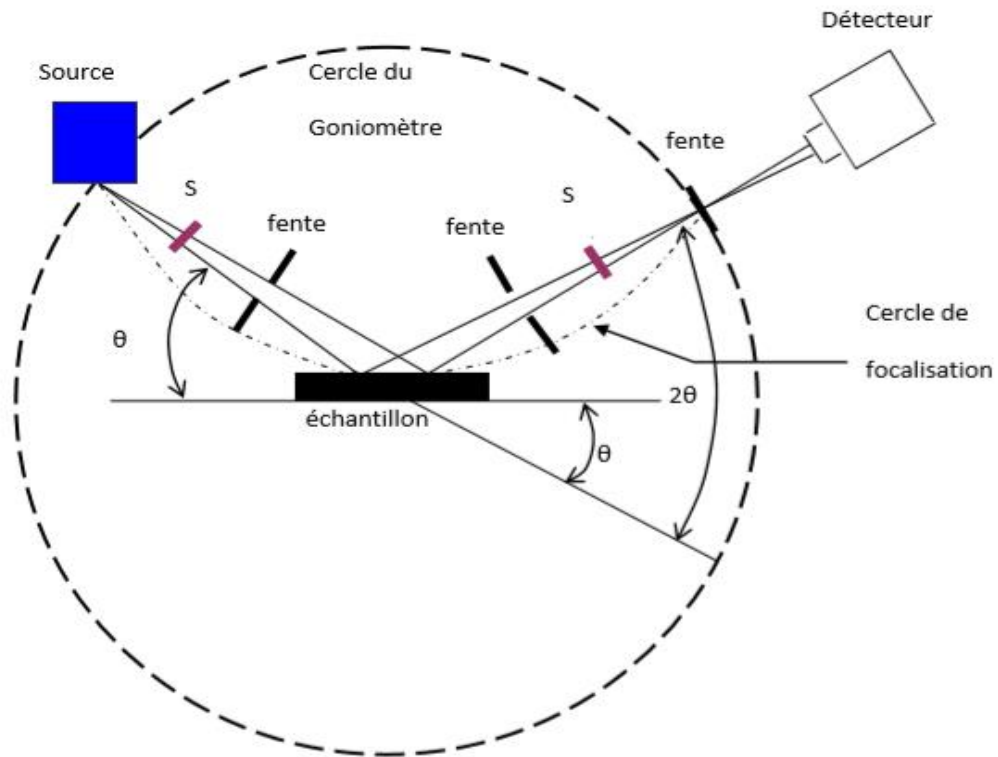
$$V(\text{cm}^3) = I_s [R \tan \alpha] [R \tan \alpha]$$

$I_s$  : longueur de l'échantillon illuminée par le faisceau incident en cm;

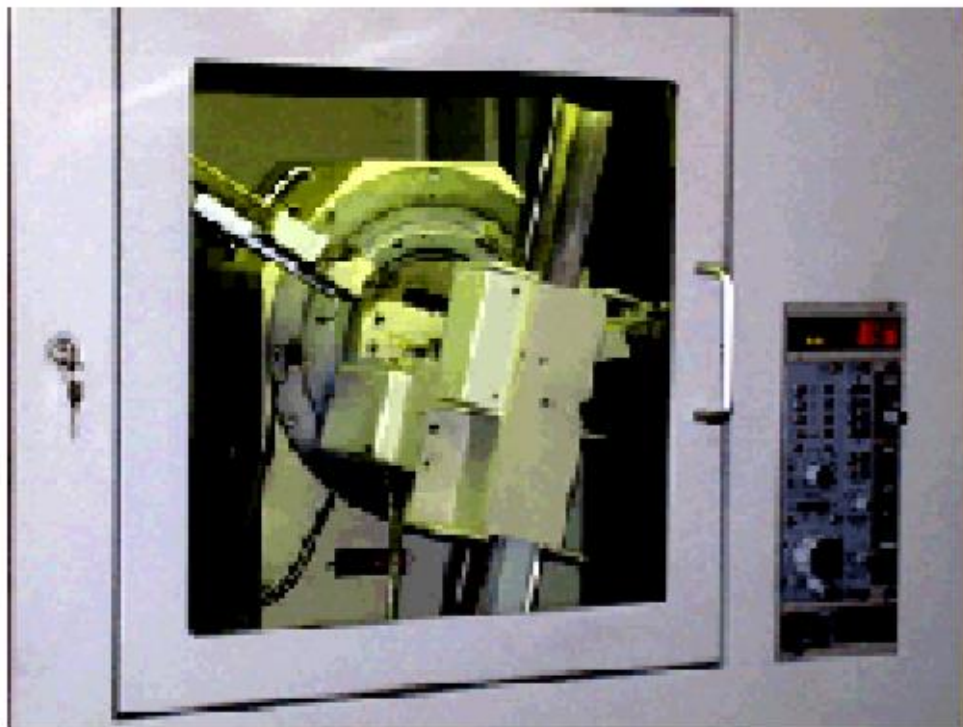
$R$  : rayon du goniomètre en cm.  $\alpha$  : ouverture angulaire de la fente de divergence;

$\rho$  : densité théorique du solide constituant la poudre;

$\rho'$  : densité expérimentale de l'échantillon  $\mu$ : coefficient d'absorption linéaire théorique en  $\text{cm}^{-1}$  du solide.



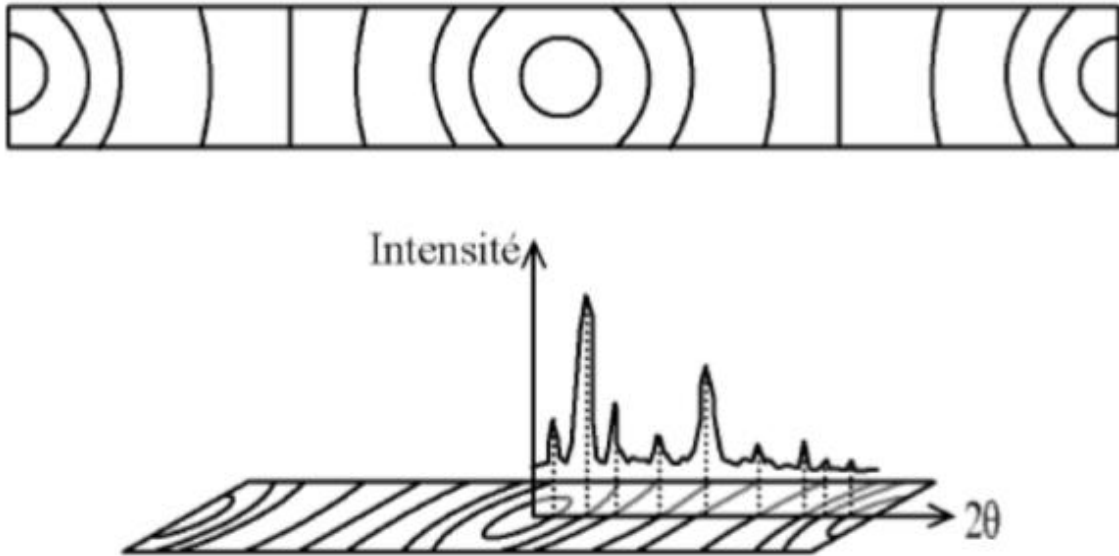
**Figure II.7.** L'arrangement géométrique du la montage Bragg-Brentano. [9]



**Figure II.8.** Diffractomètre simens D500 Bragg-Brentano. [9]

## II.5.composition d'un diagramme de poudre

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme (le détail de cette étape sera traité dans la partie suivante sur les diffractomètres). Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction. [10] **(Figure. II.9)**



**Figure II.9.** Diagramme de poudre  $I=f(\Theta)$ . [10]

La détermination de la structure d'un cristal se résume à résoudre ces deux problèmes **(Figure.II.10)**.

