

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2006

Faculté des sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat d'état

Option : Chimie des Matériaux Inorganique

Par : M^{me} Bouchelaghem Wahiba

*Synthèse et Etude Structurale du monophosphate de
molybdène $PbMo_3P_2O_{14}$
Et du diphosphate $Cd_2P_2O_7$*

Directeur de thèse : Mr A.Benmoussa Professeur

U.B.M., Annaba

Devant le jury :

Président Mr M.Mayoufi
Examineurs : Mr H. Satha
Mr A.Meddour
Mr M.R.Benloucif

Professeur
Professeur
Professeur
MC

U.B.M., Annaba
Université de Guelma
Université de Guelma
U.B.M., Annaba

Résumé

Les éléments de transition tels que le molybdène, le tungstène, le titane, le vanadium ou le niobium sont spécialement indiqués ; ces éléments étant connus pour leur capacité à former des bronzes oxygénés.

Ce type de matériau a été largement étudié durant ces dernières décennies, il a donné naissance à un grand nombre de composés tels que les bronzes phosphates de tungstène, mais aussi en grand nombre de phosphates de molybdène.

Une nouvelle famille de phosphates de molybdène où le molybdène présente la valence mixte Mo (V) – Mo (VI) a été récemment synthétisée, il s'agit des composés $AMo_3P_2O_{14}$ où A peut être un alcalin ou alcalino-terreux ou un cation divalent.

A côté de ces phosphates des métaux de transition, il existe une autre famille de composés au phosphore qui a été largement étudiée, il s'agit des diphosphates caractérisés par des propriétés de conduction ionique et de luminescence est constitués de groupements diphosphates P_2O_7 .

Notre travail comporte quatre chapitres essentiels, dans le premier on a essayé de réunir le maximum d'information sur les rayons X, les méthodes de détermination des structures ainsi que les paramètres de la maille.

Dans le second nous nous sommes intéressés au mono phosphate de molybdène $PbMo_3P_2O_{14}$ et au comportement de ce composé vis-à-vis de la substitution de K, Sr etc par le plomb divalent. Pour ce qui est des diphosphates nous avons entrepris l'étude systématique du système $ATiP_2O_7$ où A est un cation alcalino-terreux ($A=Ca, Sr$) ou un cation divalent tels que Pb ou Cd. Lors de la synthèse du composé $Cd_{0.5} TiP_2O_7$ nous avons obtenu des cristaux de $Cd_2P_2O_7$. Ce composé dont l'étude structurale faite dans les années soixante par Calvo et al présente des imprécisions au niveau du modèle structural proposé, il nous a paru intéressant de revisiter la structure de ce composé.

En fin nous présentons dans le quatrième chapitre les paramètres de maille de quelques diphosphates au titane, ainsi que des composés appartenant aux systèmes ternaires : $TiO_2-P_2O_5-Ti$; $TiO_2-P_2O_5-V_2O_5$ et $V_2O_5-P_2O_5-V$, dont l'étude structurale complète reste à effectuer.

Mots clés : Elément de transition, Bronze phosphate, diphosphate, rayons X.

Dédicaces

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

*Au terme de ce travail réalisé au laboratoire de Cristallographie de l'université Badji Mokhtar de Annaba dirigé par **Monsieur le Professeur A.Benmoussa**, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la grande disponibilité qu'il a manifesté afin de répondre à toutes mes questions, sa rigueur scientifique et sa perspicacité que j'apprécie énormément m'ont permis d'acquérir l'essentiel pour mener une recherche scientifique. Mon vocabulaire est trop limité pour lui exprimer mes remerciements et mes respects.*

*Cette étude a été en outre réalisée en partie en collaboration avec le laboratoire CISMAT de l'université de Caen sous la direction de **Monsieur A.Leclaire** que je remercie infiniment, et aussi dans le laboratoire de Cristallographie EPFL(Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne)je suis très reconnaissante à **Monsieur Chapuis** pour l'accueil dans son laboratoire,mes plus vifs remerciements à **Monsieur Kurt J schenk** pour ses efforts bénéfiques.*

***Monsieur,Mayoufi Moussa** Professeur à l'université de Annaba est prié de croire en ma reconnaissance infinie d'avoir aimablement accepté de présider ce jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à **Monsieur Meddour Athmane** Professeur à l'université de Guelma qui a acquiescé de prendre part à ce jury je suis honorée et fortement comblée. Qu'il en soit vivement remercié et qu'il veuille croire en toute ma considération et tout mon respect.*

***Monsieur Satha Hamid** Professeur à l'université de Guelma me fait la joie et l'honneur de porter un jugement critique à ce travail, et gratifier de sa présence, l'exposé de cette thèse. Je l'en remercie vivement.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers **Monsieur Med.R.Benloucif** Maître de conférence à l'université de Annaba qui m'a toujours aidé et a bien voulu m'honorer de sa présence.*

