

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2007

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Thème

**REDETERMINATION STRUCTURALE DE
 $Al_2(WO_4)_3$, SYNTHÈSE ET CARACTERISATION
PAR DIFFRACTION X DE COMPOSES DU
SYSTEME A-P-W-O (A= Cd, Y, La)**

Option

Physico-chimie des matériaux

Par : NAA Lahcene

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Mr BENMOUSSA Amar Pr. Université de Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:	Mr M. DIAF	Pr.	Université de Annaba
EXAMINATEURS:	Mr R. CHATER	MC.	Université de Annaba
	Mr M.R.BENLOUCIF	MC.	Université de Annaba

Abstract:

During these last years the synthesis of materials at base transition metal oxides is the object of many research carried out.

During the synthesis of $\text{TiO}_2 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ compound we obtained the crystals of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, this compound whose structural study was carried out in the years 1968 by CRAIG and al presents of the inaccuracies at the level of the structural model suggested, it appeared interesting to redetermine the structure of this compound by the application of the modern methods of study of the crystals.

In addition, the synthesis of the bronzes tungsten phosphates compounds in system A-P-W-O and their characterization by the diffraction of x-rays allowing us to obtain results requiring a more thorough study to be able to identify the structure of the synthesized compounds.

Key words : Metals of transition, redetermination, Bronze phosphates, X-rays.

:

في خلال هذه السنوات الأخيرة ، أصبح تشكيل المواد بقاعدة أكاسيد المعادن الانتقالية هو الهدف لعدة بحوث جارية.

عند تشكيل المركب $TiO_2 \cdot 3WO_3 \cdot P_2O_5$ حصلنا على بلورات لـ $Al_2(WO_4)_3$ ، هذا المركب دراسته حققت في عام 1968 من طرف CRAIG ومساعديه لكن بنتائج غير دقيقة عل مستوى النموذج البنيوي المقترح، فقمنا نحن بإعادة تحديد البنية لهذا المركب وذلك بتطبيق طرق حديثة لدراسة البلورات.

في شطر آخر تبين أن التشكيل لمركبات من النوع برونز فوسفات تنغستان في النظام A-P-W-O، والتميز بواسطة انكسار أشعة X سمح لنا بالحصول على نتائج تتطلب منا دراسة أكثر عمق ودقة لأجل التعريف البنيوي لهذه المركبات المشكلة.

الكلمات الدالة: المعادن الانتقالية، إعادة التحديد، برونز فوسفات، أشعة X.

Résumé :

Au cours de ces dernières années la synthèse des matériaux à base des oxydes des métaux de transition est l'objet de nombreuses recherches effectuées.

Lors de la synthèse du composé $\text{TiO}_2 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ nous avons obtenu les cristaux de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, ce composé dont l'étude structurale a été réalisée dans les années 1968 par CRAIG et Coll présente des imprécisions au niveau du modèle structural proposé, il nous a paru intéressant de redéterminer la structure de ce composé par l'application des méthodes modernes d'étude des cristaux.

D'autre part la synthèse des composés de type bronze phosphates de tungstène dans le système A-P-W-O, et leur caractérisation par la diffraction des rayons X nous a permis d'obtenir des résultats nécessitant une étude plus poussée pour pouvoir identifier la structure des composés synthétisés.

Mots clés : Métaux de transition, redétermination, Bronze phosphates, rayons X.

Dédicace

A mes parents

Mes frères et sœurs

A tout ceux que j'aime et j'estime

A très chère amis MOUSSAOUI Omar

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie des matériaux inorganique, sous la direction de Monsieur **BENMOUSSA Amar**, Professeur à l'université de Annaba, pour son soutien ainsi que son travail toujours impeccable et ses précieux conseils.*

Les données cristallographiques du composé $Al_2(WO_4)_3$ ont été faite au laboratoire de cristallographique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse.

*Nous remercions le professeur **Gervais Chapuis** et le docteur **Kurt.J.schenk** pour leur aide précieuse.*

Nous remercions le laboratoire CRISMAT de CAEN pour les diffractogramme de poudre du système A-P-W-O.

*Je tiens à remercier Monsieur **M.DIAF**, Professeur à l'université de Annaba, en étant le président de mon jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **M.R.BENLOUCIF**, Maître de conférence à l'université de Annaba, de bien vouloir participer à ce jury, je trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide et les encouragements qu'il m'à apporté le long de ce travail.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **R.CHATER**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Sans oublier d'exprimer ma profonde gratitude à Madame **BOUCHLAGHEM Wahiba** pour son aide pour réaliser ce travail*

*Je remercie également M^{elle} **KADRI Aicha** pour son soutien moral.*

Mes remerciements sincères vont au personnel de l'institut pour leur aide.

Listes de tableaux et figures

1-Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	Titre	Page
1	Classification des diverses méthodes expérimentales de diffraction des rayons X	07

Chapitre III

Tableau	Titre	Page
1	Données cristallographiques de composé $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	34
2-1	Paramètres atomiques du $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	35
2-2	Facteurs d'agitation thermique anisotropes	35
3	Comparaison avec le $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ obtenu par CRAIG	36
4	Distances et angles dans l'octaèdre Al – O6	38
5	Distances et angles dans le tétraèdre W1-O	39
6	Distances et angles dans le tétraèdre W2-O	39
7	Comparaison les valences de liaison avec CRAIG	42

Chapitre IV

Tableau	Titre	Page
1	Les résultats obtenus par l'indexation de toutes les lignes tirées par la diffraction RX du composé $\text{CdP}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	47-48
2	Les résultats obtenus par l'indexation de toutes les lignes tirées par la diffraction RX du composé $\text{Y}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	51-52
3	Les résultats obtenus par l'indexation de toutes les lignes tirées par la diffraction RX du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	55-56

2-Liste des figures

Chapitre I

Figure	Titre	Page
1	les RX dans l'échelle des longueurs d'onde	03
2	Production des rayons X	04
3	Loi de Bragg	05
4	Méthode du cristal tournant (géométrie de la diffraction)	08
5	Méthode de Laue (géométrie de la diffraction)	09
6	Coupe schématique d'une chambre Debye Scherrer	10
7	méthode de Debye-Scherrer (film cylindrique)	11
8	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre	12

Chapitre II

Figure	Titre	Page
1	Polarisation des rayons X	15
2	L'incidence des RX sur l'électron	16
3	Correction de Lorentz	17
4	Coefficient de Lorentz	17
5	Approximation de Debye Waller	19
6	Méthode de Wilson	20
7	L'absorption des RX par le cristal	21
8	Extinction primaire des RX	22
9	Extinction secondaire des RX	23

Chapitre III

Figure	Titre	Page
1	Projection de la structure de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ le long de [001]	36
2	Octaèdre AlO_6 entouré de six tétraèdres PO_4	37
3	Tétraèdre PO_4 entouré de quatre octaèdres AlO_6	37
4	Projection de la structure de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ le long de [010]	38

Chapitre IV

Figure	Titre	Page
1	Spectre RX du composé $\text{CdP}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	44
2	Spectre RX du composé $\text{Y}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	49
3	Spectre RX du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	53

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	Page 01
Bibliographie	02

CHAPITRE I Diffraction des rayons X

I- Généralité	03
II- Cristallographie	03
II-1- Cristallographie géométrique et radiocristallographie	03
II-1-1- Cristallographie géométrique	03
II-1-2- Radiocristallographie	04
III- La diffraction des rayons X	04
III-1- La base des rayons X	04
III-2- Nature des rayons X	
III-3- Production des rayons X	05
III-3-1- Rayonnement de désexcitation	05
II-3-1-a/ Excitation d'un atome	05
II-3-2- Mécanisme de l'ionisation	05
IV- Diffraction des rayons X par les cristaux	06
IV-1- Conditions de diffraction (Loi de Bragg)	06
V- Méthodes expérimentales de diffraction des rayons X	08
V-1- Monocristallin	09
V-1-a/ Méthode du cristal tournant	09
V-2- Méthode de Laue	10
V-3- Polycristallin	10
V-3-1- Méthodes de poudre	10
V-3-1-a/ Principe	11
V-3-1-b/ Méthode de Debye Scherrer	11
V-4- Diffractomètre de poudres	13
V-5- Utilisations de diffraction de poudre de rayon X	13
VI- Informations à partir du diagramme de poudre	14
VI-1- Identification ou analyse qualitative	14
VI-2- Analyse quantitative	14
VII- Techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre	14
VIII- Conclusion	14
Bibliographie	15

CHAPITRE II Traitement des données cristallographique

I- Généralité	16
II- Corrections apportées aux intensités mesurées	16
II-1- La correction de la polarisation	16
II-2- La correction de Lorentz	18
II-3- Correction de température	19
II-3-1- Approximation de Debye Waller	19
II-3-2- Méthode de Wilson	20

II-4- Correction d'absorption	22
II-4-1- facteur d'absorption	22
II-5- Correction d'extinction	23
II-5-1-Extinction primaire	23
II-5-2-Extinction secondaire	23
II-6- La correction de décroissance du faisceau	24
III- Résolution et affinement de la structure	25
III-1- Les méthodes de résolution	25
III-1-1- la méthode de Patterson	25
III-1-2-Méthode du remplacement isomorphe	26
III-1-3-Les méthodes directes	26
III-1-4- Méthode de Rietveld (spectre de poudre)	26
IV- Affinement de la structure	27
IV-1-Le facteur de reliabilité	27
IV-2- La méthode des moindres carrés	28
Bibliographie	30

CHAPITRE III

Redétermination structurale du composé $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

I- Introduction	31
II- Résultats expérimentaux	32
II-1- Synthèse	32
II-2- Enregistrement des données	32
III- Détermination de la structure et affinement	32
IV- Description de la structure et discussion	35
V- Calcul des valences électrostatiques	40
VI- Conclusion	42
Bibliographie	

CHAPITRE IV

Synthèse et caractérisation de composés du A-P-W-O

I- Introduction	43
II- Synthèse du composé $\text{CdP}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	42
III- Résolution les paramètres de maille	44
III-1- Résultat obtenu par le programme	44
IV- Synthèse du composé $\text{Y}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	48
V- Résolution les paramètres de maille	48
V-1-Résultat obtenu par le programme	49
VI- Synthèse du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	52
VII- Résolution les paramètres de maille	52
VII-1- Résultat obtenu par le programme	52
VIII- Conclusion	55
Bibliographie	56
CONCLUSION GENERALE	57

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les structures à charpente mixte formées à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres MO_4 constituent une large famille de composés qui ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières décennies tant du point de vue structural que celui de leurs propriétés physiques.

Les éléments de transition tels que le tungstène, le molybdène, le titane, le vanadium ou le niobium sont susceptibles de donner des charpentes mixtes avec les ions phosphates ou silicate.

Les composés possédant une charpente de ce type peuvent présenter une conduction ionique comme dans la structure Nasicon $NaZr_2(PO_4)_3$ [1], on avoir des applications en optique non-linéaire comme dans $KTiPO_5$ [2].

Les bronzes phosphates de tungstène et niobium, les phosphates et silicophosphates de molybdène et de vanadium [3] sont des composés à charpente mixtes.

Il existe d'autre composés à charpente mixte ou' les tétraèdre ne sont pas des ions phosphates ou silicates, mais des ions molybdates ou tungstate.

En effet les ions Mo (VI) et W (VI) peuvent présenter une coordinence tétraédrique, c'est le cas des composés de formulation $A_2(MO_4)_3$ (M=Mo, A=Al, Sc, Cr, Fe, Y, In, Er, Yb, Tm, Ho La ; M=W, A=Al,Sc, Fe, In, Y, Cs, Tb, Dy, Ho, Yb, Tm, Lu) [4-9], de même le composé $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ [10], où les tétraèdres sont formés par un ion tungstate et deux ions phosphates .

La structure du composé $Al_2(WO_4)_3$ a été étudiée par CRAIG et coll en 1968, par la méthode photographiques à partir des clichés de WEISSENBERG, l'affinement de la structure a conduite à une facteur de reliabilité $R=0.12$, ainsi que des facteurs d'agitation thermiques isotropes élevés pour certaines atomes d'oxygènes, indiquant que le modèle structural proposé est imprécis.

Dans ce travail nous avons entrepris :

- 1- La redétermination structurale du composé $Al_2(WO_4)_3$ et la comparaison des résultats cristallographiques obtenus avec ceux de CRAIG et Coll.
- 2- La synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X des composés appartenant au système A-P-W-O.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] L.O.Hagman, P. Kierkegard, Acta chem. Seand. 22, 1822 (1968).
- [2] R.Masse, J.G. Garnier, Bull, Soc.fr.Mineral.Crystallorg.94, 437-439,(1971).
- [3] B.Raveau, Proc.Indian natu. Sci.Acad. 52A, 67 (1986).
- [4] S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein, J.Chem.Phys.45, 2745. (1966).
- [5] A.W.Briedl, Acta Crystallogr. 19, 1059 (1965).
- [6] A.W. Sleight and L.H. Brixner, J.Solid State Chem. 7, 172 (1973).
- [7] G.J.Long,G.Long worth, P.D. Battle, A.K.Cheetham,D.V.Thumdathil and D.Beveridje, Inorg.Chem.18, 624 (1979).
- [8] P.D. Battle, A.K. Cheetham, G.J.Long and G.Long worth, Inorg.Chem.21,4223 (1982).
- [9] W.T. A.Harrison, U.Chowdhry, G.J.Machicls, A.W.Sleight and A.K. Cheethan, J.Solid. State Chem. 60, 101 (1982).
- [10] J.S.O.Evans, T.A.Mary, J.Solid State Chem.120, 101-104 (1995).

CHAPITRE I

Diffraction des rayons X

I- Généralité :

La majorité des substances solides pures sont cristallines [1]. Cependant, leur cristaux se présentent sous plusieurs formes : monocristaux, polycristaux ou poudres.

II- Cristallographie :

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Le mot « cristal » d'origine grecque (krustallas) signifie « solidifié par le froid ».

Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace.

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIX^e siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière [2].

II-1-Cristallographie géométrique et radiocristallographie :

Ces deux disciplines utilisent deux espaces différents [3] :

- 1- L'espace objet, dans on repère les positions des atomes constituant le cristal.
- 2- L'espace image, dans lequel on repère les directions des rayons diffractés par l'objet

II-1-1- Cristallographie géométrique :

Un cristal est défini dans l'espace objet par l'existence de trois vecteurs linéairement indépendants $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ le réseau ponctuel est généré en appliquant à un point donné l'ensemble des translation sous la formule suivant :

$$t = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Où. u, v, w sont des entier positifs, négatifs ou nuls.

Les réseaux tridimensionnels peuvent être construits en juxtaposant des parallélépipèdes pour lesquels il n'existe que sept symétries différentes. On peut aussi construire sur les trois vecteurs la maille élémentaire. La maille contient z groupements d'atomes relies les uns aux autres par symétrie .Ce groupement constitue l'unité asymétrique (motif) dont la connaissance suffit à reconstituer d'abord la maille , puis tout le cristal en appliquant les opérations de symétrie du groupe correspondant.

II-1-2-Radiocristallographie :

La radiocristallographie est l'étude des cristaux à l'aide des rayons X.

Lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit, en particulier, le phénomène de diffraction qui permet de déduire deux types d'information [4] :

- La nature du corps étudié,
- Sa structure.

La radiocristallographie permet donc d'allier l'analyse qualitative et l'analyse Structurale.