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

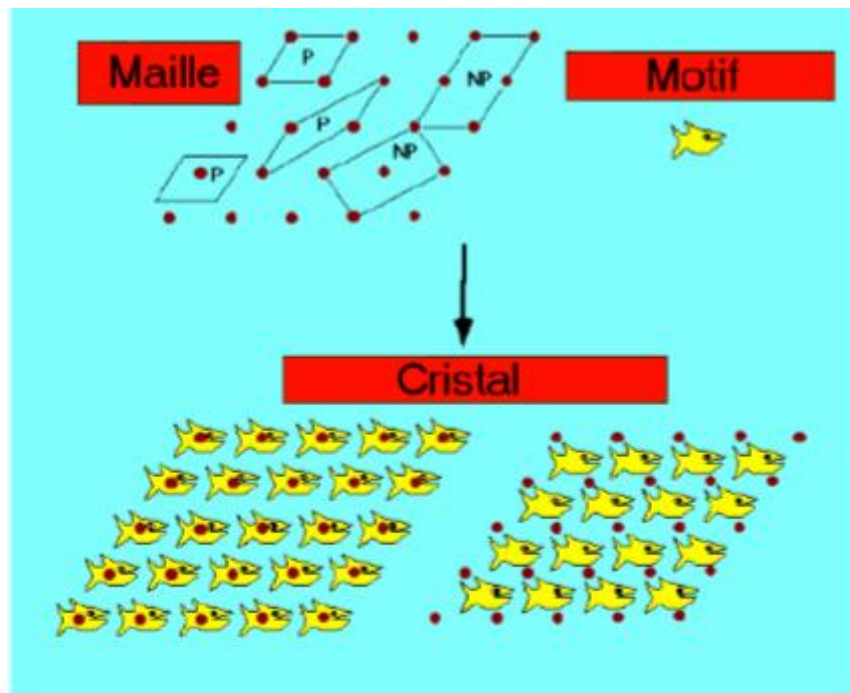


Figure II.10. Cristal= motif+réseau. [10]

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes. [10]

- la position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal (Figure II.11).

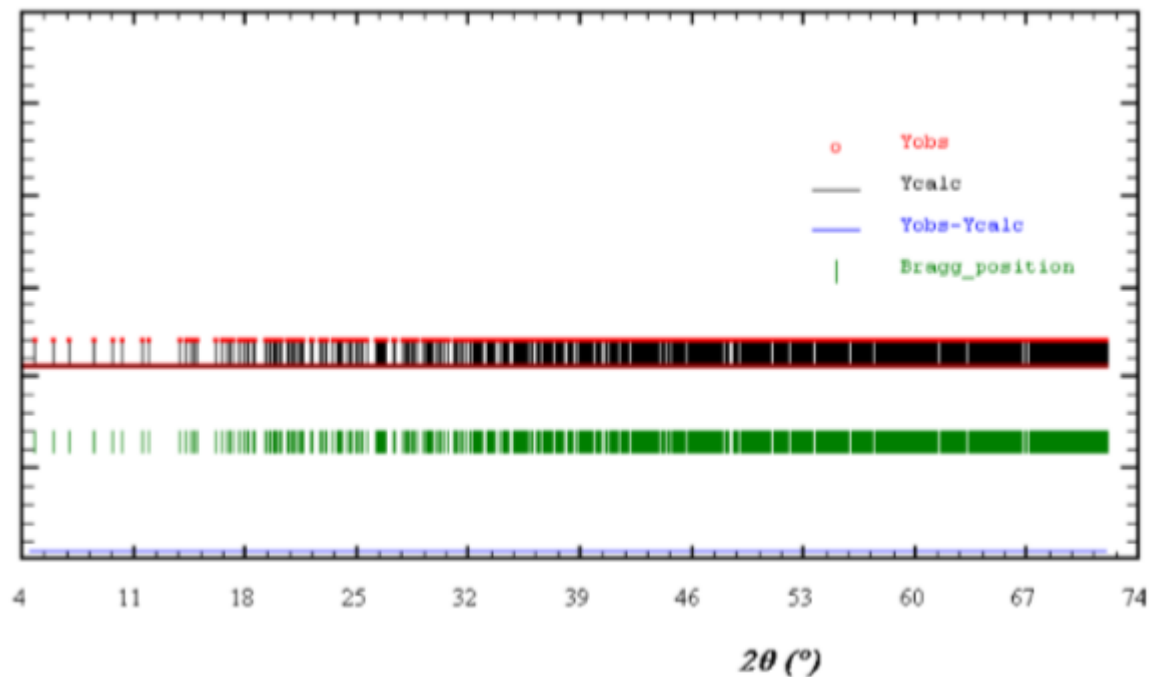
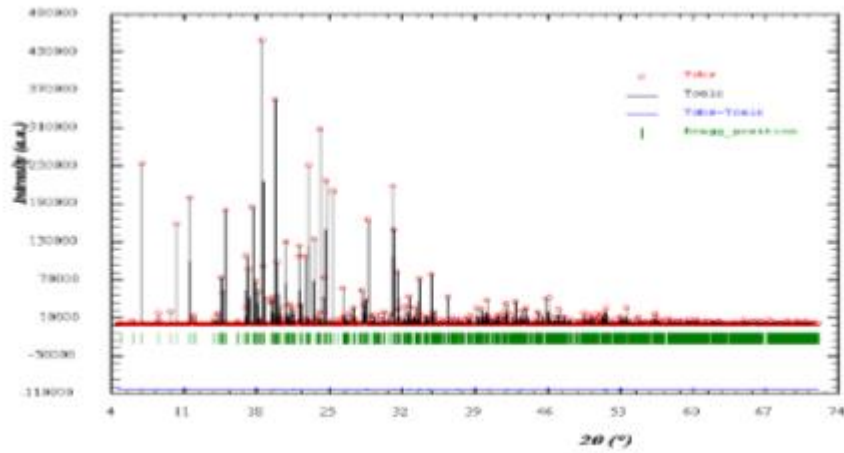


Figure II.11. Diagramme de diffraction avec comme seule information la position des raies. [10]