SOMMAIRE

Introduction Générale	7
Chapitre I	
Diffraction des rayons X	
I- Structure et propriétés de la matière	13
I-1. Définition	13
I-2. L'état de la matière	13
I-2-1. L'état liquide	13
I-2-2. L'état gazeux	13
I-2-3. L'état solide	13
II- Etude des cristaux	14
II-1. Définition d'un cristal	14
II-2. Réseau cristallin	15
III- Interaction des rayons X avec la matière	16
III.1- Interaction élastique	16
III.2- Interaction inélastique	16
III.2.1- Excitation des niveaux atomiques profonds	16
III.2.2- Effet Compton	16
IV- Détermination des structures par diffraction des rayons X	17
IV.1- Principe de la détermination des structures	17
IV.2- Chambre Debye Scherrer (méthode pratique)	19
V- Détermination de d_{hkl} pour chaque système	21
Détermination de phases et de structures cristallines	
I.1- Principes de l'identification des phases	25
I.2- Algorithmes manuels d'identification des phases	25
I.3- Algorithmes informatiques d'identification des phases	27
Analyse quantitative	28
I.3.1- Méthode des surfaces de pic	28
I.3.2- Méthode de Rietveld	30
II- Détermination de structures cristallographiques	31
II.1- Méthodes de détermination de structures	33
1- Densité électronique et Facteur de structure	34
2- La transformée de Fourier	36
3- Méthode d'étude de la densité électronique	37
III- Affinement et description de la structure	38
Bibliographie	39
Chapitre II	
Synthèse et caractérisation du composé $PbMo_3P_2O_{14}$	
Introduction	42
II.1- Synthèse du composé	43
II.2- Détermination structurale	44
II.3- Description de la structure et discussion	50
Bibliographie	57

Chapitre III
Synthèse et détermination structurale du composé $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Introduction	59
III.1- Synthèse du composé	59
III.2- Détermination structurale	60
III.3- Description de la structure et discussion	65
Bibliographie	70

Chapitre IV **72**

I- Insertion dans la structure TiP_2O_7	73
II- Synthèse de composés appartenant au système : $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}$	91
III- synthèse de composés appartenants au système ternaire $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$	95
VI- synthèse de composés appartenants au système ternaire $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}$	103

Conclusion générale **110**

Liste des tableaux	112
Liste des figures	115

Publication	118
--------------------	------------

Introduction générale

L'élaboration d'oxydes caractérisés par une charpente mixte construite à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres $M'O_4$ est très intéressante à cause des possibilités d'obtenir des matériaux qui peuvent présenter des propriétés physiques originales.

L'association de couches ou de rangées isolantes de tétraèdres $M'O_4$ avec des couches ou des rangées métalliques d'octaèdres MO_6 peut donner naissance à des matériaux pouvant présenter des propriétés métalliques ou semi - métalliques anisotropes.

L'élaboration de ce type de matériaux, communément appelés bronzes, nécessite que M présente une valence mixte afin de permettre la délocalisation des électrons sur les couches ou les rangées métal – oxygène.

A cet effet, les éléments de transition tels que le molybdène, le tungstène, le titane, le vanadium ou le niobium sont spécialement indiqués ; ces éléments étant connus pour leur capacité à former des bronzes oxygénés [1]. Cependant, il faut signaler que la présence de cation M présentant une valence mixte n'entraîne pas forcément une délocalisation des électrons ; une localisation électronique apparaît quand les octaèdres MO_6 sont noyés dans une matrice isolante c'est-à-dire quand chaque octaèdre MO_6 est entouré uniquement à des tétraèdres $M'O_4$.

Ce type de matériau a été largement étudié durant ces dernières décennies, il a donné naissance à un grand nombre de composés tels que les bronzes phosphates de tungstène [2], mais aussi un grand nombre de phosphates de molybdène ayant une valence mixte Mo (III) – Mo (IV). Les premiers composés mixtes synthétisés au molybdène furent les silicophosphates $AMo_3P_6Si_2O_{25}$ (A=Rb, Tl, Cs, K) [3-5].

A la suite de ces composés, des études montrent la grande stabilité du Mo(III) dans ces phosphates [6-10] ; ainsi on peut citer les composés $NaxMoP_2O_7$ [11] ($0.25 \leq x \leq 0.50$), $Cs_3Mo_6P_{10}O_{38}$ [12], $AMo_2P_3O_{12}$ [13] où le molybdène possède la valence + 4 , $Cs_4Mo_8P_{12}O_{52}$ [14] qui contient uniquement Mo(V).