La résolution de problème cristallographique passe par de la notion de diffractions rayons X et des neutrons.

La mesure des intensités diffractées est indispensable, dans de très nombreuses applications de la radiocristallographie, à la description de la structure des matériaux (identification et dosage des phases, description de la texture cristallographique, etc.).[5]

III- La diffraction des rayons X :

III-1- La base des rayons X :

La diffraction de rayons X est basée sur la modification 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, polycristallin ou bien encore une poudre [6].

III-2- Nature des rayons X :

Les rayons X sont des ondes électromagnétique (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbation des champs électrique et magnétique ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'ondes, appelés photons [7]. Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon, les différentes ondes électromagnétiques sont représentées [4] sur la figure 1.

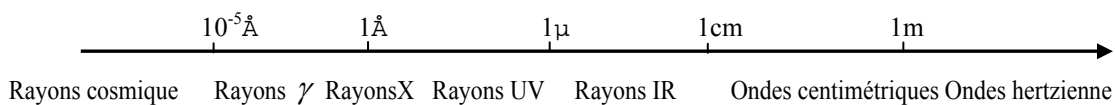


Fig 1 : les RX dans l'échelle des longueurs d'onde

III-3- Production des rayons X :

III-3-1-Rayonnement de désexcitation :

III-3-1-a/ Excitation d'un atome

L'énergie d'ionisation à un niveau se fournit par le rayonnement corpusculaire ou photonique.

L'énergie d'ionisation augmente si l'atome est lourd et si l'électron se trouve près du noyau [8].

III-3-2- Mécanisme de l'ionisation [9] :

- Un électron est éjecté de son niveau d'énergie normal pour aller sur une autre couche ou éjecté de l'atome.
- Pour stabiliser l'atome, un électron d'un niveau d'énergie supérieur vient prendre sa place.
- L'excès d'énergie est émis en rayonnement X.
- Si l'électron éjecté était en K, c'est un électron de la couche L qui vient prendre sa place.
- Si le numéro atomique est suffisamment grand, un électron de M peut venir en L etc...
- Ainsi, on peut avoir beaucoup de transitions d'orbitales et un large spectre d'émissions de rayons X.
- Si le rayonnement incident est électromagnétique (rayon X), l'électron éjecté est appelé photoélectron.
- Si le rayonnement incident est électronique, l'électron éjecté est appelé électron secondaire.

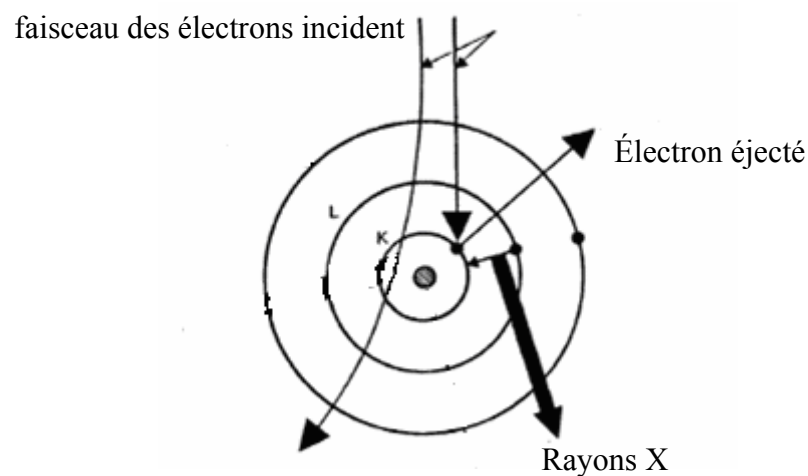


Fig 2 : Production des rayons X

IV- Diffraction des rayons X par les cristaux :

IV-1- Conditions de diffraction (Loi de Bragg) :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) tombe sur un matériau, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est illustrée sur la figure 3 et connue sous le nom de **Loi de Bragg** [10] qui s'exprime sous la forme :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

θ angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n nombre entier appelé ordre de la réflexion.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence θ bien déterminés. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions.

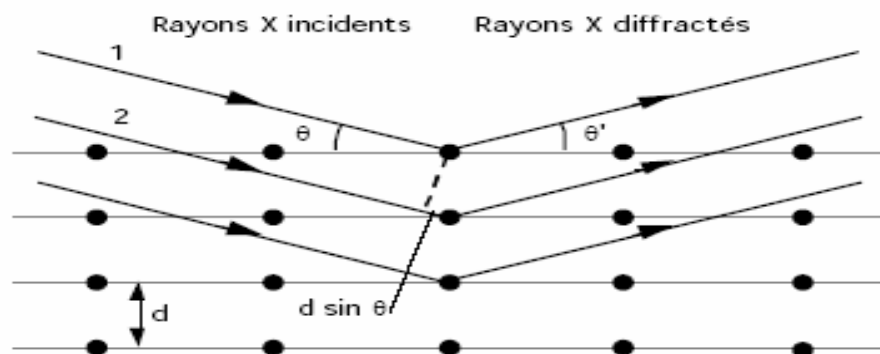


Fig 3 : Loi de Bragg

Remarques.

- On peut montrer que lorsque l'angle d'incidence est différent de θ il y a annihilation complète, par interférence, des rayonnements diffusés. Un cristal ne donne naissance à un faisceau diffracté que lorsque la condition de Bragg est satisfaite.

- Notation des réflexions :

Le nombre n est l'ordre de la réflexion.

Une réflexion du premier ordre sur des plans réticulaires **(hkl)** se dénommera hkl. Une réflexion du deuxième ordre se dénommera **2h2k2l**. On peut donc avoir pour les réflexions un ensemble de trois nombres ayant un diviseur commun. La valeur de ce diviseur donne l'ordre n de la réflexion.

- Intensité des réflexions :

Pour une intensité incidente I_0 , l'intensité I des rayons X diffractés dépend principalement [4]

- L'angle de Bragg θ et de la longueur d'onde λ .
- La répartition des atomes dans la maille élémentaire (facteur de structure).
- Volume V du matériau irradié.
- L'état de perfection du réseau cristallin.

V - Méthodes expérimentales de diffraction des rayons X [5] :

Les différentes techniques d'analyse cristalline des corps solides dérivent de trois méthodes principales, chacune possédant plusieurs méthodes dérivées. Ces trois méthodes diffèrent par le type de rayonnement utilisé (mono ou polychromatique) et par le caractère mono ou polycristallin du solide étudié. Elles sont indiquées dans le **tableau I** :

<i>Classification des diverses méthodes expérimentales de diffraction des rayons X</i>			
		Type de solide étudié	
		Monocristallin	Polycristallin
Type de rayonnement X	monochromatique	Méthode du cristal tournant	Méthode de poudre Où Méthode de Debye- Scherrer
	polychromatique	Méthode de Laue	

V-1-Monocristallin :**V-1-a/ Méthode du cristal tournant :**

Dans cette méthode nous utilisons un rayonnement monochromatique rendu parallèle par un collimateur comme dans la méthode de Laue. Si l'on place un monocristal sur le trajet du faisceau incident, il n'y a aucune raison d'observer un faisceau diffracté du moment que les familles de plans (hkl) ne sont pas dans une position vérifiant la loi de Bragg [8] .

On fait tourner le cristal autour d'un axe normal au faisceau incident, chaque plan réticulaire fait à un certain moment, avec le faisceau incident l'angle qui permet à la réflexion de se produire, avec la variable θ [9,10] illustré dans la figure 4

Sur la surface du film on peut observer une série de taches de diffraction disposées d'une façon relativement difficile à interpréter

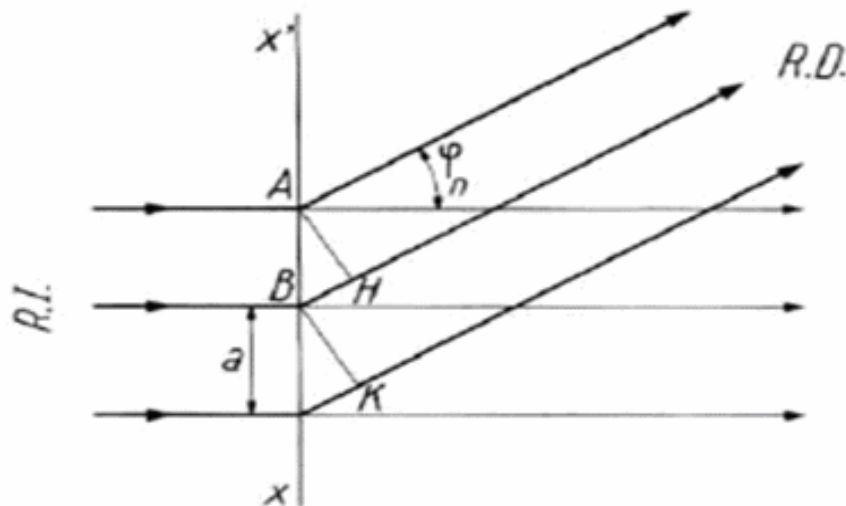


Fig 4 : Méthode du cristal tournant (géométrie de la diffraction)

a: distance entre les nœuds le long de la rangée réticulaire xx'

R.D : rayons X diffractés

R.I : rayons X incident

λ : Longueur d'onde des rayons X

V-2-Méthode de Laue :

Cette méthode utilise un rayonnement polychromatique produit par une anticathode en tungstène. Malheureusement cette méthode ne permet pas de déduire les distances réticulaires à partir de la connaissance des angles θ au moyen de la relation de Bragg, par conséquent, la méthode de Laue ne fournira donc pas des renseignements sur les distances réticulaires mais uniquement sur les angles figure 5

Cette méthode est utilisée pour indiquer l'existence de certains éléments de symétrie si le cristal est convenablement orienté par rapport au faisceau incident.

E : échantillon

f : film

F.I : faisceau de rayons X incidents

T : tache de diffraction sur la plaque photographique

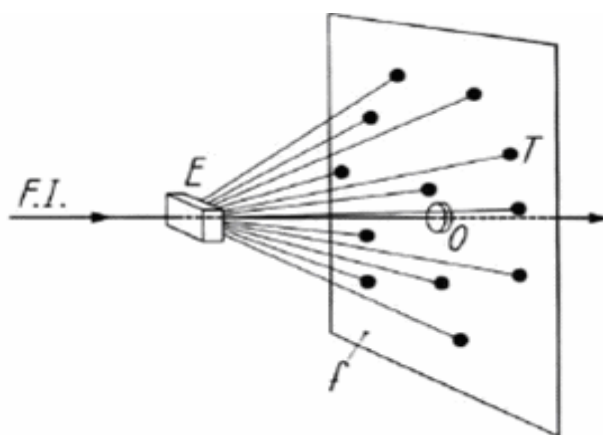


figure 5 : Méthode de Laue (géométrie de la diffraction)

V-3- Polycristallin :

V-3-1- Méthodes de poudre :

La notion de poudre est définie d'un point de vue cristallographique par le nombre et la taille des particules individuelles qui la constitue (cristallites). Ces derniers doivent être petits, de l'ordre de 10 micromètres ou même moins afin d'obtenir des mesures précises d'intensité diffractée par les rayons X, la poudre doit être constituée d'un grand nombre de cristallites aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres.

Le processus d'identification est actuellement automatisé avec l'utilisation de la base de données «powder diffraction file » [11].

V-3-1-a/ Principe :

La diffraction X par les poudres est un outil de premier ordre dans l'analyse des solides, inconnus ou partiellement connus. A partir d'un diagramme de diffraction, on peut faire une analyse qualitative et quantitative. [8]. 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 θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n telle que :

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

V-3-1-b/ Méthode de Debye Scherrer [12] :

C'est la méthode qui est présentée le plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse.

Les rayons X arrivent sur la poudre et trouvent toujours un certain nombre de famille de plans (hkl) faisant un angle θ avec le faisceau incident et vérifiant ainsi la relation de diffraction de Bragg.

- **Montage.**

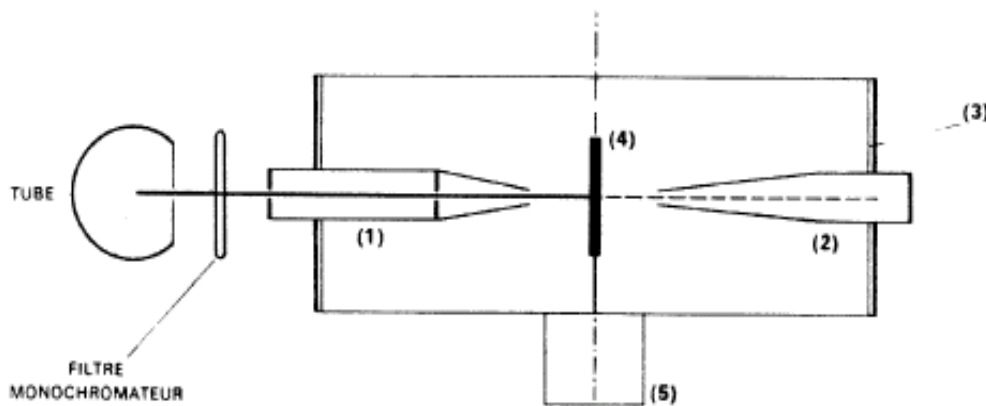


Fig 6 : Coupe schématique d'une chambre Debye Scherrer

- (1) collimateur
- (2) puits avec pastille de plomb
- (3) film photographique cylindrique
- (4) échantillon : bâtonnet fin disposé suivant l'axe de la chambre
- (5) montage de centrage et de rotation éventuellement

• L'échantillon.

L'échantillon doit satisfaire à deux conditions :

- se présenter sous forme d'un bâtonnet cylindrique de quelques dixièmes de millimètres de diamètre ;
- comprendre dans le volume actif un nombre de cristallites suffisant pour que les anneaux soient continus, mais pas trop petits pour éviter l'effet de taille qui produirait l'élargissement des anneaux.

• Exploitation du diagramme :

On introduit un film cylindrique centré sur le cristal (figure 6)

Le diamètre $2s$ d'un anneau est donné, pour une chambre de rayon R [13], par la formule suivante :

$$2s = 4R \theta$$

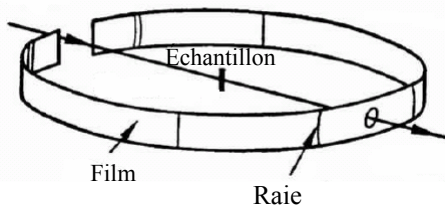


Fig 7 : méthode de Debye-Scherrer (film cylindrique)

Connaissant la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée, on remonte aux valeurs des différents intervalles réticulaires

V-4-Diffractomètre de poudres :

C'est un appareil dont le fonctionnement est basé sur le principe de la méthode de Debye-Sherrer. Au lieu du film photographique, on utilise un détecteur. La poudre cristalline est répartie sur une surface plane assez large et disposée au centre de la chambre de diffraction (figure 8)

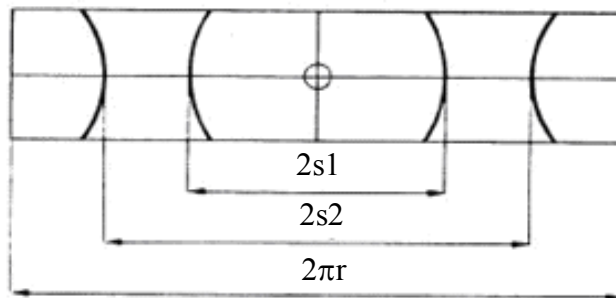


Fig 8 : Chambre de diffraction

V-5-Utilisations de diffraction de poudre de rayon X [14] :

L'utilisation la plus répandue de la diffraction de poudre par les rayons X, celle sur laquelle nous nous focalisons dessus ici, pour l'identification des composés cristallins par leur diagramme de diffraction.