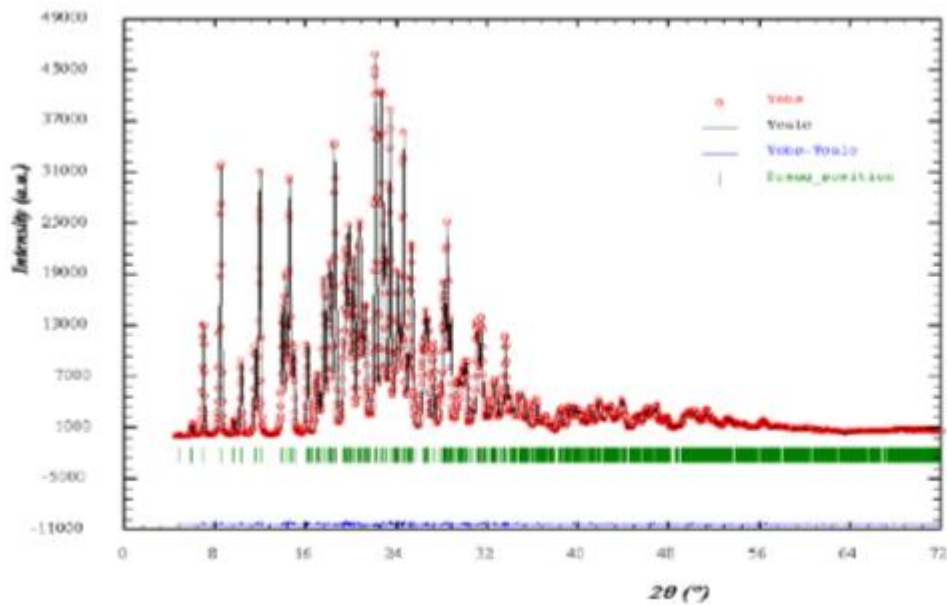
## Diffraction des rayons X par poudre

- l'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille (**Figure.II.12**). [10]



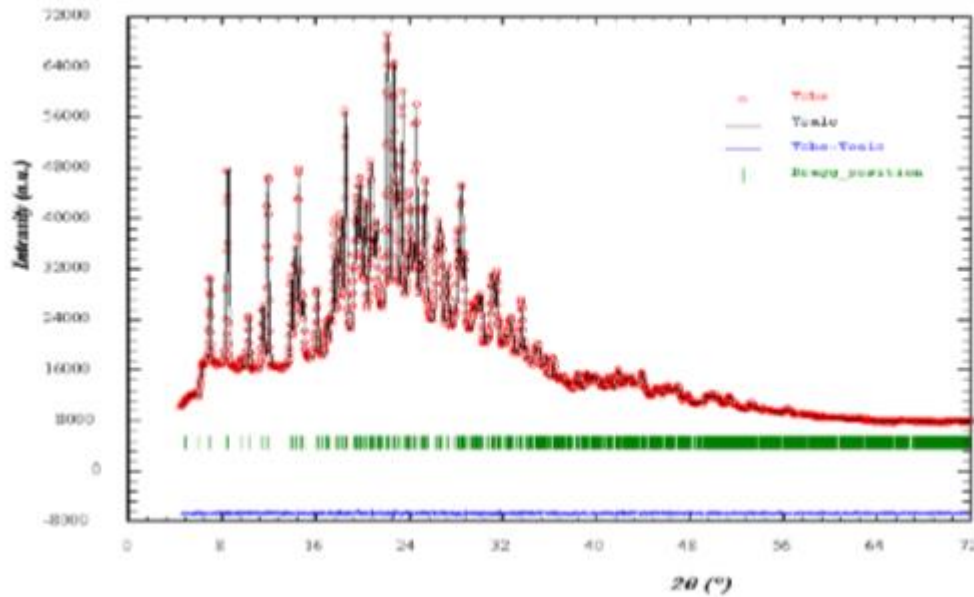
**Figure II.12.**Diagramme de diffraction ne comportant que la position et l'intensité des raies de diffraction. [10]

- le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier (**Figure II.13**). [10]



**Figure II.13.**Diagramme de poudre avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffraction. [10]

- et enfin le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe. (**Figure II.14**)



**Figure II.14.**Diagramme de poudre complet (la position, l'intensité, et le profil de raies de diffraction et le fond continu). [10]

### II.6. Programme d'indexation des poudres DICVOL04

La méthode dichotomique dans l'indexation automatique du diagramme de diffraction des poudres a été introduite par D. Louër et M. Louër. En 1972 Elle basé sur la variation dans l'espace direct des longueurs des arêtes de la maille et l'angle entre les axes des rangées, qui vont être réduits progressivement par la procédure dichotomique. L'indexation nécessite la connaissance des positions exactes des raies de diffraction. Ces positions sont déterminées par le programme de Fitting. [8]

#### I.6.1. Fit

Est un programme pour la détermination précise des positions, des intensités et la largeur à mi-hauteur des pics avec la validation de la qualité d'un affinement de profil. La décomposition des diagrammes de diffraction a été essentiellement réalisée dans le but d'extraire la position et la forme des raies de diffraction, nécessaires à l'indexation des diagrammes. Des algorithmes de fitting sont notamment disponibles dans le logiciel WinPloter Le fichier de sortie (\*.DIC) servira par la suite de fichier d'entrée pour le programme Dicvol91. [5]



### I.6.2.DICVOL

Est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme Dicvol04, les 20 premières raies du diagramme, pour les quelle une erreur de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) est imposée, sont considérées. La version la plus récente est DICVOL04. Cette dernière propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles. Le fichier (\*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : Amax, Bmax, Cmax,  $\beta_{max}$ , Vmax. Le fichier (\*.out) montre les résultats de l'indexation. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale ab initio. En effet, de par les progrès considérables réalisés dans les méthodes de détermination et d'affinement de structures à partir des données de diffraction par la poudre, elle reste l'étape limitative de la procédure de résolution ab initio. [5]

### I.7. Les méthodes d'affinement des spectres de diffraction

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

L'aspect général d'un diagramme de diffraction de poudre est décrit par une ligne de base de forme quelconque mais assez lisse (bruit de fond) au quel sont superposés des pics de diffraction d'intensités et de formes variables. Le bruit de fond est en général composé d'une somme de signaux dus à des phénomènes physiques autre que la diffraction (rayonnement d'ambiance, diffusion). La recherche de pic sera l'une des premières informations fournies par la diffraction des poudres. Ces positions peuvent être obtenus manuellement à partir d'un enregistrement sur papier, mais la meilleure solution consiste à employer un programme automatique de recherche de pics, ces programmes font appels à une combinaison de diverses opérations mathématiques, pour déterminer la position des pics. Il faut noter que les positions ainsi déterminées sont moins précises que celle obtenu par les techniques d'affinement de profil décrites ci-après. Le résultat de cette démarche est une liste de pics avec leurs positions et une estimation de leur intensité basée sur la hauteur du pic. Cette information est habituellement suffisante pour identifier les composantes de la poudre selon le but recherché, le traitement du diagramme peut être réalisé en utilisant les méthodes décrites ci-après. [5]

## I.7.1. Les méthodes de Fitting

Le fitting est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés:

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.
- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée méthode de Rietveld. [5]

### a. Les méthodes de décomposition

Les méthodes de décomposition ont pour objet de restituer, sans faire appel à un modèle structural, les paramètres de profil des composantes de Bragg, à savoir: la position angulaire  $2\theta_i$ , l'aire de la réflexion, les largeurs FWHM et  $\beta$ , l'intensité maximale et la forme du profil. Ces grandeurs sont restituées après utilisation du programme PROFILE, élaboré par la Société SOCABIMet distribué antérieurement par Siemens (actuellement Brucker). [5]

### b. La méthode de Rietveld

La seconde méthode de modélisation nécessite la connaissance d'un modèle structural initial (les positions atomiques). Cette méthode élaborée par Rietveld a pour but l'affinement de paramètres structuraux à partir d'un diagramme de diffraction par la poudre. Elle est considérée comme la procédure la plus efficace dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres. En fait, le caractère essentiel de la méthode est de reconnaître le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles  $hkl$ , puis de considérer chaque point comme une observation. La méthode de Rietveld repose sur une confrontation des données expérimentales au diagramme calculé sur la base d'un modèle structural et d'un modèle « non-structural », c'est-à-dire, le diagramme de diffraction expérimental est ajusté en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux et micro structuraux de l'échantillon. [5]

## **II.11.Conclusion**

Dans ce chapitre en conclure que :

- La méthode de poudre c'est une méthode globale ;
- La seule méthode permet d'étude des cristaux isolés ;
- C'est une méthode permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualificatif que d'un point de vue quantitatif.