- Identification des minerais monophasés, des matériaux, composés chimiques, céramique ou d'autres matériaux machinés.
- Identification des phases multiples dans les mélanges microcristallins (c-a-d., roche).
- Détermination de la structure du cristal des matériaux identifiés.
- Identification et analyse structurale des minerais d'argile.
- Identification des matériaux amorphes dans les mélanges partiellement cristallins.

VI- Informations à partir du diagramme de poudre :**VI-1-Identification ou analyse qualitative :**

Il est important de noter le fait que chaque corps pur bien cristallisé donne un spectre de rayons X caractéristique. Cette propriété fondamentale est à la base de la technique d'identification des substances cristallines.

Actuellement plus de 100000 composés ont été étudiés et leurs spectres de diffraction X sont enregistrés dans des fiches. Ces fiches sont établies par la société américaine «American Society for testing Materials » m et sont réparties en groupes dont l'ensemble couvre le domaine des distance réticulaires allant de 0.5 à 20 Å [8].

La méthode consiste à comparer les valeurs obtenues d_{hkl} aux valeurs classées dans le fichier ASTM [3]

VI-2-Analyse quantitative :

Dans un mélange de phases, le rapport d'intensité des raies de deux constituants dépend du rapport de leur concentration. On peut donc, par comparaison avec des mélanges de concentrations connues, procéder à une analyse quantitative d'un mélange inconnu en mesurant de façon précise les intensités des raies.

VII- Techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre :

Les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre sont classées selon le but recherché et la connaissance à priori de l'échantillon à analyser [15].

Ces techniques peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes de décomposition d'un diagramme de poudre, dans lesquelles, aucune référence à un modèle structural ne sont nécessaires :
 - Méthode d'ajustement individuel de pics
 - Méthode de Pawely ou whole-pattern fitting
- La méthode de Rietveld, qui impose la connaissance d'un modèle structural approximative afin d'affiner les paramètre atomiques de la structure cristalline étudiée

VIII- Conclusion de la méthode des poudres :

- Méthode des poudres est globale.
- Met en évidence des propriétés moyennes.
- Elle est opposée à la diffraction sélective des électrons qui est la seule méthode permettant d'étudier des cristaux isolés, même submicroscopiques.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] M. Van Meerssche et J.F. Dupont, introduction à la cristallographie et à la chimie structurale 2^{ème} édition, Oyez (1972).
- [2] Rousseau.J.J, cristallographie géométrique et radiocristallographie, Masson (1995).
- [3] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1997).
- [4] R. Ouahas, Eléments de radiocristallographie, Office de Publication Universitaire, (1995).
- [5] Paul Parnière. Technique d'ingénieur. Métallographie par les méthodes de diffraction.
- [6] B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley (1978).
- [7] Meriem benslimen. Thèse magister, université de Constantine (2004).
- [8] N. Bettahar, cristallographie, Elbayan (2001).
- [9] J.P. Eberhart. Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin (1976)
- [10] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Wiley Interscience (1996).
- [11] C.S. Barret. Structure des métaux, Dunod (1957).
- [12] A. Guinier. Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod (1963).
- [13] M. Grafoute, Thèse de doctorat, Université du Maine France (2004).
- [14] H. Lipson. The Study of Metals and Alloys by X-ray Powder Diffraction Methods. IUCR, University College Cardiff, (1984).
- [15] Akkari Hocine. Thèse magister, université de Constantine (2000).

CHAPITRE II

Traitement des données cristallographiques

I- Généralité :

La détermination d'une structure cristalline aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographique et la deuxième étape est relative à la résolution et l'affinement de la structure. Ces deux étapes sont basées sur l'étude de l'intensité des pics diffractés.

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

L'intensité est accessible aux mesures pratiques et apparaît dans les diagrammes de diffraction c'est donc elle qu'on utilise comme base pour la plupart des calculs. [1]

Pour comparer les intensités mesurées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections à ces dernières.

II- Corrections apportées aux intensités mesurées :

Comme nous venons de le signaler plus haut, les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ , et les autres sont liées à la nature du cristal. [2]

II-1- La correction de la polarisation :

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (figure 1)

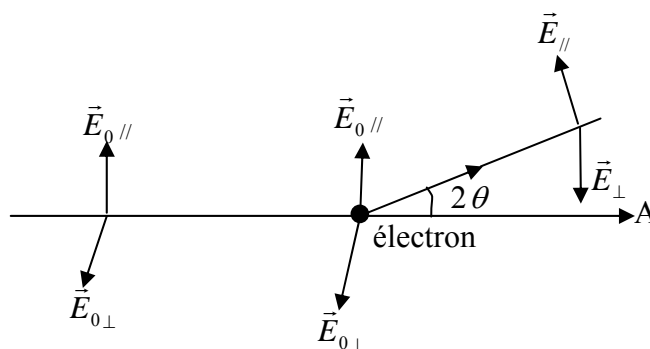


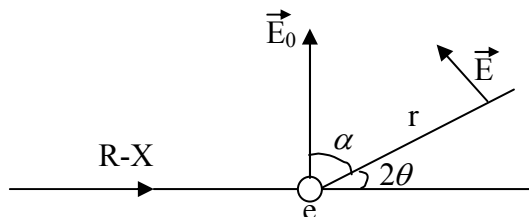
Fig 1 : polarisation des rayons X

On observe que, seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction 2θ (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction).

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée. On que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation [3] :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Soit le rayon X incident qui arrive sur un électron de masse m et de charge e (**figure 2**)



On écrit le module du champ électrique à une distance r et qui a une accélération γ :

$$E = \frac{\gamma \cdot e}{r \cdot c^2} \cdot \sin \alpha$$

C'est la formule de Thomson ou c est la vitesse de la lumière

Il en résulte que l'intensité est multipliée par le facteur P de polarisation, et la correction consiste à diviser l'intensité I mesurée par P . L'intensité d'un faisceau diffracté est évidemment influencée par la vitesse à la quelle le noeud réciproque qui lui correspond, traverse la sphère pendant un certain temps t . Ce temps dépend de la position du noeud par rapport à la sphère. La différence dans le temps de diffraction est responsable d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités, et l'origine du facteur L de Lorentz, ce facteur qui varie d'une méthode expérimentale à l'autre dans la méthode des poudres:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \text{ pour le diffractomètre } L = \frac{1}{\sin 2\theta}.$$

Pour une réflexion donnée l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = \frac{I_{\text{mesurée}}}{P} \text{ (ou' } I_{\text{mesurée}} \text{ est l'intensité mesurée par l'expérience.)}$$

L'angle 2θ variante entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$ et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 .

La correction consiste à ramener tous les noeuds $h k l$ au même temps de traversée.

En pratique la correction de Lorentz et toujours associée à la correction de polarisation, on utilise le produit $LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$ (diffractomètre).

II-2- La correction de Lorentz :

Dans un cristal réel le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels et sont donc représentés par des petites sphères (figure 3)

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées hkl met un certain temps t pour traverser la sphère d'Ewald. Ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère ; les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités [4].

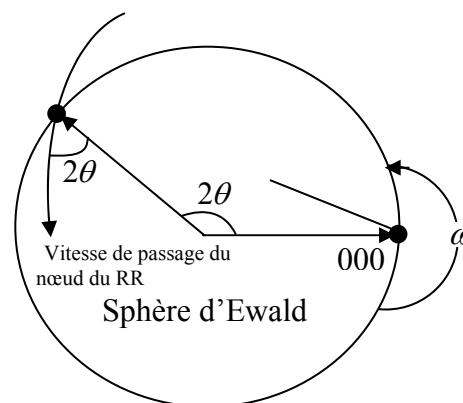


Fig 3 : Correction de Lorentz

La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds hkl au même temps de traversée.

On montre que dans la méthode équatoriale le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

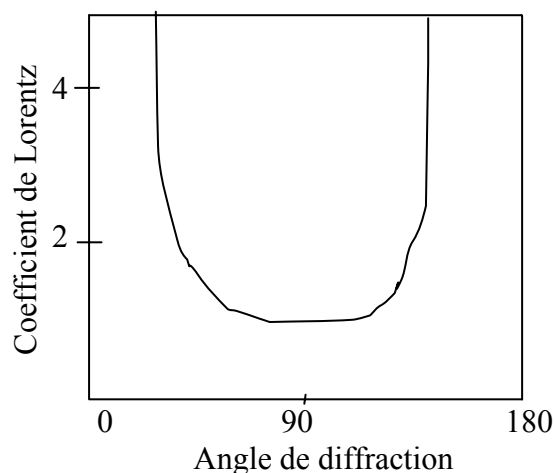


Fig 4 : Coefficient de Lorentz

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de « Lorentz polarisation » désignée par le paramètre LP, Le produit LP varie suivant une courbe ayant la même allure que la (figure4).

II-3- Correction de température :

En raison de l'agitation thermique, chaque atome est animé d'un mouvement vibratoire autour de sa position d'équilibre. L'amplitude de la vibration croît avec la température et fait que la répartition des électrons décrit soit une sphère (milieu isotrope) soit un ellipsoïde (milieu anisotrope) dont les volumes sont supérieurs à celui de l'atome au repos. Ceci se traduit par une vibration (diminution) des facteurs de diffusion atomique avec l'angle de diffraction. A fin de prévoir la variation du facteur de diffusion avec la température, deux approximations sont envisagées : l'approximation de Debye Waller et la méthode de Wilson.

II-3-1- Approximation de Debye Waller :

On considère que chaque atome occupe une sphère et vibre indépendamment des autres.

Soit f_0 le facteur de diffusion de l'atome au repos et B le facteur d'agitation thermique isotrope.

A une valeur donnée de $(\sin\theta)/\lambda$ le facteur de diffusion devient :

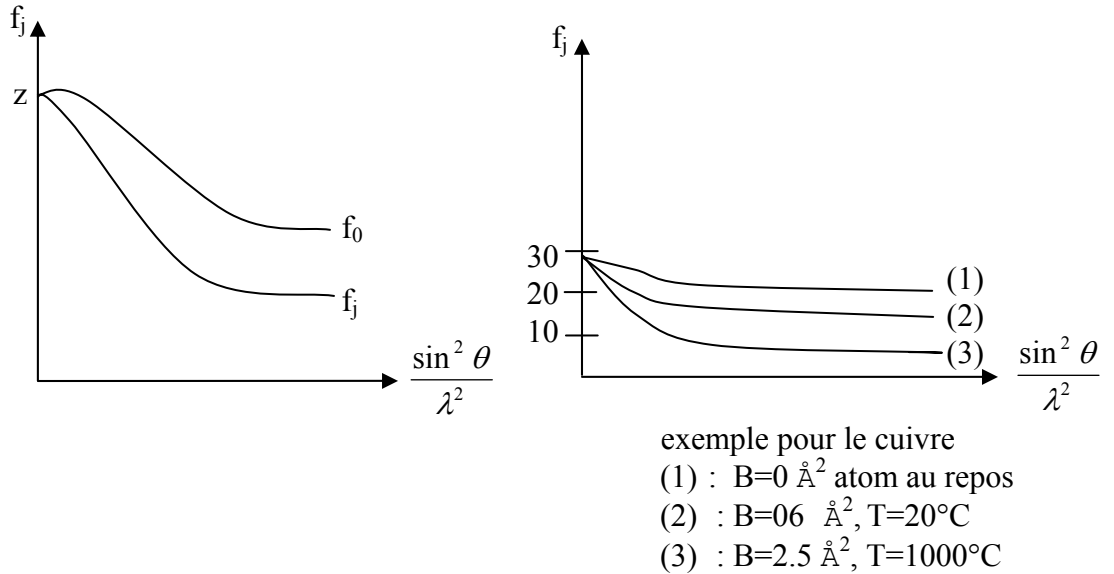
$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Le facteur d'agitation thermique B est un facteur toujours positif ($B > 0$) et Le facteur d'agitation thermique est relié à l'amplitude moyenne de la vibration atomique $\bar{\mu}$ (Å), selon l'équation suivante [5] :

$$B = 8 \pi^2 \bar{\mu}^2 \text{ (Å}^2\text{)}$$

Dans la réalité la densité électronique est répartie dans un volume ellipsoïdal, c'est pourquoi on introduit toujours un facteur d'agitation anisotrope ; c'est-à-dire le facteur d'agitation thermique varie avec l'état de liaison de l'atome.

La figure 5 montre l'effet du facteur température sur f_j .



Et en tenant compte de l'anisotrope du milieu on remplace le terme : $\exp(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$

par l'expression : $\exp[-2\pi^2 (u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* \cos \gamma^*$

$$+ 2u_{23}klb^*c^* \cos \alpha^*) + u_{13}hla^*c^* \cos \beta^*]$$

II-3-2-Méthode de Wilson :

Cette méthode consiste à ramener les intensités observées d'une échelle arbitraire à une échelle absolue et permet de déterminer le facteur d'agitation thermique isotope B et le facteur d'échelle k [3].

On a d'une part :

$$|F|^2 = |F_{obs}|^2 / K$$

Et d'autre part :

$$|F|^2 = F \cdot \bar{F} = \left[\sum_{r=1}^N f_r \cdot \exp 2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \times \left[\sum_{s=1}^N f_s \cdot \exp -2\pi i (hx_s + ky_s + lz_s) \right]$$

$$|F|^2 = \sum_{r=1}^N f_r^2 (r=s) + \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N f_r f_s \exp 2\pi i [h(x_r - x_s) + k(y_r - y_s) + l(z_r - z_s)]$$

On a alors $|F|^2 = A + B$ avec :

$$A = \sum_{r=1}^N f_r^2 \text{ et } B = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N f_r f_s \exp 2\pi i [h(x_r - x_s) + k(y_r - y_s) + l(z_r - z_s)]$$

Si on effectue la moyenne $\overline{|F_0|^2}$ et comme le terme B (est la somme de termes positifs et négatifs) peut être négligé devant le terme A on aura :

$$|F|^2 = \sum_{r=1}^N f_r^2$$

Et en introduisant les Fobs on aura :

$$\overline{|Fobs|^2} = k \sum_{r=1}^N f_r^2$$

$$\text{Par suite : } \overline{\sum_{r=1}^N f_r^2} = \overline{\sum_{r=1}^N f_{or}^2} \exp - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\overline{|Fobs|^2}}{\sum_{r=1}^N f_{or}^2} = k \exp - \frac{2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

L'équation $\text{Log} \left(\frac{\overline{|Fobs|^2}}{\sum_{r=1}^N f_{or}^2} \right) = \text{Log} k - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ est une droite de pente $-2B$ et d'ordonnée à

l'origine $\text{Log} k$ (**figure 6**)

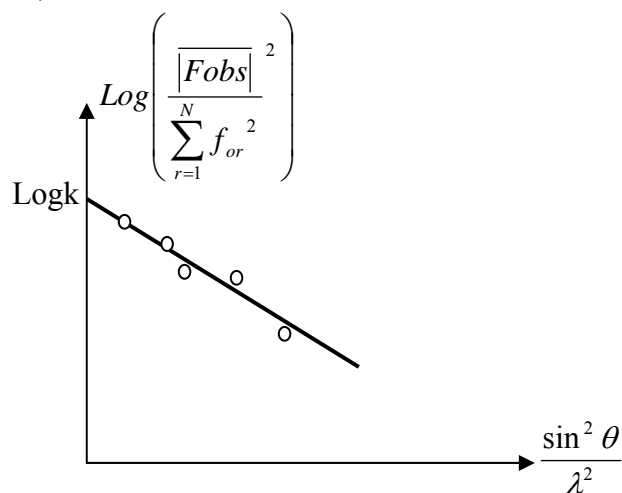


Fig 6 : Méthode de Wilson

II-4- La correction d'absorption :

II-4-1- Facteur d'absorption :

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert [3,6] :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu L)$$

μ : Coefficient d'absorption linéaire

L : L'épaisseur traversée par le rayonnement

I_0 : intensité incidente

Pour appliquer ce résultat au rayonnement diffracté, on procède de la façon suivante.