### Référence bibliographique

- [1] M.zater, thèse de magister, "caractérisation et étude structurale par diffraction RX des oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb", université Mentouri Constantine, 2007.
- [2] N.benchiheb, thèse de magister "Etude et réalisation de thermistances à base de céramique" université de Mentouri Constantine, 2001.
- [3] S. Bekhbekh, mémoire de magister," étude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique", université de Mentouri Constantine, 2012.
- [4] N. Lachen, mémoire de magister, "redetermination structurale de  $Al_2(wo_4)_3$ , synthèse et caractérisation par diffraction X de composés du système A-P-W-O (A=cd, y, la)", université Badji Mokhtar- Annaba, 2007.
- [5] CH.trifa, thèse de magister," synthèse, caractérisation et structure par diffraction des RX d'oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium", université Mentouri Constantine, 2005.
- [6] B.Sahraoui, thèse de magister, " analyse de la densité de charge, de composé organiques photovoltaïques, cas de tris (8-hydroxy quinoléine) aluminium( $Alq_3$ ). Université de benelhamid ibnbadis, Mostaganem, 2012.
- [7] A .bouheli, mémoire de magister,"synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction de rayon X des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de strontium", université Mentouri Constantine, 2005.
- [8] A. Bensaddek, mémoire de magister," synthèse caractérisation et étude structure de des nouvelles variétés d'oxalates mixte de plomb, zirconium et de cadmium", université Mentouri Constantine, 2010.
- [9] F. Hamzaoui & N. Bettaher, livre, Cristallographie cours et exercices, Elbayan. Alger (2001).
- [10] M.dib, mémoire de magister," synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de zirconium", université Mentouri Constantine, 2010.

## **Chapitre III:**

**L'étude structurale de 2-  
carboxybenzoate, nickel  
2H<sub>2</sub>O**

### **III.1.Introduction**

La méthode privilégiée de détermination structurale de matériaux cristallins est la diffraction des rayons X par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons poly cristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale. [1]

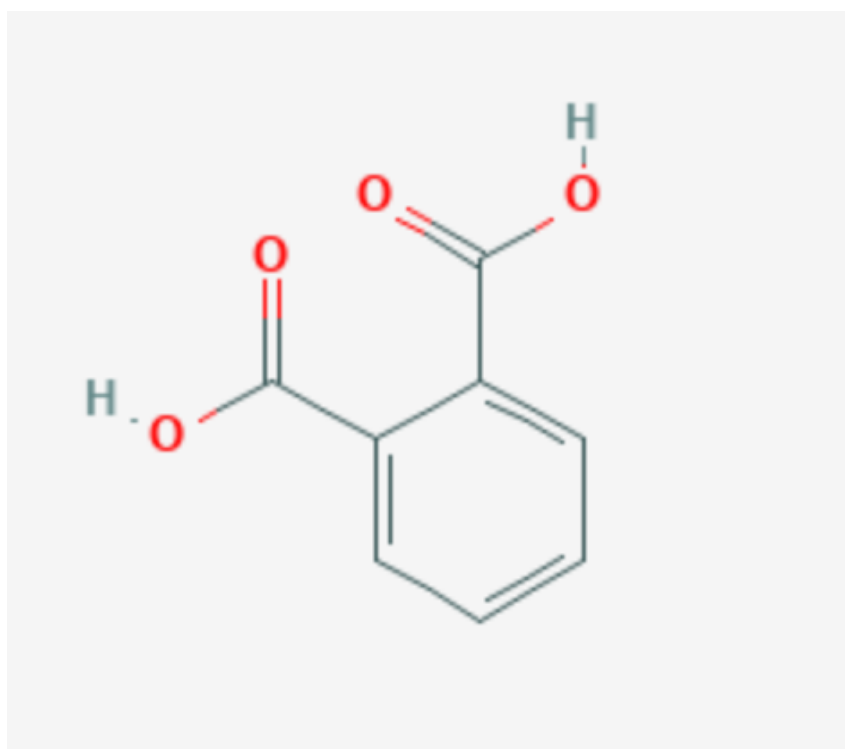
Alors dans ce chapitre on va étudier le composé de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O (la synthèse et l'indexation).

### **III.2.l'acide phtalique**

#### **III.2.1.Formule brute**

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. [2]

#### **III.2.2.La structure chimique**



**Figure. III.1.** La structure chimique simple de l'acide 2-benzénedicarboxilique. [2]

### III.2.3.Nomenclature

Acide 1,2-benzénedicarboxilique.

### III.2.4.Définition

L'acide phtalique est un acide dicarboxilique aromatique est principalement utilisé sous forme d'anhydride pour produire d'autres produits chimiques tels que des colorants, des parfums, de la saccharine, des phtalates ... [2]

### III.2.5.Propriétés chimiques et physiques

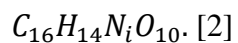
Les propriétés chimiques et physiques de l'acide phtalique sont résumées dans ce tableau :

Masse moléculaire	166 ,13g /mol
Nombre de donneurs de liaison hydrogéné	2
Nombre d'accepteurs de liaison hydrogéné	4
Masse exacte	166,026609g/mol
Nombre d'atome lourds	12
Nombre d'atomes isotopiques	0
Masse mono isotopique	166,026609g/mol
La forme	Solide ou poudre fine
Point d'ébullition	Se décompose
Point de fusion	205 à 230°C
Point d'éclaire	168°C
Solubilité	1 mg / ml à 25°C
Densité	1,593 g/cm <sup>3</sup> à 15°C
Pka	2,76 à 25°C

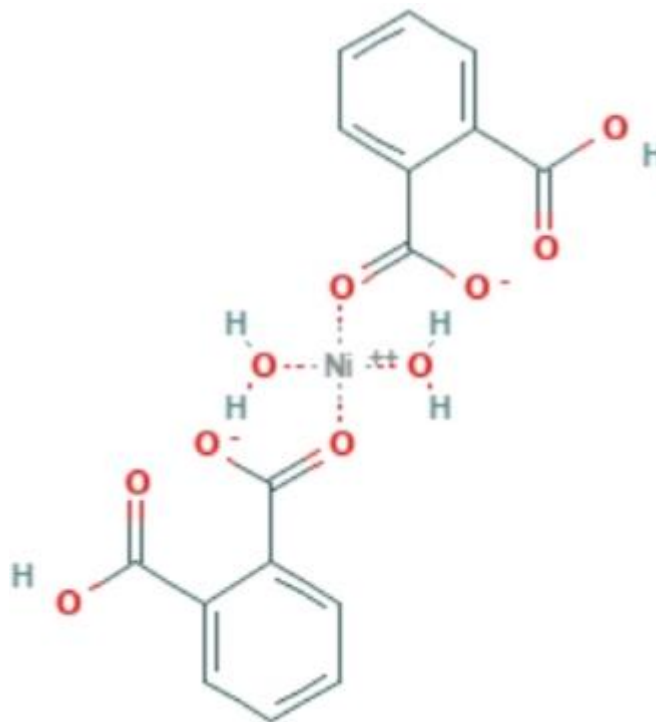
**Tableau. III.1.**les propriétés expérimentales de l'acide 2-benzénedicarboxilique. [2]

### III.3. La chimie de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O

#### III.3.1. Formule brute



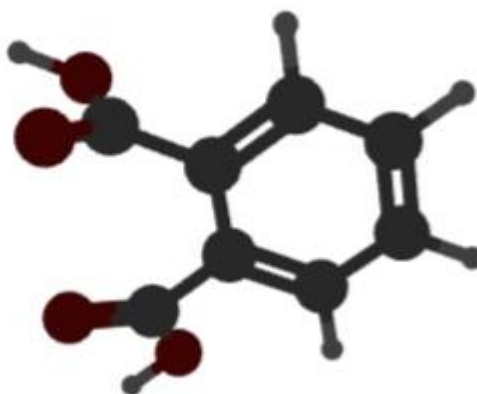
#### III.3.2. Structure chimique



**Figure. III.2.** La structure chimique simple de de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.

[2]





**Figure. III.3.** La structure chimique 3D de de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O. [2]

### **III.3.3. La synthèse du composé 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O**

#### **III.3.3.1. Etude cristallographique de la variété monoclinique de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O**

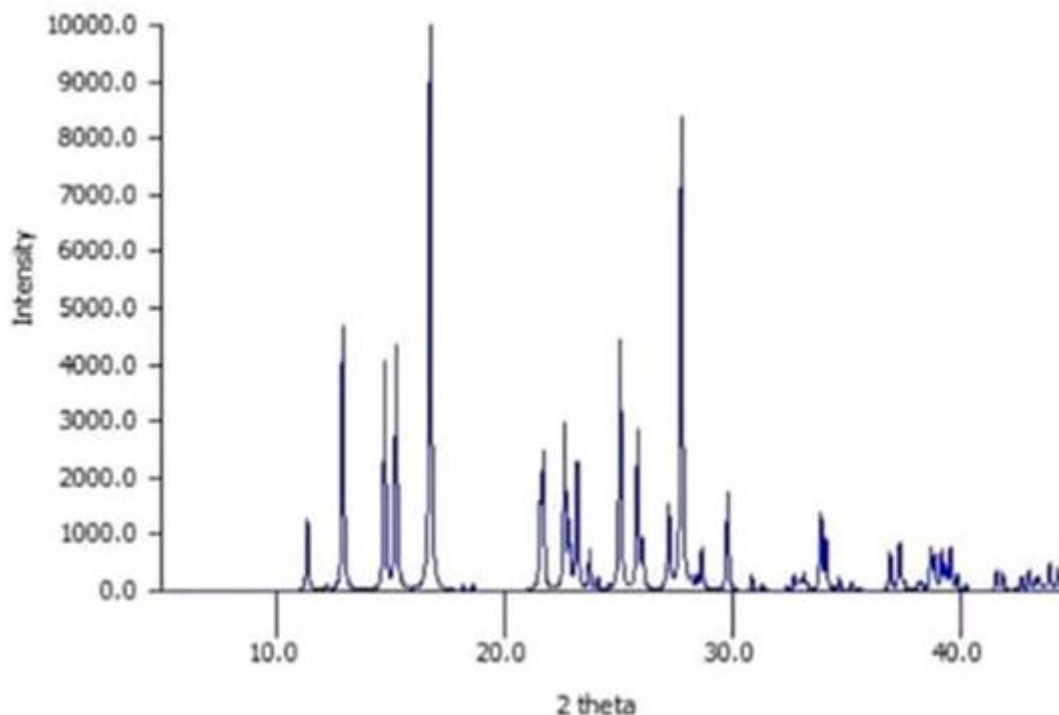
Dans un premier temps on dissout 0,0237g de NiCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O avec 0,0474g de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 10 ml d'eau, L'addition progressive (goutte à goutte) de l'acide phtalique à concentration 1M Sous agitation et en température ambiante sur le mélange réactionnel jusqu'à l'apparition d'un précipité, le précipité obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

En obtient un précipité vert, le produit obtenu en étudié dans l'appareille de rayons X (DRX).

#### **III.3.3.2. Enregistrement et exploitation de diagramme**

L'enregistrement des données a été effectué sur un diffractomètre, Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesure l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur.

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 8°- 45° (2θ) avec un pas de 0.04° (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 C<sub>16</sub> H<sub>14</sub> Ni O<sub>10</sub>.

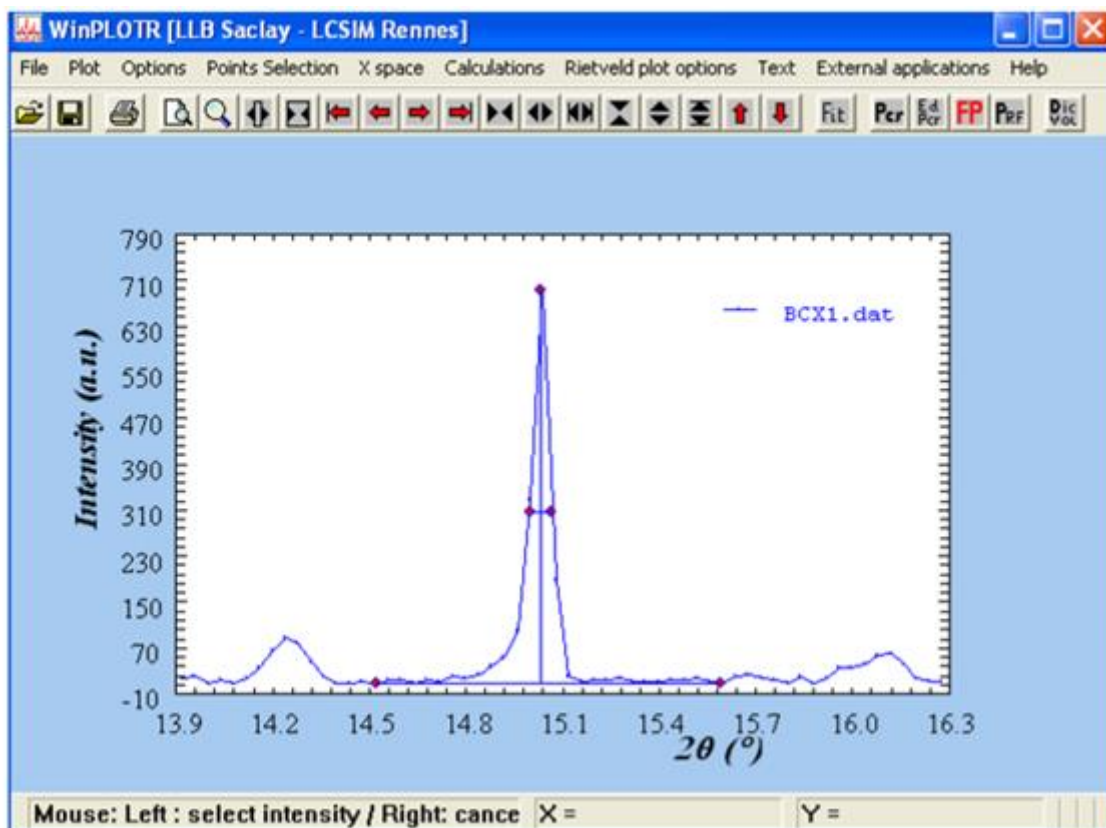


**Figure. III.4.** Le digramme de la diffraction des rayons X du composé 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.