Une fraction de l'intensité incidente I_0 , soit αI_0 (avec $0 < \alpha < 1$), subit la diffraction. Elle est absorbée le long de son trajet dans le cristal. Ce trajet est variable selon la partie considérée du cristal. Il se décompose en 2 étapes : l'une avant, l'autre après la diffraction, soit, respectivement l_1 et l_2 (**figure 07**) pour un élément de volume dv

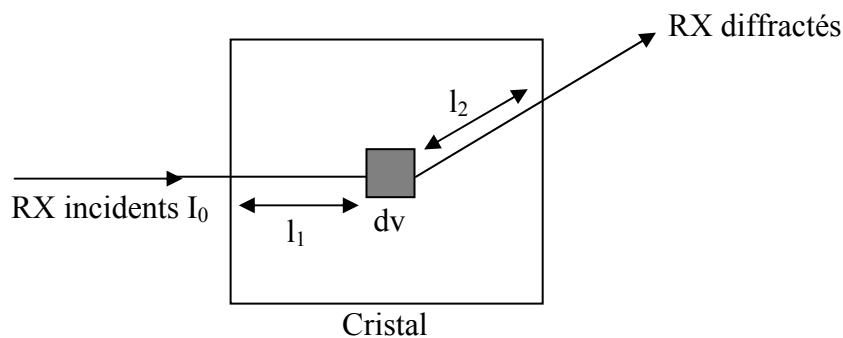


Fig 7 : Trajet des rayons X

Pour l'ensemble du cristal on intègre sur son volume (qui doit baigner entièrement dans les rayons X). Le rapport des intensités diffractées est :

$$T = \frac{\int_v \alpha I_0 e^{-\mu(l_1+l_2)} dv}{\int_v \alpha I_0 dv} = \frac{1}{v} \int_v e^{-\mu(l_1+l_2)} dv.$$

T est appelé facteur de transmission et tient compte de la fraction d'intensité transmise par le cristal. La correction d'absorption consiste à diviser l'intensité mesurée par T. En effet l'intensité mesurée dans ce cas est toujours inférieure à l'intensité réelle. Il existe plusieurs méthodes de détermination du facteur T et cela en fonction de la géométrie du cristal (correction, cylindrique, sphérique, etc.) [7].

II-5- Correction d'extinction :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes du à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal.

Il existe deux type d'extinction : extinction primaire et extinction secondaire.

II-5-1- Extinction primaire :

Les réflexions multiples à travers les différents plans réticulaires d'une même famille font que les rayons 1 et 3 peuvent être en opposition de phase. Ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée dans la direction d'observation S1 [8].

En général la réflexion d'ordre n se trouve en opposition de phase avec la réflexion d'ordre n+2. Ce type d'extinction est souvent négligé (figure 8)

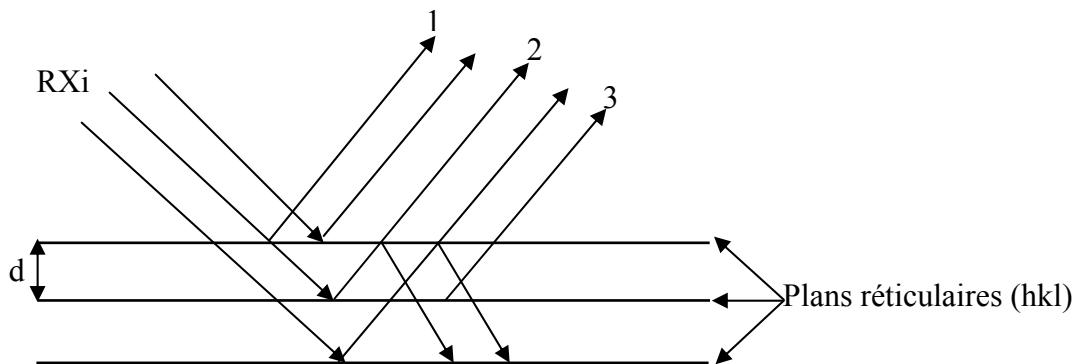


Fig 8 : Extinction primaire des RX

II-5-2- Extinction secondaire :

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta / \lambda$ ou' les intensités sont fortes (figure9).

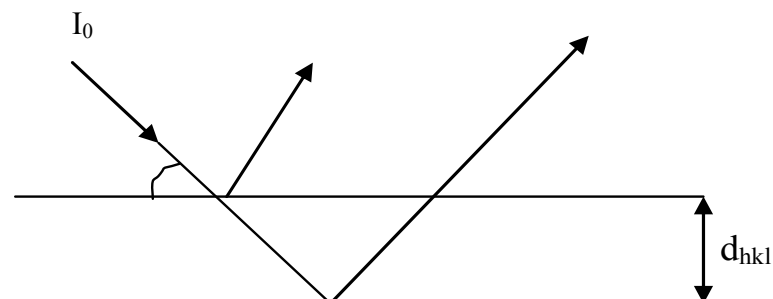


Fig 9 : Extinction secondaire

Les premiers plans d'une famille diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs par suite du phénomène d'absorption (déjà vu précédemment) et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire).

L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire. L'expression liant l'intensité observée à l'intensité calculée est la suivante :

$$I_0 = I_c \exp(-2gI_c)$$

g : Coefficient d'extinction secondaire.

En faisant une approximation de la série de Taylor on aura :

$$I_c/I_0 = 1 + 2gI_c \text{ donc } F_c = F_0 (1 + gI_c)$$

Remarque : Ce coefficient n'est considéré qu'en fin de la résolution de la structure

II-6- La correction de décroissance du faisceau :

Le faisceau incident produit par un tube à rayons X subit une décroissance d'intensité avec le temps. D'ailleurs la durée de vie d'un tube à rayons X est l'une des caractéristiques essentielles fixant son prix d'achat. Par conséquent, les intensités mesurées à la fin de l'expérience de diffraction X seront relativement biaisées par rapport à celle mesurées au début de l'expérience [4].

La décroissance du faisceau incident est ainsi mesurée en prenant des intensités de quelques réflexions de référence (3 à 6) à des intervalles de temps régulièrement espacés. Par la suite, à chaque intensité des réflexions de contrôle on associe un polynôme de degré n ($n=1, 2$ ou 3).

Les variations de ce polynôme, pour la réflexion de contrôle i , en fonction du temps t est

$$\text{donnée par : } f_i = \sum_n a_{in} t^n$$

Où a_{in} représentent les coefficients du polynôme décrivant la décroissance de l'intensité de la radiation incidente. L'inverse du facteur f donné par la moyenne des différents polynômes représente la correction de décroissance du faisceau à apporter aux différentes enregistrées ($I_{\text{mesurée}}$), on écrit :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{F} \quad \text{avec} \quad F = \frac{1}{N} \sum_i^N f_i$$

Où N est le nombre de réflexions de contrôle.

III- Résolution et affinement de la structure :

L'affinement a pour objet de rechercher les meilleures positions possibles des atomes. Simultanément il permet le repérage des atomes d'hydrogène. Ces derniers, trop légers, n'apparaissent pas en général avant les opérations d'affinement [9].

La description de la structure consiste à donner les coordonnées des atomes, leurs distances, et les angles des liaisons. Des projections permettent d'observer l'architecture d'ensemble.

Nous étudierons les méthodes d'affinement les plus utilisées.

III-1- Les méthodes de résolution :

III-1-1- la méthode de Patterson :

Si la structure contient un atome lourd que les autres, il est possible de localiser les atomes lourds sans une connaissance des phases. Considérons le facteur de structure [4] :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j}$$

Si on change l'origine, la phase sera modifiée mais l'amplitude du facteur de structure $F(\vec{H})$ restera invariante donc $F(\vec{H})$ dépendra des positions atomiques relatives. En d'autres termes, $F(\vec{H})$ dépend des distances inter-atomiques. Précisons cette notion :

$$|F(\vec{H})|^2 = F(\vec{H})F^*(\vec{H}) = \sum_j \sum_i f_j f_i e^{i2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

$|F(\vec{H})|^2$ dépend donc du pouvoir diffusant et des vecteurs inter-atomiques.

Patterson fut le premier à montrer que cette information peut être obtenue par une série de Fourier ou les coefficients sont justement les $|F(\vec{H})|^2$, les phases étant égale à zéro.

$$P(\vec{u}) = \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2 e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{u}}$$

Un pic au point (u, v, w) dans la carte de Patterson signifie qu'il existe dans le cristal des atomes en (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) tel que :

$$\mathbf{u} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 ; \mathbf{v} = \mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2 ; \mathbf{w} = \mathbf{z}_1 - \mathbf{z}_2$$

En revanche les circonstances deviennent beaucoup plus favorables si quelques atomes lourds sont présents dans la structure. En effet, la hauteur d'un pic de Patterson associé avec un vecteur inter-atomique $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ est approximativement proportionnelle au produit

des nombres atomiques $Z_j Z_i$. Les pics correspondant entre atomes lourds (exemple Fe-Co) seront fortement prédominants dans un bruit de fond généré par toutes les interactions impliquant les atomes légers.

III-1-2-Méthode du remplacement isomorphe :

Dans la méthode de l'atome lourd (méthode utilisant la fonction de Patterson), la phase affectée au module $|F(\vec{H})|$ provient de la contribution de l'atome lourd. La méthode du remplacement isomorphe est une variante de celle-ci.

La phase est en effet estimée à partir du changement du module $|F(\vec{H})|$, changement du à l'introduction d'atomes lourds, la structure cristalline étant toutefois peu perturbée. Ces atomes lourds peuvent remplacer des atomes plus légers ou s'ajouter à la structure. C'est le cas des protéines qui contiennent de larges canaux dans lesquels peuvent diffuser et fixer les atomes lourds.

III-1-3-Les méthodes directes :

Chaque fois que l'on affecte des phases à des facteurs de structure, on construit une distribution électronique, la quelle peu être complètement erronée. Deux critères généraux permettent d'affirmer si cette distribution est raisonnable ou non :

- 1- la densité électronique est partout négative.
- 2- La densité électronique constituée de pics discrets approximativement sphériques.

Si les amplitudes des facteurs de structure sont connues, ces critères sont suffisants pour déterminer les phases des coefficients de Fourier les plus importants. Pour illustrer ceci, considérons une structure bidimensionnelle formée de deux atomes ponctuels reliés par un centre de symétrie [9]. Les facteurs de structure (coefficients de Fourier) sont :

$$F(h, k) = \cos 2\pi(hx_1 + ky_1) + \cos[-2\pi(hx_1 + ky_1)] = 2\cos 2\pi(hx_1 + ky_1)$$

Ou' x_1 et y_1 sont les coordonnées fractionnaire de l'atome le long des axes \vec{a} et \vec{b} .

III-1-4- Méthode de Rietveld (spectre de poudre) :

Cette méthode fut élaborée par H.M. Rietveld [10], elle est conçue pour l'affinement de structure à partir d'un modèle (les positions atomiques) totalement ou partiellement connu. 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, la puissance de cette méthode réside dans le fait qu'elle considère chaque point comme une observation.

La méthode de Rietveld est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. Elle commence donc par la détermination des

paramètres de maille, du groupe spatial puis du modèle structural par les méthodes classique utilisées pour les études sur monocristal [5].

IV- Affinement de la structure :

IV-1-Le facteur de fiabilité :

Le facteur de fiabilité R (*reliability*) permet de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée par rapport à la structure cristalline réelle. Quand il atteint une valeur suffisamment faible cela signifie que le modèle de maille est acceptable.

Il représenté en première approximation l'erreur relative sur l'ensemble des intensités mesurées. Deux facteurs sont utilisés : le facteur non pondéré et le facteur pondéré :

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|}$$

et

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

w est le poids de réflexion donné par $w = \frac{1}{\sigma^2}$

σ est l'écart type de l'observation et est déterminé de plusieurs façons définissant sept types de schémas de pondération. Le plus utilisé étant de « Non poisson contribution » pour lequel :

$$\sigma(F^2) = \sqrt{\sigma(I)^2 + (PF^2)^2} \text{ et } \sigma(F) = \frac{\sigma(F^2)}{2F}$$

$\sigma(I)$ Est la déviation standard de I.

F : le facteur de structure observé.

P : est le facteur d'instabilité $0.02 \leq P \leq 0.07$

$$\text{Donc } w = \frac{1}{\sigma(F)^2} = \frac{4F^2}{\sigma(I)^2 + (PF^2)^2}$$

IV-2- La méthode des moindres carrés :

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrée est utilisé pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observations. Dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieur à p [4].

Selon le principe de Legendre ; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i w_i \left[|F_o|_i - k|F_c|_i \right]^2$$

Où w_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), F_o et F_c sont le facteur de structure observé et calculé respectivement . k étant un facteur permettant la mise des F_o et F_c à la même échelle ; k est appelé facteur d'échelle.

En pratique, lorsqu' on a mesuré n facteurs de structure F_i qui sont en fonction des p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), chaque mesure i ayant une erreur e_i alors le facteur de structure s'écrit comme une combinaison linéaire des paramètres.

On forme le système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} F_1 + e_1 &= a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots \\ &\vdots \\ F_i + e_i &= a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots \\ &\vdots \\ F_n + e_n &= a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots \end{aligned}$$

D'après le principe des moindres carrés, les meilleures valeurs de x, y, z, \dots sont celles qui minimisent la somme des carrées des erreurs :

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots - F_i)^2$$

Cette dernière somme doit avoir une valeur minimum ; ce qui revient à annuler de cette expression, soit :

$$\frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons $\sum_1^N e_i^2$

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i^2.x^2 + 2.a_i.b_i.x.y + 2.a_i.c_i.x.z + \dots - 2.a_i.F_i.x + \dots)$$

Par conséquent :

$$\frac{\partial \sum_i^N e_i^2}{\partial x} = \sum_1^N (a_i^2 \cdot x + 2 \cdot a_i \cdot b_i \cdot y + 2 \cdot a_i \cdot c_i \cdot z + \dots - 2 \cdot a_i \cdot F_i + \dots) = 0$$

$$= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) \cdot x + \left(\sum_1^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left(\sum_1^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z = \sum_1^N a_i \cdot F_i$$

De la même façon pour y, z,...

On obtient p équations linéaires à p inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor.