### III.3.3.3. Résultats et discussions

#### III.3.3.3.1. Détermination des positions des raies

Pour la détermination précise des positions des raies de diffraction on utilisés le programme de fitting « Win-fit » du logiciel Winplotr. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. La **figure. III.5** présente un exemple de la détermination des positions des raies de diffraction de composé 2carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.



**Figure. III.5.** Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction

Dans le **tableau III.2** on résume les détails de l'application de fit (les positions exactes des  $2\theta$ ).

Position	$2\theta$	Position	$2\theta$
1	11,408	24	33,903
2	12,258	25	34,109
3	12,956	26	34,695
4	14,788	27	35,224
5	15,298	28	36,933
6	16,771	29	37,340
7	18,235	30	37,533
8	18,650	31	38,306

9	21,607	32	38,713
10	21,719	33	38,865
11	22,671	34	39,170
12	22,877	35	39,343
13	23,222	36	39,557
14	32,754	37	39,862
15	24,127	38	40,249
16	25,107	39	41,591
17	25,863	40	41,856
18	26,078	41	42,710
19	27,235	42	43,015
20	27,780	43	43,300
21	28,698	44	43,910
22	29,813	45	44,277
23	30,865	46	44,468

**Tableau. III. 2.** Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.

### **III.3.3.3.2. Indexation de diagramme de poudre**

Le but de l'indexation est la détermination du système cristallin et les paramètres de maille. Le fichier d'entrée \*.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, A<sub>max</sub>, B<sub>max</sub>, C<sub>max</sub>, β<sub>max</sub>, V<sub>max</sub>..... Le fichier de sortie \*.out affiche les détails des résultats de l'indexation.

***Etude structurale de C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>10</sub> par poudre***

L'indexation des 20 premières raies du diagramme de poudre du composé 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 a conduit à une solution monoclinique de paramètres :

$$a = 6.1010 \text{ \AA}$$

$$b = 14.4408 \text{ \AA}$$

$$c = 8.3625 \text{ \AA}$$

$$B = 111.996 \text{ \AA}^2$$

$$V = 795.10 \text{ \AA}^3$$

Avec les figures de mérites  $M(2\theta) = 93.3$  et  $F(2\theta) = 188.8$  (0.0023, 57). Les détails de cette indexation sont trouvés dans le **tableau.III.3**

<b>N</b>	<b><i>D</i><sub>OBS</sub></b>	<b><i>D</i><sub>CAL</sub></b>	<b>DOBS- DCAL</b>	<b>H K L</b>	<b>2θ<sub>OBS</sub></b>	<b>2θ<sub>CAL</sub></b>	<b>DIF.2TH.</b>
1	7.75033	7.74753	0.00280	1 0 0	11.408	11.412	-0.004
2	7.21474	7.21496	-0.00022	0 2 0	12.258	12.258	0.000
3	6.82758	6.82648	0.00110	1 1 0	12.956	12.958	-0.002
4	5.98561	5.98708	-0.00146	0 1 1	14.788	14.784	0.004
5	5.78719	5.78713	0.00007	1 1 -1	15.298	15.298	0.000
6	5.28207	5.28121	0.00086	1 2 0	16.771	16.774	-0.003
7	4.86117	4.86264	0.00086	0 2 1	18.235	18.229	0.006
8	4.75392	4.75369	0.00023	1 2 -1	18.650	18.651	-0.001
9	4.10955	4.10930	0.00025	1 1 1	21.607	21.608	-0.001
10	4.08861	4.08789	0.00072	1 3 1	21.719	21.723	-0.004
11	3.91903	3.91926	-0.00024	1 2 1	22.671	22.670	0.001
12	3.88420	3.88430	-0.00010	0 3 1	22.877	22.876	0.001

*Etude structurale de C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>10</sub> par poudre*

13	3.82727	3.82809	-0.00082	1 3 -1	23.222	23.217	0.005
14	3.74274	3.74287	-0.00013	2 1 0	23.754	23.753	0.001
15	3.68572	3.68577	-0.00006	1 2 1	24.127	24.127	0.000
16	3.54403	3.54406	-0.00003	1 0 -2	25.107	25.107	0.000
17		3.54680	-0.00277	2 2 -1		25.087	0.020
18	3.44212	3.44188	0.00024	1 1 -2	25.863	25.865	-0.002
19	3.41423	3.41447	-0.00024	2 2 0	26.078	26.076	0.002
20	3.27176	3.27174	0.00002	1 4 0	27.235	27.235	0.000
21	3.20880	3.20866	0.00014	0 1 2	27.780	27.781	-0.001
22	3.10820	3.10869	-0.00049	2 3 -1	28.698	28.693	0.005
23	2.99445	2.99449	-0.00004	0 2 2	29.813	29.813	0.000
24	2.89474	2.89866	-0.00392	2 0 1	30.865	30.822	0.043
25		2.89446	0.00028	2 2 -2		30.868	-0.003
26	2.64197	2.64418	-0.00221	0 5 1	33.903	33.874	0.029
27		2.64330	-0.00133	1 1 2		33.885	0.018
28		2.64330	0.00073	2 3 -2		33.913	-0.010
29		2.64135	0.00062	2 4 0		33.911	-0.008
30	2.62649	2.62624	0.00024	1 5 -1	34.109	34.112	-0.003
M (25)			93.3				
F (25)			188.8 (0.0023, 57)				

**Tableau. III.3.** Indexation du diagramme de diffraction de RX du composé de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O.

### III.3.4. Propriété physico-chimique de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O

Masse moléculaire	424 ,97 g /mol
Nombre de donneur de liaison d'hydrogéné	4
Nombre d'accepteur de liaison d'hydrogéné	10
Masse exacte	423 ,994038g / mol
Masse mono isotopique	423 ,994038g / mol
Nombre d'atomes lourds	27
Nombre d'atome isotopique	0

**Tableau. III.4.** les propriétés de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O. [2]

### III.3.5. Caractérisation de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O

- Information agrochimique;

Est un produit de transformation de l'environnement connu de l'acéquinocyle, dithianon, flopet, naoropamide;

- Additifs alimentaires et ingrédient;

Additifs indirects de la FDA utilisés dans les substances en contact avec les aliments

- Pharmacologie et biochimie;

Absorption, distribution et excrétion (probablement excrété sous forme d'acide phtalique). [2]

### III.3.6. Stabilité et réactivité

- Stabilité : stable dans les conditions normales d'utilisation et de stockage ;
- Produits de décomposition dangereux : anhydre phtalique, oxyde de carbone ;
- Polymérisation dangereux : ne se produira pas ;
- Incompatibilités : oxydants, nitrite de sodium, acide nitrique ;
- Condition à éviter : chaleur, incompatibles. [4]

### **III.3.7.Utilisation**

- Produits de transformation par exemple produits de transformation de pesticides il classé comme transformation environnementale ;
- Fabrication de produits organique ;
- Fabrication de colorants ;
- Médecine, synthèse organique, réactifs analytique. [2]

### **III.3.8.Les risques de 2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O**

- Irritant : irritation de la peau, des yeux, des muqueuses et des voies respiratoires ;
- Risque de corrosion ;
- Combustible : les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs dans l'air ;
- Risque d'inhalation ;
- Risque cutanés et oculaires ;
- Risque de l'ingestion. [2]



### **III.5. Conclusion**

La variété du composé 2dicarboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O de symétrie monoclinique a été synthétisée selon un mode opératoire originale, et dans ce chapitre les positions 2 $\Theta$  sont déterminer par l'opération de Fitting.