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, entre les positions calculées et les positions réelles.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] P.Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod (1997).
- [2] C.S.Barret.structure des métaux, Dunod (1957).
- [3] R.Ouahas,Eléments de radiocristallographie,Office de Publication Universitaire (1995).
- [4] N.Bettahar, cristallographie, Elbayan (2001).
- [5] Isabelle Garneau. Thèse de doctorat. Université de Montréal (2000).
- [6] N.W.Ashcroft, Physique du solide, EDP Science (2002).
- [7] P. Eberhart. Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, Doin (1976).
- [8] Abdelaziz Benouna.Thèse magister, Université de Constantine (1996).
- [9] C.Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972).
- [10] H.M.Rietveld, Acta Cryst.22, 151 (1967).

CHAPITRE III

*Synthèse et détermination
structurale du composé*



I- INTRODUCTION

Les tungstates ou les molybdates de terres rares ou de cations trivalents peuvent présenter des propriétés optiques intéressantes. C'est ainsi que $Eu_2(WO_4)$ et $Tb_2(WO_4)_3$ [1] possèdent des propriétés de fluorescence, et que l'effet laser a été démontré dans le tungstate $NdNa(WO_4)_3$ [2] et dans $(gd_{0.97}Nd_{0.03})_2(MoO_4)_3$ [3].

Plus récemment encore le tungstate de plomb dopé avec l'yttrium Y : $PbWO_4$ [4] a été étudié pour ses propriétés optiques anisotropes et pour sa photoluminescence.

Le tungstate d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$ dont la structure présente des tunnels pouvant accueillir des cations tels que le lithium peut présenter des propriétés de conduction ionique.

Sa structure a été déterminée en 1968 par CRAIG et coll [5], mais les résultats cristallographiques obtenus et le modèle structural proposé présentent certaines imprécisions. C'est ainsi que la résolution de la structure a été effectuée par la méthode photographique à partir de clichés de WEISSENBERG et qu'aucune correction d'absorption ou d'extinction n'a été faite. En effet on note dans les résultats certaines valeurs élevées pour les facteurs d'agitation thermique de certains atomes d'oxygène.

Nous avons entrepris de redéterminer la structure du tungstate d'aluminium, en comparant les données cristallographiques de CRAIG et coll, aux notre.

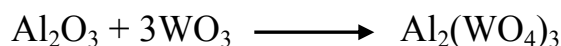
II- Résultats expérimentaux

II-1- Synthèse :

Lors de l'étude du système Ti-W-P-O, la synthèse du composé $TiO_2 \cdot 3WO_3 \cdot P_2O_5$ a été faite à partir d'un mélange d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, d'oxyde de tungstène WO_3 et de TiO_2 en quantité stoechiométrique, puis broyé dans un mortier en agate puis porté dans un creuset d'alumine à $450^\circ C$ dans un premier temps pour éliminer NH_3 et H_2O . Puis le mélange est encore une fois broyé et porté à $1200^\circ C$ dans le creuset d'alumine pendant deux jours.

Le produit final obtenu est constitué d'une poudre et sur les parois du creuset se sont formés des cristaux incolores sous forme de plaquettes.

L'étude de ces cristaux nous montrera que leur formule est celle du tungstate d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$, indiquant que l'oxyde de tungstène WO_3 a réagi avec le creuset d'alumine suivant la réaction suivante



II-2- Enregistrement des données :

L'enregistrement des données a été effectué sur un diffractomètre KUMA CCD OXFORD.

Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du même diffractomètre portant sur 8912 réflexions avec des angles compris entre 2.8 et 29.6 degrés.

III- Détermination de la structure et affinement :

Un monocristal sous forme de plaquette incolore a été sélectionné pour la détermination structurale.

Les clichés de précession construits à partir des images collectés conduisent au groupe d'espace Pbn. Cependant afin de faire une étude comparative avec les résultats cristallographique obtenus par CRAIG et coll, nous avons entrepris de résoudre la structure dans le groupe Pbcn (n°60)

1245 réflexions indépendantes présentant des intensités $I > 4\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution structurale. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation, de l'absorption et de l'extinction secondaire avec le programme SHELX97 [6] de WINGX[7].

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et l'affinement par la méthode de moindres carrés à matrice complète avec le même programme.

Les paramètres de maille, les conditions d'enregistrement et les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le **tableau I**

Données cristallographiques :

Formule	$Al_2W_3O_{12}$
Système Cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn
Paramètres de la maille :	a=12.5976 (7) Å b=9.0624(5)Å c=9.1387(5)Å $\alpha = 90 (0)^\circ$ $\beta = 90 (0)^\circ$ $\gamma = 90(0)^\circ$
Volume	V=1043.32 (1) Å ³
Z	4
Densité (g/cm ³) calculée	5.08
<u>Mesures des intensités :</u>	
Radiation utilisée	Mo K α (0.7107 Å)
Angle de Bragg minimal (°)	2.8°
Angle de Bragg maximal (°)	29.6°
Réflexions standard	8912
Réflexions mesurées	1396
Réflexions avec $I > 4\sigma(I)$	1245
Coefficient d'absorption μ	33.220 (mm ⁻¹)
T _{min} (DELABS-PLATON) [8]	0.080
T _{max}	0.533
Nombre de paramètres affinés	79
Extinction (SHELX97)	0.000261
R	0.0342
R _w	0.0860

L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope a conduit à $R = 0.0342$ et $R_w = 0.0860$, les résultats sont donnés dans le tableau II(1.2)

Tableau II-1 : Coordonnées atomiques de $Al_2(WO_4)_3$

atomes	x	y	z	B (\AA^2)
W1	0.00000	0.97444 (4)	0.25000	0.16976 (15)
W2	0.14457 (2)	1.39583 (3)	0.38212 (3)	0.17212 (14)
Al	0.11955 (19)	1.24953 (24)	0.03385 (24)	0.26292 (42)
O1	0.24372 (52)	1.31560 (71)	0.49370 (56)	0.76193 (129)
O2	0.14122 (47)	1.58795 (64)	0.40826 (71)	0.94037 (114)
O3	0.02086 (44)	1.31723 (70)	0.42898 (63)	0.80852 (117)
O4	0.09421 (48)	1.08794 (56)	0.16234 (65)	0.89616 (116)
O5	0.16802 (53)	1.36182 (67)	0.19447 (60)	0.88589 (117)
O6	-0.06555 (58)	0.86279 (69)	0.12053 (58)	1.13935 (135)

Tableau II-2 : Déplacements anisotropes

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W1	0.00541(25)	0.00057(24)	0.00049(21)	0.00000	-0.00056(13)	0.00000
W2	0.00062(21)	0.00345(21)	0.00247(19)	-0.00146(09)	-0.00037(09)	0.00008(10)
AL	0.00292(100)	0.00342(106)	0.00365(86)	-0.00017(73)	0.00100(81)	-0.00188(84)
O1	0.01328(363)	0.00584(279)	0.00983(263)	-0.00577(216)	0.00220(215)	0.00401(216)
O2	0.01144(292)	0.00986(259)	0.01443(268)	-0.00195(225)	-0.00382(210)	0.00319(216)
O3	0.00825(318)	0.00531(264)	0.01716(275)	0.00277(208)	0.00420(236)	0.00083(221)
O4	0.00347(269)	0.01765(311)	0.01294(258)	-0.00267 (237)	-0.00156(219)	-0.00386(224)
O5	0.01301(309)	0.01655(283)	0.00408(240)	-0.00917(215)	-0.00165(221)	-0.00210(253)
O6	0.01771(366)	0.00938(276)	0.01620(294)	-0.00772(209)	-0.00638(240)	0.00012(262)

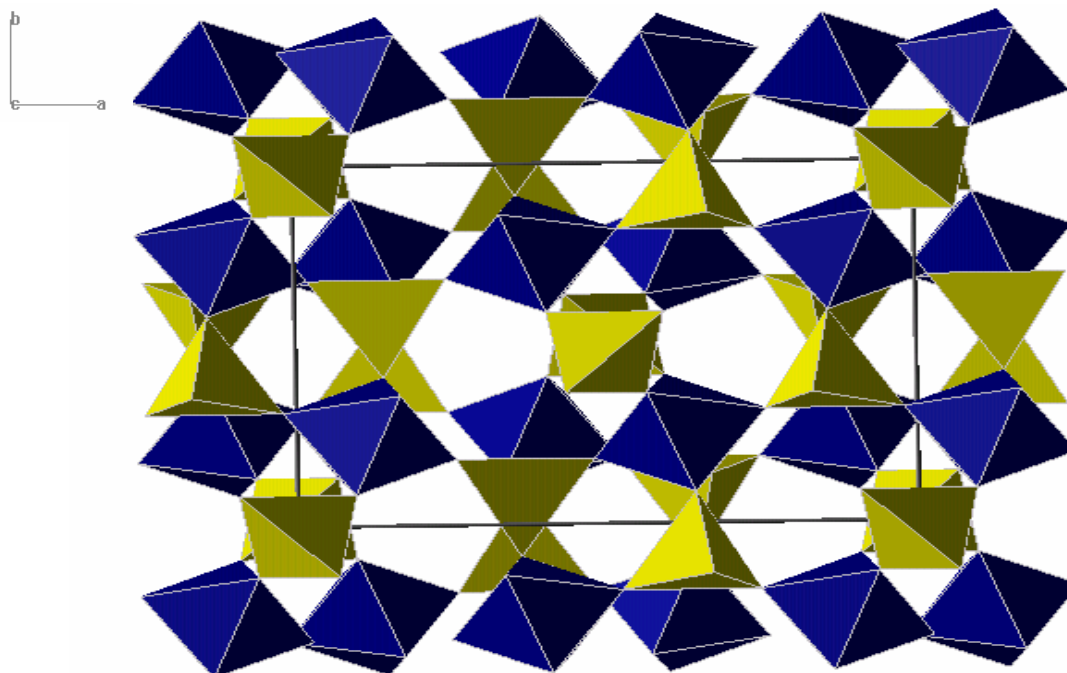
IV- Description de la structure et discussion :

Dans le tableau III sont rassemblés les paramètres de maille que nous avons obtenus et ceux de CRAIG et coll

Tableau III : tableau comparatif des paramètres de maille de $Al_2(WO_4)_3$

Le composé	$Al_2(WO_4)_3$ CRAIG et coll	$Al_2(WO_4)_3$ notre travail
Paramètres de la maille	$a = 12.588 (6) \text{ \AA}$ $b = 9.055(5) \text{ \AA}$ $c = 9.127(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90(0)^\circ$ $\beta = 90(0)^\circ$ $\gamma = 90(0)^\circ$	$a=12.5976 (7) \text{ \AA}$ $b=9.0624(5) \text{ \AA}$ $c=9.1387(5) \text{ \AA}$ $\alpha=90 (0)^\circ$ $\beta=90 (0)^\circ$ $\gamma=90(0)^\circ$
R	0.12	0.0342
R_w	/	0.0860

La projection de la structure selon [001] (**fig1**) montre que la charpente du composé $Al_2(WO_4)_3$, est constituée d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdre WO_4 reliés entre eux par les sommets.

**Fig 1 :** Projection de la structure le long de [001]

Chaque octaèdre AlO_6 est entouré de six tétraèdres WO_4 (**fig2**), et chaque tétraèdre WO_4 est entouré par quatre octaèdres AlO_6 (**fig3**).

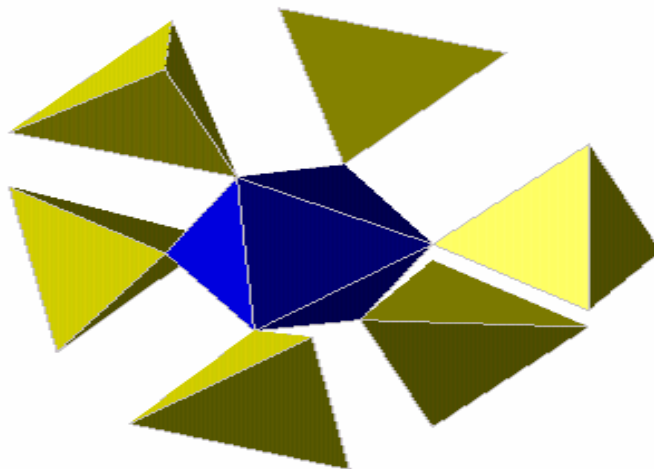


Fig 2 : Octaèdre AlO_6 entouré de six tétraèdres PO_4

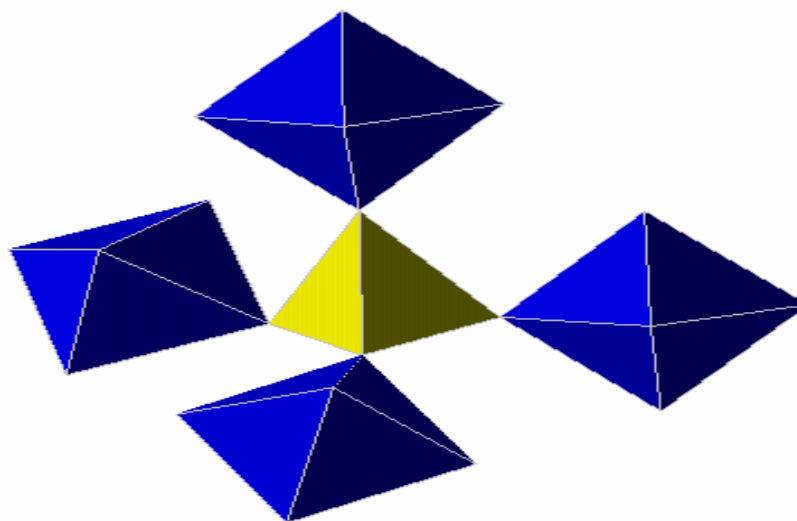


Fig 3 : Tétraèdre PO_4 entouré de quatre octaèdres AlO_6

L'agencement des polyèdres entraîne la formation de deux types de tunnels a le long de [001], le premier type de forme pentagonale et le deuxième en forme de losange (fig 1).

La projection de la structure le long de [010] montre des chaînes d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdre WO_4 ondulant le long de la direction \vec{a} (fig4)

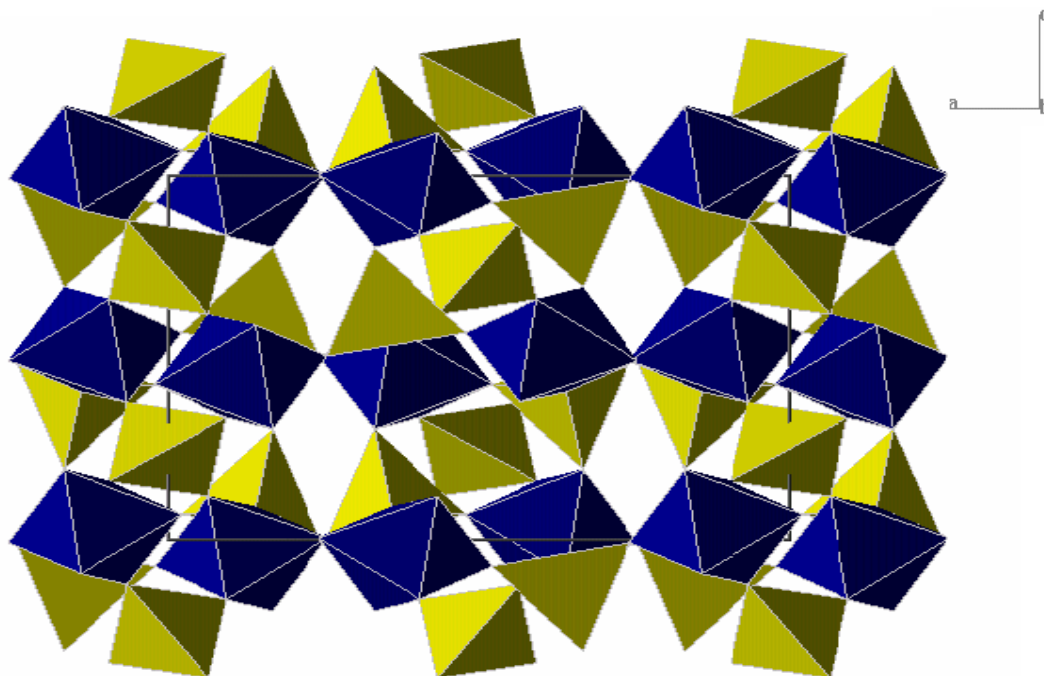


Fig 4 : Projection de la structure le long de [010]

Tableau IV: Distances (Å) et angles (°) dans l'octaèdre AlO_6

Al	O1 ⁱ	O2 ⁱ	O3 ⁱⁱⁱ	O4 ^{iv}	O5 ^v	O6 ^v
O1 ⁱ	1.8574 (69)	2.6395 (144)	3.7600 (86)	2.6544 (95)	2.6810 (83)	2.7033 (124)
O2 ⁱ	89.64 (32)	1.8871 (152)	2.6683 (123)	2.6798 (144)	2.6763 (165)	3.7907 (208)
O3 ⁱⁱⁱ	178.78 (27)	89.51 (31)	1.9028 (61)	2.6288 (85)	2.6641 (86)	2.6675 (138)
O4 ^{iv}	90.88 (30)	91.07 (49)	88.40 (30)	1.8680 (63)	3.7581 (95)	2.6184 (159)
O5 ^v	91.43 (29)	90.31 (49)	89.32 (28)	177.32 (32)	1.8876 (62)	2.6667 (148)
O6 ^v	91.89 (32)	178.45 (42)	88.97 (31)	89.18 (47)	89.33 (47)	1.9040 (145)

Code de symétrie :

- i :** $\frac{1}{2}-x+1$ $\frac{1}{2}-y+1$ $\frac{1}{2}+z$
ii : $1+x$ $2-y$ $\frac{1}{2}+z$
iii : $1-x$ $1+y$ $\frac{1}{2}-z+1$
iv : $1+x$ $1+y$ $1+z$
v : $1-x$ $2-y$ $1-z$

Tableau V : Distances (Å) et angles (°) dans le tétraèdre W_1-O_4

W1	O4 ⁱ	O4 ⁱⁱ	O6 ⁱⁱⁱ	O6 ^{IV}
O4 ⁱ	1.7630(115)	2.8638(139)	2.8690(156)	2.8913(129)
O4 ⁱⁱ	108.62(59)	1.7630(115)	2.8913(129)	2.8690(156)
O6 ⁱⁱⁱ	108.94(43)	110.20(51)	1.7623(61)	2.8857(85)
O6 ^{IV}	110.20(51)	108.94 (43)	109.92 (28)	1.7623(61)

Code de symétrie :

- i:** x y $1+z$
ii: $1-x$ y $\frac{1}{2}-z+1$
iii: $1-x$ $1+y$ $\frac{1}{2}-z+1$
iv : $1+x$ $1+y$ $1+z$

TableauVI : Distances (Å) et angles (°) dans le tétraèdre W_2-O_4

W2	O1 ⁱ	O2 ⁱ	O3 ⁱ	O5 ⁱ
O1 ⁱ	1.7688 (61)	2.8929(150)	2.8691(85)	2.9262(77)
O2 ⁱ	110.23(42)	1.7579(149)	2.8903(144)	2.8514(162)
O3 ⁱ	108.51(28)	110.20(32)	1.7662(57)	2.8623(83)
O5 ⁱ	111.70(28)	107.98(54)	108.21(28)	1.7672(55)

Code de symétrie :

- i:** $1+x$ $1+y$ $1+z$

L'examen des distances interatomiques dans l'octaèdre AlO_6 (Tableau IV) montre des distances Al - O comprise entre 1.8574(69) Å et 1.9040(145)Å et des angles O-Al-O comprise entre 88.40°(30) et 91.89°(32).

Les distances O-O varient entre 2.6395 (144) Å et 2.7033 (124) Å. Ces résultats montrent que l'octaèdre AlO_6 est régulier.

L'examen des résultats obtenus par CRAIG et coll, montre des distances Al-O comprise entre 1.742 (47) Å et 1.892 (31) Å.

Les distances O-O dans l'octaèdre AlO_6 varient entre 2.341 (75) Å et 2.749 (51) Å ; les angles O-Al-O sont comprise entre 82.0°(2.2) et 99.0°(2.3).

On relève d'après ces résultats la distance Al-O(2) très courte (1.742 Å) correspondant à l'atome d'oxygène O(2) qui présente un facteur d'agitation thermique très élevé (2.75(84)Å²).

Ces résultats montrent un octaèdre AlO_6 distordu.

Le tétraèdre W(1)O₄(tableau V) présente deux distance W-O égales à 1.7623 (61)Å et deux distance égales à 1.7630 (115)Å, les distances O-O varient de 2.8638 (139)Å à 2.8913 (129)Å. On relève des angles O-W-O compris entre 108.62°(59) et 110.20°(51).

Quant au tétraèdre W(2)O₄(TableauVI), les distances W-O sont comprises entre 1.7579 (149)Å et 1.7682(61)Å, les distances O-O dans ce tétraèdre varient entre 2.8514(162)Å et 2.9262(77) Å, les angles O-W-O sont comprise entre 107.98°(54) et 110.23°(42). Ces résultats montrent que le tétraèdre W(1)O₄ est plus régulier que le tétraèdre W(2)O₄.

Les résultats obtenus par CRAIG et coll, indiquent pour le tétraèdre W(1)O₄ des distances W-O de 1.764(13)Å et de 1.769(31)Å, des distances O-O varient entre 2.829(42)Å et 2.925(63)Å, alors que les angles O-W-O sont comprise entre 106.4°(1.6) et 111.5°(1.4).

Le tétraèdre W(2)O₄ présente quant à lui des distances W-O comprise entre 1.771(30)Å et 1.8725(31)Å, les distances O-O dans ce tétraèdre sont comprise entre 2.834(52)Å et 3.075(64)Å, et les angles O-W-O varient entre 102.7°(1.8) et 117.1°(2.2).

Ces résultats montrent que le tétraèdre W(1)O₄ est presque régulier, par contre le tétraèdre W(2)O₄ est franchement distordu.

V- Calcul des valences électrostatiques :

Il y a plus de 60 ans Goldschmidt a mis en évidence la relation qui existe entre la longueur de la liaison chimique et le nombre de coordination d'un cation [9], tandis que Zachariasen donnait une explication théorique de cet effet [10].

Dans le même temps Pauling introduisait le concept de la force de liaison [11]. Vers 1947 Pauling formulait aussi une relation entre longueur de liaison et ordre de liaison [12].

Depuis lors, et plus précisément depuis les années 1970, plusieurs formules semi empiriques reliant la liaison chimique et la longueur de la liaison ont été proposées. Elles ont été alors appliquées à l'interprétation des longueurs de liaisons expérimentales et à la prévision des longueurs de liaisons dans les cristaux.

Depuis le début des années 1980 jusqu'à maintenant, les formules les plus utilisées dans la littérature reliant la valence d'une liaison à la longueur de cette même liaison sont celles qui ont été proposées par :

BROWN ET SHANNON [13], $v = (R/R_1)^{-N}$

ZACHARIASEN [14], $v = \exp[(R_1 - R)/B]$

BROWN ET ALTERMAIT [15], $v = \exp [(R_1 - R)/0.37]$

Dans ces formules, v et R sont respectivement la valence et la longueur d'une liaison chimique donnée, R_1 est la longueur du même type de liaison avec cependant une valence unitaire ; N est un paramètre empirique qui dans beaucoup de cas prend une valeur comprise entre 4 et 7, B est un autre paramètre empirique [16]

La valence d'un atome i liés à j atomes est obtenue par la formule :

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad \text{Ou } v_{ij} \text{ est la valence de la liaison entre les deux atomes } i \text{ et } j$$

Cette relation est l'expression de la règle des sommes des valences de liaison dérivée du principe d'électroneutralité énoncé par PAULING [11]. Afin de vérifier la validité du modèle structural proposé, nous avons entrepris de calculer les valences électrostatiques des atomes d'aluminium et de tungstène, en utilisant le programme SoftBV mis au point par ADAMS[17].

Avec le même programme, nous avons calculé les valences de liaison dans le cas du modèle structural proposé par CRAIG et coll. Les résultats sont donnés dans le tableau VII

Tableau VII

les valences de liaison du composé $Al_2(WO_4)_3$		
	CRAIG et coll	notre travail
W(1)	5.7634 u.v	5.8368 u.v
W(2)	5.3242 u.v	5.8090 u.v
Al	3.4616 u.v	3.0903 u.v

Les résultats obtenus montrent que dans le cas de notre modèle on obtient une valence de 5.8368 u.v par l'atome W(1), 5.8090 u.v pour l'atome W(2) et 3.0903 u.v pour l'atome Al, ces résultats sont en bon accord avec le principe d'électroneutralité et se rapprochent des valeurs idéales de 6 u.v pour l'atome de tungstène et de 3 u.v pour l'atome d'aluminium.

De même que l'indice d'instabilité globale (GII) énoncé par Salinas-Sanchez et coll [18] permettant de vérifier si une structure est stable ou non et dont la formule est la suivante

$$GII = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N}}$$

Où d_i représente la différence entre la valence idéale et la valence obtenue par un atome i et N est le nombre d'atomes dans l'unité asymétrique; nous donnons une valeur de $GII = 0.0931$ u.v inférieure à 0.2 u.v pour le modèle structural que nous avons proposé indiquant une structure stable.

Alors que pour le modèle structural proposé par CRAIG et coll, on note une valence de 5.7634 u.v pour W(1), 5.3242 u.v pour W(2) et 3.4616 u.v pour l'aluminium et un indice global d'instabilité de 0.2926 u.v nettement supérieur à la valeur de 0.2 u.v et indiquant que le modèle structural proposé est imprécis.

VI- Conclusion :

Dans ce travail nous avons entrepris de reprendre la détermination structural du composé $Al_2W_3O_{12}$ qui a été étudié par CRAIG et coll, nous avons abouti à proposer un modèle structural plus précis, grâce notamment à l'application des méthodes modernes d'étude des cristaux.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] R.E.Mc Donald, M.J.Vogel, and J.W.Brookman, IBM J.Res.Develop.6, 363, (1962).
- [2] G.E. Reterson and P.M..Brienbangh, Appl. Phys. Letters. 4, 173 (1964).
- [3] H.J.Borchard and p.E. Bierstedt, Appl. phys. letters, 8.50 (1966).
- [4] B.Gong, D.Shem, G.Rem, H.Zhang, Z.Yan, J.of Cryst.Growth, 235, 320-326 (2002).
- [5] D.C.CRAIG and N.L.Stephenson, Acta Cryst, B24, 1250, (1968).
- [6] SHELXS 97, G.M. Sheldrick, Programm for Crysta structure Determination, university of Goettingen, Germany, (1997).
- [7] WinGX – version 1.36, L.J.Farrugia, J.Appl. Cryst.32, 837 (1999)
- [8] A.L.Spek, J.Appl.Cryst., 36, 7-13.(2003)
- [9] V.M.Goldschmidt, str.Nor. Videnst. Akad. Oslo, 8,7 (1927).
- [10] W.H. Zachariasen, Z.Kristal, 80, 137, (1931).
- [11] L.Pauling, J.Am.Chem.Soc, 51, 1010, (1929).
- [12] L.Pauling, J.Am.Chem.Soc, 69, 542, (1947).
- [13] I. D. Brown, R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A29, 266, (1973).
- [14] W.H. Zachariasen, J.Less-Common Met, 62, 1, (1978).
- [15] I.D.Brown, D.Alternatt, Acta crystallogr, B41, 244, (1985).
- [16] V.S.Urasov, Acta Crystallogr. B51, 641, (1995).
- [17] S.Adams,..Soft BV, Version 0.96, National University of Singapore. [http:// Kristall, uni-mki.gwdg.de/ softBV](http://Kristall.uni-mki.gwdg.de/softBV) (2004).
- [18] A. Salinas-Sanchez, J.L. Garcia-Munoz, J. Solid State Chem. 100, 201, (1992).

CHAPITRE IV

*Synthèse et caractérisation
des composés du système
A-P-W-O*

I- Introduction :

Les investigations des phosphates des métaux de transition, dans les quels le métal présente une valence mixte ou inusuelle, effectuées ces dernières années ont permis d'isoler un grand nombre de composé nouveaux [1,2] ; ceux-ci sont caractérisés par une charpente mixte construite à partir d'octaèdre MO_6 et de tétraèdres PO_4 .

Plusieurs composés synthétisé dans les systèmes P-W-O et A-P-W-O, telle que $P_4W_{14}O_{50}$ [3], $P_4W_{24}O_{80}$ [4], et $Na_xP_4W_8O_{32}$ [5], $K_{1.33}P_4W_8O_{32}$ [6].

Nous dans ce chapitre faite la synthèse et la caractérisation par diffraction des rayons X de composés appartenant au système A-P-W-O, avec ($A = Cd^{+2}, Y^{+3}, La^{+3}$)

II- Synthèse du composé $CdP_4W_{20}O_{68}$:

La synthèse a été réalisée à l'état solide à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, d'oxyde de tungstène WO_3 et l'oxyde de cadmium CdO .