Les paramètres de maille de 2-dicarboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O déterminent par l'indexation de diagramme de poudre et nous a conduit les paramètres suivant :

$$a = 6.1010 \text{ \AA}$$

$$b = 14.4408 \text{ \AA}$$

$$c = 8.3625 \text{ \AA}$$

$$B = 111.996 \text{ \AA}$$

$$V = 795.10 \text{ \AA}^3$$

### **Références bibliographique**

[1] S.lifa, mémoire de magister, "synthèse, caractérisation étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{H}_3\text{O}^+) 2(\text{H}_2\text{O})$ ", université Mentouri Constantine, 2009.

[5] CH.trifa, thèse de magister, " synthèse, caractérisation et structure par diffraction des RX d'oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium", université Mentouri Constantine, 2005.

### **Cite-graphique**

[2] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/139074111>.

[3] fiche toxicologique n°38 "L'acide phtalique".

[4] Acide phtalique.hazard.com.

**ANNEX**

**Tableau I:** le fichier d'entrer « in » de l'indexation du composé 2caroxybenzoate, nickel  
2H<sub>2</sub>O

**2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O BAOX**

**25 2 1 1 1 1 1 0**

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

**0. 0. 0. 0.**

**0.03 0. 0 0 1**

**11.408**

**12.258**

**12.956**

**14.788**

**15.298**

**16.771**

**18.235**

**18.650**

**21.607**

**21.719**

**22.671**

**22.877**

**23.222**

**23.754**

**24.127**

**25.107**

**25.863**

**26.078**

**27.235**

**27.780**

**28.698**

29.813  
30.865  
33.903  
34.109  
34.695  
35.224  
36.933  
37.340  
37.533  
38.306  
38.713  
38.865  
39.170  
39.343  
39.557  
39.862  
40.249  
41.591  
41.856  
42.710  
43.015  
43.300  
43.910  
44.277  
44.468

**Tableau II:** le fichier de sortie « out » de l'indexation du composé 2carboxybenzoate, nickel  
2H<sub>2</sub>O

-----  
2-carboxybenzoate, nickel 2H<sub>2</sub>O BAOX

INPUT DATA

\*\*\*\*\*

EXPERIMENTAL	EXPERIMENTAL
2-THETA	ERROR
11.408	0.030
12.258	0.030
12.956	0.030
14.788	0.030
15.298	0.030
16.771	0.030
18.235	0.030
18.650	0.030
21.607	0.030
21.719	0.030
22.671	0.030
22.877	0.030
23.222	0.030
23.754	0.030
24.127	0.030
25.107	0.030
25.863	0.030
26.078	0.030
27.235	0.030
27.780	0.030

28.698	0.030
29.813	0.030
30.865	0.030
33.903	0.030
34.109	0.030

\*\*\*\*\*

```
----- PARAMETER LIMITS -----  ----- VOLUME LIMITS -----
|           | |           |
| A MAXIMUM = 30.00 A | |           |
| B MAXIMUM = 30.00 A | | VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3 |
| C MAXIMUM = 30.00 A | |           |
| BETA MINIMUM = 90.00 Deg. | | VOLUME MAXIMUM = 4000.00 A**3 |
| BETA MAXIMUM = 125.00 Deg. | |           |
|           | |           |
-----
```

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S): M ( 25) = 10.0

MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 25 INPUT LINES: 0

```
*****
**                               **
** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **
** WARNING   : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ?       **
**                               **
*****
```

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 4000.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)

-----

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION



VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2400.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 2800.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2800.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 3200.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 3200.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 3600.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 3600.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 4000.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----  
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL  
SYMMETRY: 0.090 SEC

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

8 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

41 3 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

84 3 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

160    25    2    0    0    0    0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2400.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 2800.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

245    51    0    0    0    0    0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2800.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 3200.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

321    82    3    2    0    0    0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 3200.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 3600.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

495    203    34    5    0    0    0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 3600.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 4000.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

476    181    8    2    0    0    0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO ORTHORHOMBIC SYMMETRY: 0.200 SEC

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

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

\*\*\*\*\*

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 16.041 BMAX= 16.041 CMAX=  
16.041

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 :

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

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

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

*Etude structurale de C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>10</sub> par poudre*

---

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.

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 8.3625 B=14.4408 C= 7.1010 BETA=111.996 VOLUME=  
795.10

STANDARD DEVIATIONS : 0.0006 0.0009 0.0004 0.006

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0092 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 7.1010 B=14.4408 C= 8.3625 BETA=111.996 VOLUME= 795.10

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

1	0	0	7.75033	7.74753	0.00280	11.408	11.412	-0.004
0	2	0	7.21474	7.21496	-0.00022	12.258	12.258	0.000
1	1	0	6.82758	6.82648	0.00110	12.956	12.958	-0.002
0	1	1	5.98561	5.98708	-0.00146	14.788	14.784	0.004
1	1	-1	5.78719	5.78713	0.00007	15.298	15.298	0.000
1	2	0	5.28207	5.28121	0.00086	16.771	16.774	-0.003
0	2	1	4.86117	4.86264	-0.00148	18.235	18.229	0.006
1	2	-1	4.75392	4.75369	0.00023	18.650	18.651	-0.001
1	1	1	4.10955	4.10930	0.00025	21.607	21.608	-0.001
1	3	0	4.08861	4.08789	0.00072	21.719	21.723	-0.004
2	1	-1	3.91903	3.91926	-0.00024	22.671	22.670	0.001
0	3	1	3.88420	3.88430	-0.00010	22.877	22.876	0.001
1	3	-1	3.82727	3.82809	-0.00082	23.222	23.217	0.005
2	1	0	3.74274	3.74287	-0.00013	23.754	23.753	0.001
1	2	1	3.68572	3.68577	-0.00006	24.127	24.127	0.000
1	0	-2	3.54403	3.54406	-0.00003	25.107	25.107	0.000
2	2	-1	3.54680		-0.00277	25.087	0.020	
1	1	-2	3.44212	3.44188	0.00024	25.863	25.865	-0.002

2	2	0	3.41423	3.41447	-0.00024	26.078	26.076	0.002
1	4	0	3.27176	3.27174	0.00002	27.235	27.235	0.000
0	1	2	3.20880	3.20866	0.00014	27.780	27.781	-0.001
2	3	-1	3.10820	3.10869	-0.00049	28.698	28.693	0.005
0	2	2	2.99445	2.99449	-0.00004	29.813	29.813	0.000
2	0	1	2.89474	2.89866	-0.00392	30.865	30.822	0.043
2	2	-2	2.89446	0.00028		30.868	-0.003	
0	5	1	2.64197	2.64418	-0.00221	33.903	33.874	0.029
1	1	2	2.64330	-0.00133		33.885	0.018	
2	3	-2	2.64125	0.00073		33.913	-0.010	
2	4	0	2.64135	0.00062		33.911	-0.008	
1	5	-1	2.62649	2.62624	0.00024	34.109	34.112	-0.003

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 25

.- LINES INDEXED = 25

.- LINES CALCULATED = 57

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.1362E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.2324E-02

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

\* FIGURES OF MERIT

1- M (25) = 93.3

2- F (25) = 188.8(0.0023, 57)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 46 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS : A= 8.3594 B=14.4394 C= 7.1002 BETA=111.982 VOLUME=794.72