Ces mélanges pesés et finement broyés dans un mortier en agate subit un chauffage préliminaire de $500^\circ C$ afin de décomposer le phosphate, en suite on ajoute la quantité nécessaire du tungstène métallique dans des tubes de silice scellé sous vide et porté à une température de $1100^\circ C$ durant 4 jours, selon la réaction suivante :



Cette synthèse à une poudre cristalline de couleur bleu. L'exposition aux rayons X du composé $CdP_4W_{20}O_{68}$ a donné le spectre suivant :

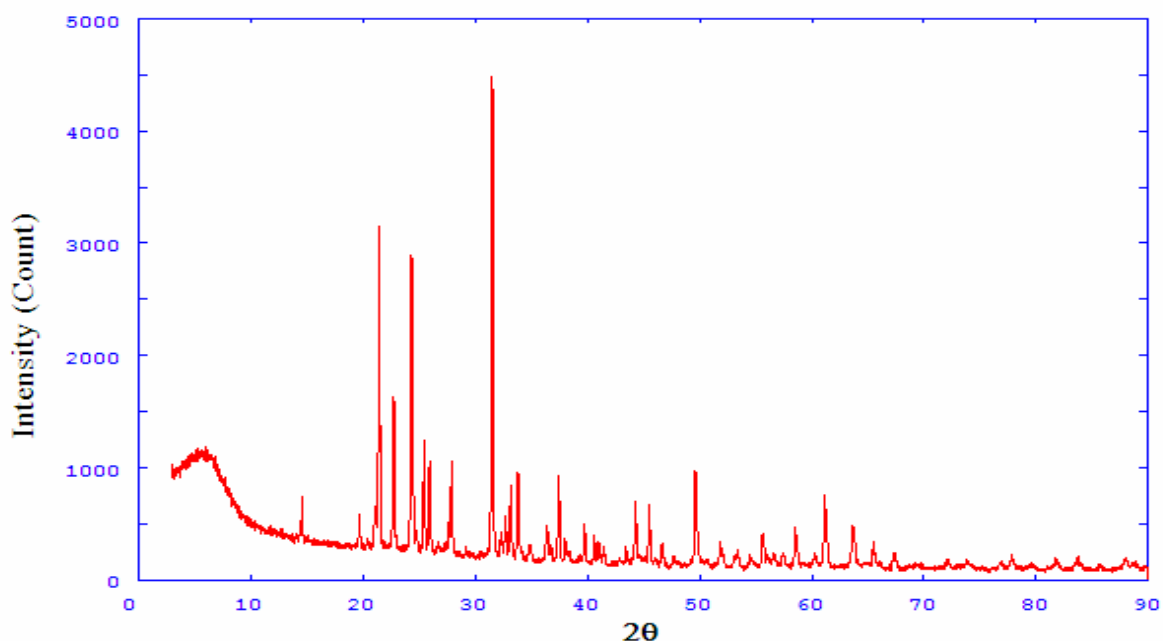


Fig 1 : Spectre RX du composé $CdP_4W_{20}O_{68}$

III- Détermination des paramètres de maille :

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme DICVOL 06[7] qui a montré qu'il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de la maille suivant :

$$\begin{aligned}
 a &= 19.5328 \text{ } 0.0027 \text{ \AA} & \alpha &= 90.000 \text{ } 0.000 \text{ DEG} \\
 b &= 7.9684 \text{ } 0.0027 \text{ \AA} & \beta &= 111.647 \text{ } 0.012 \text{ DEG} \\
 c &= 18.0700 \text{ } 0.0024 \text{ \AA} & \gamma &= 90.000 \text{ } 0.000 \text{ DEG} \\
 V &= 2614.15 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

III-1- Résultat obtenu pour CdP₄W₂₀O₆₈

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DC	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
3	0	0	6.07136	6.06779	0.00357	14.578	14.587	-0.009
2	0	-4	4.50443	4.50350	0.00093	19.693	19.697	-0.004
3	1	-3	4.34294	4.34439	-0.00145	20.433	20.426	0.007
0	0	4	4.20733	4.20654	0.00079	21.099	21.103	-0.004
2	0	3	4.13736	4.13989	-0.00253	21.460	21.447	0.013
1	1	-4	3.90475	3.90425	0.00050	22.755	22.758	-0.003
5	0	-2		3.90404	0.00071		22.759	-0.004
1	2	-2	3.65173	3.64818	0.00355	24.355	24.379	-0.024
2	2	0		3.65399	-0.00227		24.340	0.015
4	0	2	3.49623	3.49575	0.00047	25.456	25.460	-0.004
1	1	4	3.43013	3.43139	-0.00126	25.955	25.945	0.010
1	2	2		3.43402	-0.00389		25.925	0.030
3	2	0	3.33278	3.33251	0.00027	26.727	26.729	-0.002
6	0	-1	3.19403	3.19472	-0.00069	27.911	27.905	0.006
5	1	1	3.05733	3.05768	-0.00034	29.186	29.183	0.003
2	0	5	2.83387	2.83235	0.00152	31.545	31.562	-0.017
4	2	1		2.83453	-0.00065		31.538	0.007
6	1	0		2.83218	0.00169		31.564	-0.019
5	0	-6	2.76758	2.76739	0.00019	32.321	32.323	-0.002
4	1	-6	2.73629	2.73656	-0.00028	32.701	32.698	0.003
7	0	-4	2.69842	2.69857	-0.00014	33.173	33.171	0.002
6	1	1	2.64766	2.64710	0.00055	33.828	33.835	-0.007
0	2	5	2.56953	2.57092	-0.00139	34.889	34.869	0.020
2	0	-7		2.56801	0.00152		34.910	-0.021
4	2	-5		2.56963	-0.00010		34.888	0.001
5	0	-7	2.46554	2.46536	0.00018	36.411	36.414	-0.003
2	1	-7	2.44261	2.44432	-0.00171	36.765	36.738	0.027
3	1	5		2.44246	0.00014		36.767	-0.002
6	1	2		2.44092	0.00168		36.791	-0.026
8	0	-3		2.44221	0.00040		36.771	-0.006

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 230

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.3441E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.5439E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 10.6

2.- F(20) = 16.0(0.0054, 230)

Les résultats donnés par l'indexation de toutes les lignes sont rassemblés dans le **tableau I**

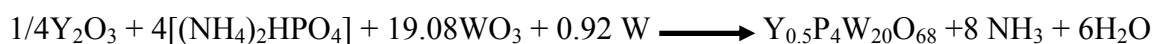
Tableau I : Indexation du spectre de $\text{CdP}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$

H	K	L	DOBS	DCAL	INTENSITE
3	0	0	6.07136	6.06680	7
2	0	-4	4.50443	4.50369	5
3	1	-3	4.34294	4.34406	1
0	0	4	4.20733	4.20675	3
2	0	3	4.13736	4.13983	59
1	1	-4	3.90475	3.90425	26
5	0	-2		3.90359	
1	2	-2	3.65173	3.64762	57
2	2	0		3.65333	
4	0	2	3.49623	3.49550	18
1	1	4	3.43013	3.43138	16
1	2	2		3.43355	
3	2	0	3.33278	3.33195	2
6	0	-1	3.19403	3.19434	16
5	1	1	3.05733	3.05734	1
2	0	5	2.83387	2.83244	100
4	2	1		2.83415	
6	1	0		2.83185	
5	0	-6	2.76758	2.76747	3
4	1	-6	2.73629	2.73664	7
7	0	-4	2.69842	2.69838	13
6	1	1	2.64766	2.64683	16
0	2	5	2.56953	2.57085	4
2	0	-7		2.56823	
4	2	-5		2.56950	
5	0	-7	2.46554	2.46548	7
2	1	-7	2.44261	2.44448	2
3	1	5		2.44247	
6	1	2		2.44072	
8	0	-3		2.44199	
3	2	-6	2.39918	2.39714	17
1	2	-6	2.36350	2.36504	4
3	3	-3		2.36443	
(3	0	-8)	2.26508	*****	7
4	3	1	2.21804	2.21843	4
7	0	-7		2.21714	
5	2	3	2.19811	2.19954	3
5	3	-2		2.19656	
1	3	4	2.17671	2.17785	2
7	2	0		2.17532	
2	2	6	2.08003	2.07886	3
7	0	3		2.08061	
6	1	4	2.04332	2.04391	12
6	3	-1		2.04270	
7	0	-8		2.04282	
2	3	-6	1.99081	1.99173	10
1	1	8	1.94448	1.94416	4
3	1	-9		1.94474	

5	0	6	1.90378	1.90478	2
4	2	6	1.83523	1.83557	20
5	3	4	1.76239	1.76145	7
11	0	-5		1.76160	
2	4	4	1.71568	1.71546	5
3	3	6		1.71553	
9	3	-3		1.68149	
9	3	-5	1.68194	1.65108	3
0	4	6	1.65040	1.62396	6
3	0	9	1.62467	1.62383	3
6	4	1		1.62459	
8	0	5		1.62412	
7	4	-4		1.60286	
9	0	4	1.60289	1.60310	3
2	1	-11		1.57518	
2	4	-7	1.57493	1.57424	9
7	3	-9		1.53460	
10	3	-1	1.53499	1.53560	3
4	5	-2		1.51320	
6	4	3	1.51368	1.51402	16
12	0	0		1.51368	
5	5	0		1.45989	
8	4	1	1.46021	1.46074	11
11	3	-2		1.45961	
12	0	1		1.46018	
2	0	11		*****	
2	5	5	1.42403	1.38907	5
3	3	-11	1.38955	1.38999	4
7	2	-12		1.38902	
8	4	-8		1.38980	
11	2	-10		1.38953	
4	0	-14		1.28334	
10	3	-11	1.28320	1.28313	2
13	3	-7		1.28296	
15	1	-6		1.28272	
6	6	-1		1.22642	
9	5	1	1.22641	1.22684	4
10	3	-12		1.22656	
10	5	-5		1.22687	
15	1	-1		1.22612	
15	2	-7		1.22646	
2	3	12	1.17697	1.17705	3
8	5	4		1.17719	
10	2	-14		1.17702	
11	5	-2		1.17738	
15	0	1		1.17688	
6	3	10	1.15486	1.15467	3
0	1	15	1.10937	1.10931	3
9	6	0		1.10950	

IV- Synthèse du composé $Y_{0.5}P_4W_{20}O_{68}$:

La synthèse du composé a été réalisée par réaction à l'état solide de mélange constitué d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, d'oxyde de tungstène WO_3 et l'oxyde de yttrium Y_2O_3 . Ce mélange sont finement broyé dans un mortier d'agate puis porté pendant deux jours à $500^\circ C$ dans un creuset en platine à l'air pour décomposer le phosphate, en suite on ajoute la quantité nécessaire du tungstène métallique dans des tubes de silice scellé sous vide et porté à une température de $1100^\circ C$ durant 4 jours, selon la réaction suivante :



Cette synthèse a mené à une poudre cristalline de couleur bleu foncé.

L'exposition aux rayons X du composé $Y_{0.5}P_4W_{20}O_{68}$ a donné le spectre suivant

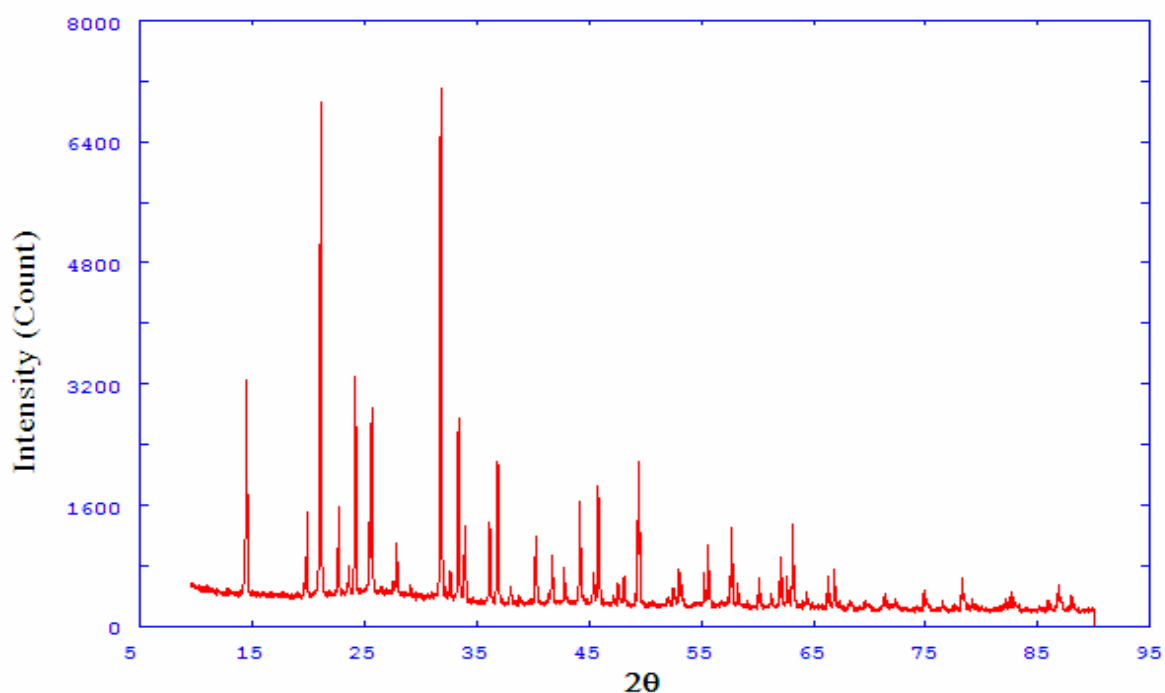


Fig2 : Spectre RX du composé $Y_{0.5}P_4W_{20}O_{68}$

V- Détermination des paramètres de maille :

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme DICVOL 06 qui a montré qu'il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de la maille suivant :

$$a = 11.5707 \text{ \AA} \quad \alpha = 90.000 \text{ DEG}$$

$$b = 14.6281 \text{ \AA} \quad \beta = 107.830 \text{ DEG}$$

$$c = 11.3657 \text{ \AA} \quad \gamma = 90.000 \text{ DEG}$$

$$V = 1831.33 \text{ \AA}^3$$

V-1-Résultat obtenu pour $Y_{0.5}P_4W_{20}O_{68}$

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DC	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	2	0	6.09381	6.08358	0.01024	14.524	14.549	-0.025
1	3	0	4.45516	4.45363	0.00153	19.913	19.920	-0.007
2	1	1	4.20084	4.20400	-0.00316	21.132	21.116	0.016
2	2	-2	3.90848	3.91012	-0.00164	22.733	22.723	0.010
2	2	1	3.76226	3.76315	-0.00089	23.629	23.623	0.006
1	3	-2	3.67058	3.66787	0.00271	24.228	24.246	-0.018
3	0	0		3.66823	0.00235		24.244	-0.016
1	4	0	3.46690	3.46770	-0.00080	25.675	25.669	0.006
2	2	-3	3.19572	3.19655	-0.00083	27.896	27.889	0.007
2	2	2	3.06329	3.06358	-0.00029	29.128	29.125	0.003
2	4	1	2.80803	2.80898	-0.00095	31.843	31.832	0.011
2	1	-4	2.73800	2.73803	-0.00004	32.680	32.680	0.000
3	0	2	2.67951	2.67872	0.00079	33.414	33.424	-0.010
3	1	2	2.63691	2.63488	0.00204	33.970	33.997	-0.027
4	2	-2		2.63692	-0.00001		33.970	0.000
2	4	2	2.47995	2.47946	0.00049	36.192	36.199	-0.007
2	5	1	2.43385	2.43381	0.00005	36.902	36.903	-0.001
0	3	4	2.36416	2.36399	0.00016	38.031	38.034	-0.003
1	5	-3	2.31572	2.31404	0.00169	38.858	38.887	-0.029
4	0	-4		2.31531	0.00041		38.865	-0.007
2	1	-5	2.23735	2.23591	0.00144	40.277	40.304	-0.027
2	6	-1		2.23781	-0.00045		40.268	0.009
4	4	-2		2.23649	0.00086		40.293	-0.016
0	0	5	2.16279	2.16282	-0.00003		41.728	0.001
2	2	-5	22	2.16142	0.00138	41.729	41.757	-0.028
5	2	-3	2.10934	2.10923	0.00010		42.840	-0.002
5	2	0		2.10831	0.00103	42.838	42.860	-0.022

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 233

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.4730E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.7298E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 10.2

2.- F(20) = 11.8(0.0073, 233)

Les résultats donnés par l'indexation de toutes les lignes sont rassemblés dans le **tableau II**

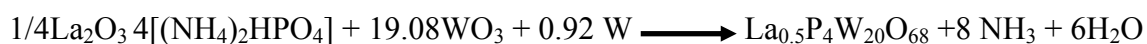
Tableau II : Indexation du spectre de $Y_{0.5}P_4W_{20}O_{68}$