STANDARD DEVIATIONS : 0.0004 0.0007 0.0003 0.005

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0062 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 7.1002 B=14.4394 C= 8.3594 BETA=111.982 VOLUME= 794.72



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

1	0	0	7.75033	7.74750	0.00283	11.408	11.412	-0.004
0	2	0	7.21474	7.21608	-0.00133	12.258	12.256	0.002
1	1	0	6.82758	6.82650	0.00108	12.956	12.958	-0.002
0	1	1	5.98561	5.98814	-0.00253	14.788	14.782	0.006
1	1	-1	5.78719	5.78680	0.00040	15.298	15.299	-0.001
1	2	0	5.28207	5.28123	0.00084	16.771	16.774	-0.003
0	2	1	4.86117	4.86321	-0.00204	18.235	18.227	0.008
1	2	-1	4.75392	4.75350	0.00043	18.650	18.652	-0.002
1	1	1	4.10955	4.10967	-0.00012	21.607	21.606	0.001
1	3	0	4.08861	4.08787	0.00074	21.719	21.723	-0.004
2	1	-1	3.91903	3.91837	0.00066	22.671	22.675	-0.004
0	3	1	3.88420	3.88455	-0.00036	22.877	22.875	0.002
1	3	-1	3.82727	3.82796	-0.00069	23.222	23.218	0.004
2	1	0	3.74274	3.74237	0.00037	23.754	23.756	-0.002
1	2	1	3.68572	3.68602	-0.00030	24.127	24.125	0.002
1	0	-2	3.54403	3.54401	0.00002	25.107	25.107	0.000
2	2	-1	3.54611	-0.00208		25.092	0.015	
1	1	-2	3.44212	3.44183	0.00029	25.863	25.865	-0.002
2	2	0	3.41423	3.41407	0.00016	26.078	26.079	-0.001
1	4	0	3.27176	3.27168	0.00007	27.235	27.236	-0.001
0	1	2	3.20880	3.20894	-0.00015	27.780	27.779	0.001
2	3	-1	3.10820	3.10820	0.00000	28.698	28.698	0.000
0	2	2	2.99445	2.99471	-0.00026	29.813	29.810	0.003
2	0	1	2.89474	2.89860	-0.00386	30.865	30.823	0.042
2	2	-2	2.89399	0.00075		30.873	-0.008	
0	5	1	2.64197	2.64419	-0.00222	33.903	33.874	0.029
1	1	2	2.64350	-0.00153		33.883	0.020	
2	3	-2	2.64087	0.00110		33.918	-0.015	
2	4	0	2.64111	0.00086		33.914	-0.011	
1	5	-1	2.62649	2.62613	0.00035	34.109	34.114	-0.005

*Etude structurale de C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>10</sub> par poudre*

---

3	0	0	2.58345	2.58345	0.00001	34.695	34.695	0.000
3	0	-2	2.54586	2.54745	-0.00160	35.224	35.201	0.023
3	1	0	2.54306	0.00280		35.264	-0.040	
0	4	2	2.43188	2.43203	-0.00014	36.933	36.931	0.002
3	2	0	2.43239	-0.00050		36.925	0.008	
0	6	0	2.40630	2.40618	0.00012	37.340	37.342	-0.002
1	5	1	2.39437	2.39497	-0.00060	37.533	37.523	0.010
1	3	2	2.34781	2.34742	0.00040	38.306	38.313	-0.007
1	1	-3	2.32406	2.32428	-0.00022	38.713	38.709	0.004
2	0	-3	2.31532	2.31726	-0.00193	38.865	38.831	0.034
2	5	0	2.31539	-0.00006		38.864	0.001	
1	6	0	2.29799	2.29800	-0.00001	39.170	39.170	0.000
2	1	-3	2.28829	2.28798	0.00031	39.343	39.349	-0.006
3	3	0	2.27640	2.27624	0.00016	39.557	39.560	-0.003
0	6	1	2.25968	2.25997	-0.00029	39.862	39.857	0.005
2	4	1	2.26008	-0.00040		39.855	0.007	
1	2	-3	2.23884	2.23888	-0.00004	40.249	40.248	0.001
1	5	-2	2.23862	0.00022		40.253	-0.004	
0	1	3	2.16965	2.16944	0.00021	41.591	41.595	-0.004
0	5	2	2.17063	-0.00098		41.571	0.020	
1	4	2	2.15653	2.15638	0.00014	41.856	41.859	-0.003
1	3	-3	2.11536	2.11534	0.00002	42.710	42.711	-0.001
0	2	3	2.10107	2.09951	0.00156	43.015	43.049	-0.034
3	4	0	2.10082	0.00025		43.020	-0.005	
2	3	-3	2.08789	2.08786	0.00004	43.300	43.301	-0.001
4	1	-1	2.06029	2.06053	-0.00024	43.910	43.905	0.005
2	5	1	2.04406	2.04575	-0.00168	44.277	44.239	0.038
2	6	0	2.04424	-0.00017		44.273	0.004	
4	0	-2	2.03573	2.03589	-0.00016	44.468	44.464	0.004

\* NUMBER OF LINES

- LINES INPUT = 46

- LINES INDEXED = 46

- LINES CALCULATED = 115  
\* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0002  
\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES  
    <Q> =0.2828E-04  
    <DELTA(2-THETA)> =0.3686E-02  
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01  
\* FIGURES OF MERIT  
    1.- M( 20) = 127.4  
    2. - F(20) = 253.5(0.0026, 30)  
    3.- F(46) = 108.5(0.0037, 115)

-----

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 :

329 43 9 21 29 77 323

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

-----

--- T O T A L    C A L C U L A T I O N    T I M E    :    0.590 SEC

DICVOL91 : USEFUL REFERENCES

-----

- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans cette mémoire on travaille sur la synthèse et l'étude structurale du composé 2dicarboxybenzoate, nickel $2H_2O$ . À partir de diagramme de rayon x par poudre on détermine les positions  $2\theta$  par l'opération de Fitting, puis l'indexation du diagramme de poudre dans DICVOL04 et en fin on trouve la solution idéale et détermine les paramètres de maille.

## Résumé

Le véritable objectif de ce mémoire repose sur la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale du composé 2dicarboxybenzoate, nickel $2H_2O$ ,

La phase 2dicarboxybenzoate, nickel $2H_2O$  de symétrie monoclinique a été synthétisée et sa structure cristalline a été étudiée à partir des données de diffraction des rayons X par poudre.

### Mots- clés

Diffraction des rayons x par les poudres ;

L'acide phtalique

L'indexation

Structure cristalline

## **Abstract**

The real objective of this memory bases on the synthesis and the characterization, and the structural study of the compound 2dicarboxylbenzoate, nickel<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O

The phase 2dicarboxylbenzoate, nickel<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O of monoclinic symmetry and crystalline structure solved from the data of the powder X-rays diffraction

## **Key words**

Diffraction of x-rays by the powders

Phtalic-acide

Indexing

Crystalline structure

## المخلص

يعتمد الموضوع الحقيقي لهذه المذكرة على صنع ودراسة المركب  $2\text{carboxybenzoate, nickel } 2\text{H}_2\text{O}$ .  
الطور  $2\text{carboxybenzoate, nickel } 2\text{H}_2\text{O}$  في النظام احادي المحور و الذي تم اصطناعه و دراسة بنيته البلورية  
من معطيات الاشعة السينية على المساحيق