H	K	L	DOBS	DCAL	INTENSITE
1	2	0	6.09381	6.08385	37
1	3	0	4.45516	4.45390	14
2	1	1	4.20084	4.20407	95
2	2	-2	3.90848	3.90952	14
2	2	1	3.76226	3.76325	4
1	3	-2	3.67058	3.66795	40
3	0	0		3.66754	
1	4	0	3.46690	3.46792	34
2	2	-3	3.19572	3.19620	9
2	2	2	3.06329	3.06385	2
2	4	1	2.80803	2.80910	100
2	1	-4	2.73800	2.73782	5
3	0	2	2.67951	2.67880	29
3	1	2	2.63691	2.63496	12
4	2	-2		2.63616	
2	4	2	2.47995	2.47966	14
2	5	1	2.43385	2.43392	24
0	3	4	2.36416	2.36423	3
1	5	-3	2.31572	2.31414	1
4	0	-4		2.31466	
2	1	-5	2.23735	2.23582	10
2	6	-1		2.23782	
4	4	-2		2.23606	
0	0	5	2.16279	2.16305	8
2	2	-5		2.16134	
5	2	-3	2.10934	2.10856	6
5	2	0		2.10791	
1	3	-5	2.04709	2.04819	16
1	7	1	1.99558	1.99554	4
0	3	5	1.97769	1.97718	19
6	0	-2	1.92615	1.92576	1
6	0	-1	1.90807	1.90752	3
6	1	-2		1.90928	
(2	7	1)	1.88886	*****	4
3	1	-6	1.84274	1.84369	22
4	5	2	1.75612	1.75617	1
0	5	5	1.74027	1.73921	2
2	8	-1		1.73926	
6	0	1	1.72470	1.72400	5
(2	6	-5)	1.66040	*****	3
(3	8	-1)	1.65008	*****	9
0	6	5	1.61853	1.61794	1
7	1	-1		1.61881	
6	5	-1	1.59697	1.59783	12
7	2	-3		1.59704	
1	8	3	1.58190	1.58144	3
1	2	-7	1.56281	1.56217	1
7	1	0		1.56364	

0	1	7	1.53749	1.53674	4
7	2	0		1.53751	
0	2	7	1.51263	1.51191	2
2	6	-6	1.49447	1.49512	7
7	4	-3		1.49377	
0	9	3	1.48184	1.48143	3
6	3	-6	1.47156	1.47146	11
3	1	6	1.44545	1.44481	2
6	6	-4		1.44517	
1	9	-4	1.40916	1.40977	5
4	9	-2		1.40883	
6	7	-1		1.40879	
4	9	0	1.39869	1.39927	5
(7	2	2)	1.37354	*****	1
3	4	6	1.34998	1.34944	2
5	0	5		1.35048	
(3	4	-8)	1.32080	*****	3
4	9	2	1.30668	1.30635	2
6	7	-5		1.30673	
5	4	-8	1.26736	1.26747	4
1	8	6	1.24422	1.24429	1
3	2	-9		1.24379	
7	4	-7		1.24411	
1	4	8	1.22097	1.22078	5
3	11	-3		1.22114	
5	9	2		1.22127	
1	12	-1	1.20871	1.20837	2
3	8	-7		1.20888	
7	0	4		1.20845	
9	4	-2		1.20845	
2	7	-8	1.17321	1.17303	2
3	7	-8		1.17290	
4	11	1		1.17303	
7	3	4		1.17297	
9	5	-2		1.17297	
0	3	9	1.16723	1.16708	3
8	4	-7		1.16735	
4	10	3	1.16406	1.16404	1
5	9	-6		1.16371	
7	4	-8		1.16385	
9	2	-7	1.13072	1.13082	2
10	0	-5		1.13101	
10	0	-1		1.13074	
3	6	-9	1.12087	1.12088	6
1	8	-8	1.10908	1.10894	3
1	11	5		1.10894	
8	6	2		1.10934	

VI- Synthèse du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$:

Le composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ sont préparé à partir d'un mélange de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, de WO_3 et d'oxyde de lanthanum La_2O_3 . Le mélange sont finement broyé dans un mortier d'agate puis porté pendant un jour à 600°C dans un creuset à l'air pour décomposer le phosphate, en suite on ajoute la quantité nécessaire de tungstène métallique, puis on chauffe le mélange dans un tube de silice scellé sous vide à 1000°C , selon la réaction suivante :



Cette synthèse a mené à une poudre cristalline de couleur bleu.

L'exposition aux rayons X du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ donné le spectre suivant

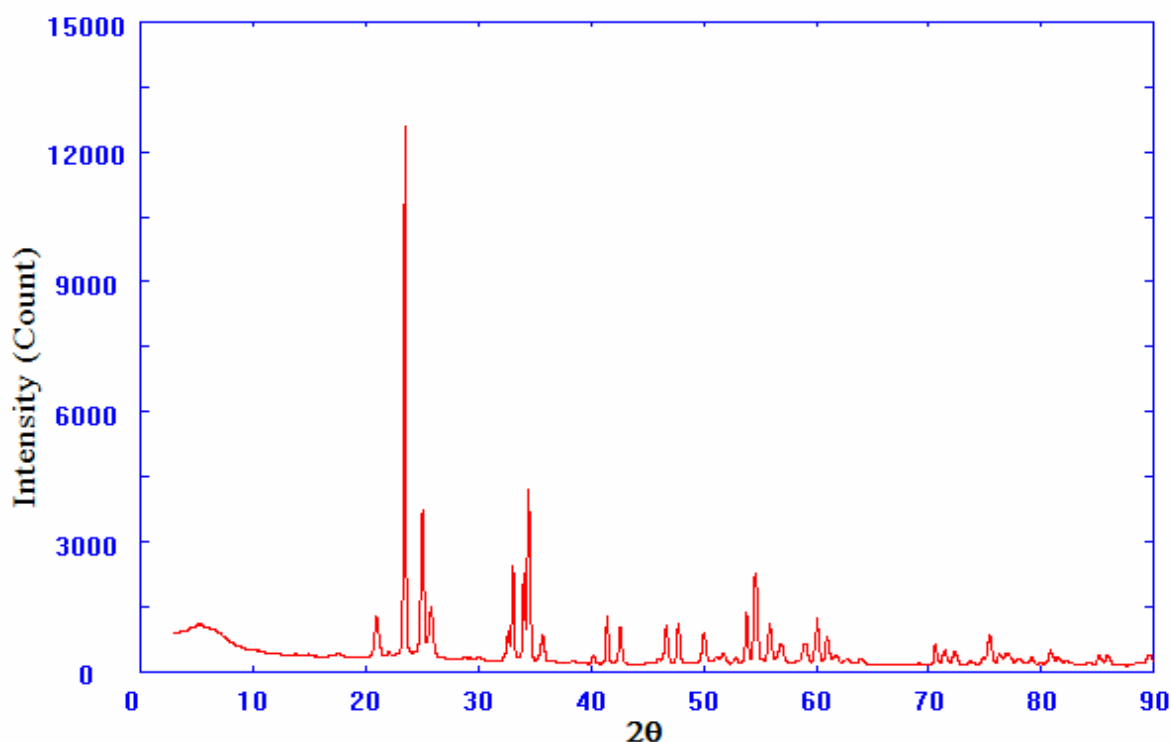


Fig 3 : Spectre RX du composé $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$

VII- Détermination des paramètres de maille :

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme DICVOL 06 qui a montré qu'il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de la maille suivant :

$$a = 10.9275 \text{ 0.0010 } \text{Å} \quad \alpha = 90.000 \text{ 0.000 DEG}$$

$$b = 11.3354 \text{ 0.0027 } \text{Å} \quad \beta = 96.752 \text{ 0.012 DEG}$$

$$c = 10.6631 \text{ 0.0029 } \text{Å} \quad \gamma = 90.000 \text{ 0.000 DEG}$$

$$V = 1311.65 \text{ Å}^3$$

VII-1- Résultat obtenu pour La_{0.5}P₄W₂₀O₆₈

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DC	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	2	4.22774	4.22850	-0.00076	20.996	20.992	0.004
0	3	0	3.78468	3.78183	0.00285	23.487	23.505	-0.018
2	2	-1		3.78507	-0.00039		23.485	0.002
1	2	2	3.55169	3.55211	-0.00042	25.052	25.049	0.003
3	0	-1		3.55616	-0.00447		25.020	0.032
3	1	0	3.45065	3.44881	0.00184	25.798	25.812	-0.014
3	2	-2	2.76550	2.76515	0.00035	32.346	32.350	-0.004
0	4	1	2.74200	2.73924	0.00275	32.631	32.665	-0.034
1	4	0		2.74363	-0.00164		32.611	0.020
2	2	-3		2.74291	-0.00091		32.620	0.011
4	0	-1	2.70715	2.70732	-0.00017	33.063	33.061	0.002
4	1	-1	2.63293	2.63329	-0.00037	34.023	34.018	0.005
2	3	2	2.60170	2.60208	-0.00038	34.444	34.439	0.005
2	4	0	2.51313	2.51333	-0.00019	35.698	35.695	0.003
4	1	-3	2.24066	2.24077	-0.00012	40.215	40.213	0.002
5	0	-1	2.17821	2.17814	0.00007	41.420	41.421	-0.001
0	0	5	2.12043	2.11884	0.00159	42.603	42.636	-0.033
4	2	-3		2.12000	0.00043		42.612	-0.009
3	3	-4	1.94487	1.94485	0.00003	46.665	46.666	-0.001
3	1	-5	1.90337	1.90264	0.00073	47.745	47.764	-0.019
5	1	2		1.90352	-0.00015		47.741	0.004
5	3	1	1.82248	1.82195	0.00053	50.006	50.022	-0.016
0	0	6	1.76531	1.76554	-0.00023	51.743	51.736	0.007
2	5	3		1.76548	-0.00017		51.738	0.005
6	2	-1	1.73191	1.73231	-0.00040	52.817	52.804	0.013
5	2	-4	1.70280	1.70265	0.00015	53.792	53.797	-0.005
1	5	4	1.68134	1.68149	-0.00015	54.535	54.530	0.005
5	2	3		1.68042	0.00092		54.567	-0.032

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 327

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.5403E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.5774E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 10.0

2.- F(20) = 10.6(0.0058, 327)

Les résultats donnés par l'indexation de toutes les lignes sont rassemblés dans le **tableau III**

Tableau II : Indexation du spectre de $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$

H	K	L	DOBS	DCAL	INTENSITE
1	1	2	4.22774	4.22846	14
0	3	0	3.78468	3.78172	100
2	2	-1		3.78515	
1	2	2	3.55169	3.55198	40
3	0	-1		3.55646	
3	1	0	3.45065	3.44918	15
3	2	-2	2.76550	2.76509	1
1	4	0	2.74200	2.74348	7
2	2	-3		2.74263	
4	0	-1	2.70715	2.70750	21
4	1	-1	2.63293	2.63344	18
2	3	2	2.60170	2.60199	43
2	4	0	2.51313	2.51322	8
4	1	-3	2.24066	2.24067	2
5	0	-1	2.17821	2.17826	11
4	2	-3	2.12043	2.11988	10
3	3	-4	1.94487	1.94461	10
3	1	-5	1.90337	1.90235	11
5	1	2		1.90360	
5	3	1	1.82248	1.82198	8
0	0	6	1.76531	1.76522	3
2	5	3		1.76532	
6	2	-1	1.73191	1.73236	2
5	2	-4	1.70280	1.70252	13
1	5	4	1.68134	1.68128	34
5	2	3		1.68042	
3	5	3	1.64480	1.64517	11
0	7	0	1.61893	1.61972	6
2	6	-3		1.61804	
4	3	4		1.61982	
4	1	5	1.56718	1.56687	4
6	1	-4		1.56776	
(7	0	-1)	1.56223	*****	3
1	7	-2	1.54097	1.54074	2
0	6	4	1.53862	1.53807	11
6	0	3		1.53843	
7	0	-2		1.53783	
4	6	1	1.51920	1.51982	8
(2	7	-2)	1.50135	*****	3
(0	4	7)	1.33380	*****	6
2	0	-8	1.32210	1.32229	6
4	7	-3	1.32155	1.32134	5
4	3	-7	1.30667	1.30686	4
5	1	-7		1.30706	
6	6	0		1.30673	
4	7	3	1.26860	1.26812	2
6	2	5		1.26905	

6	4	4		1.26819	
0	9	0	1.26012	1.25963	11
4	0	7		1.25989	
2	3	-8	1.24794	1.24806	3
1	9	1	1.24020	1.24062	3
3	7	-5		1.24042	
1	5	7	1.23645	1.23628	2
6	7	-1	1.20952	1.20959	2
2	3	8	1.18866	1.18893	4
2	9	2		1.18839	
6	1	6		1.18847	
6	7	1		1.18844	
0	6	7	1.18090	1.18089	2
9	2	-2		1.18056	
6	3	6	1.13951	1.13941	3
1	2	9	1.13170	1.13199	3
4	7	5		1.13158	
6	4	-7		1.13141	
6	7	-4		1.13192	
7	3	5		1.13194	
7	4	5	1.09448	1.09438	5
7	7	-3		1.09464	

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] F. Berrah, A. Leclaire, A. Guesdon *J.Solid State Chem* 141, 155-159 (1998).
- [2] D. Mezaoui. Thèse de doctorat, U.S.T.H.B, Algérie (1999).
- [3] P.Roussel, Ph.Labbé, *J.Solid State Chem* 122, 281-290 (1996).
- [4] P.Roussel, G.Mather, Ph.Labbé, *Acta Cryst. B*54, 365-375 (1989).
- [5] A. Benmoussa, D. Groult, Ph.Labbé, *Acta Cryst. C*40, 573-576 (1984).
- [6] M.Dusek, J.Ludecke, *J.Mater Chem* 12, 1408-1414 (2002).
- [7] A.Boultif & D. Louer, *J. Appl.Cryst.* 37, 724-731 (2004).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ce travail, nous avons entrepris la redétermination structurale du composé $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, qui a fait l'objet d'une étude en 1968 par Craig et Coll. En effet les résultats cristallographiques présentés par ces auteurs montrent une imprécision au niveau du modèle structural proposé, avec un facteur de reliabilité égal à 12%, et des distances W-O et des facteurs d'agitation thermiques élevés. Les résultats auxquels nous sommes arrivés corrigent ces imprécisions comme le montrent les résultats obtenus et qui sont confirmés par le calcul des valences électrostatiques.

La structure de ce composé présente des tunnels capables d'accueillir des cations de petite taille tel que le lithium, et il serait intéressant dans un travail futur d'insérer ce type de cations ce qui pourrait conduire à des propriétés ioniques intéressantes. De même que le dopage de ce composé par des ions de terres rares tels que l'yttrium ou l'ytterbium pourrait entraîner s'il se confirme des propriétés de luminescence.

Dans ce mémoire, nous avons aussi synthétisés les composés $\text{CdP}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$, $\text{Y}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ et $\text{La}_{0.5}\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$. Nous avons caractérisés ces trois composés par diffraction des rayons X, en déterminant les paramètres de maille et en indexant les spectres de poudres. Il serait intéressant de compléter ces résultats par une détermination structurale de ces composés et voir s'il appartiennent à la famille des bronzes phosphates de tungstène de formulation $\text{Ax}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ ($A=\text{Na},\text{K},\dots$, et $m=10$). Ces bronzes possèdent des propriétés de conduction électrique semi métallique anisotropes, et des propriétés d'ondes de densité de charge comme cela a été démontré par des travaux récents.