Une nouvelle famille de phosphates de molybdène où le molybdène présente la valence mixte Mo(V) – Mo (VI) a été récemment synthétisée, il s'agit des composés $AMo_3P_2O_{14}$ [15-16] où A peut être un alcalin ou alcalino-terreux ou un cation divalent. Contrairement aux bronzes phosphates de tungstène où la valence mixte W(V)- W(VI) entraîne une délocalisation électronique sur l'ensemble des octaèdres WO_6 , dans cette série de composés au molybdène on observe une localisation des Mo(V) sur des sites octaédriques tandis que le Mo(VI) est localisé sur un site bipyramidal.

A coté de ces phosphates des métaux de transition, il existe une autre famille de composés au phosphore qu'a été largement étudiée, il s'agit des diphosphates caractérisés par

des propriétés de conduction ionique et de luminescence et constitués de groupements pyrophosphates P_2O_7 tels que $Li_{2-2x}Co_xBaP_2O_7$ [17].

Dans ce Travail nous nous sommes intéressés au mono phosphate de molybdène $PbMo_3P_2O_{14}$ et au comportement de ce composé vis-à-vis de la substitution de K , Sr etc par le plomb divalent. Pour ce qui est des diphosphates nous avons entrepris l'étude systématique du système $ATiP_2O_7$ où A est un cation alcalino-terreux ($A=Ca, Sr$) ou un cation divalent tels que Pb ou Cd. En effet plusieurs diphosphates au titane ont été synthétisés tels que $NaTiP_2O_7$ [18] ou $BaTi_2(P_2O_7)_2$ [19]. Lors de la synthèse du composé $Cd_{0.5}TiP_2O_7$ nous avons obtenu des cristaux qui après analyse s'avéreront être $Cd_2P_2O_7$. Ce composé dont l'étude structurale faite dans les années soixante par Calvo et al [20] présente des imprécisions au niveau du modèle structural proposé, il nous a paru intéressant de revisiter la structure de ce composé.

En fin nous présentons au quatrième chapitre, les paramètres de maille de quelques diphosphates au titane dont l'étude structurale complète reste à effectuer.

Bibliographies :

- [1] B.Raveau, Proc.Indian natn.sci.Acad.1986, 52A.P.67.
- [2] M.M.Borel, M.Goreaud, A.Grandin,Ph.Labbe, A.Leclaire and B.Raveau.Eur.J.Solid state Inorg.Chem.t28,1991,p.93-129.
- [3] A.Leclaire,J.C.Monier and B.Raveau, Acta Cryst.,1984,B40 ,p.180.
- [4] A.Leclaire, J.C. Monier and B.Raveau, Acta Cryst.,1985 ,C41,p.1719.
- [5] A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau, Mat.Res.Bull.,1985,12,p.537.
- [6] A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau,J.of Solid State Chem.,1988,76,p.131.
- [7]] A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau,J.of Solid State Chem.,1988,78,p.220.
- [8] J.J.Chen, C.C.Wang and K.H.Lii, Acta Cryst.1989, C45, p.673.
- [9] D.Riou, A.Leclaire, A.Grandin and B.Raveau, Acta Cryst.,1989, C45,p.989.
- [10] K.H.Lii andR.C.Haushalter, Acta Cryst.,1987,C43,p.2036.
- [11] A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau, Z.Für Krist.,1988,184 p.247.
- [12] K.H.Lii and C.C.Wang, J.of Solid State Chem.,1988,77 p.117.
- [13] A.Leclaire and B.Raveau, Acta Cryst, 1988,C44 ?p.226.
- [14] K.H.Lii andR.C.Haushalter, J.of Solid State Chem.1987,69,p.320.
- [15] A.GUESDON, M.M.BOREL , A.GRANDIN, A.LECLAIRE , B.RAVEAU, J.Solid. State Chem.109,145-151(1994).
- [16] M.M.BOREL, A.GUESDON, A.LECLAIRE, A.GRANDIN and B.RAVEAU, Z.Anorg. allg. Chem. 620, 569-573 (1994).
- [17] D.KOUACHEVA, V.NIKOLOV, K.PETROV, R.M.ROJAS, P.HERRERO and J.M.ROJO, J.Mater.Chem.11,444-448(2001).
- [18] A.LECLAIRE, A.BENMOUSSA, M.M.BOREL, A.GRANDIN and B.RAVEAU, J.Solid. State Chem.77,299(1988).
- [19] SITUMIN WANG and SHIOU- JYH HWU: J.Solid. State Chem.90,31-41(1991).
- [20] CALVO.C and AU.P.K.L, CAN. J.Chem.47, 3409-3416(1969).

Chapitre I

Partie théorique

Diffraction des rayons X

I- Structure et propriétés de la matière:

I-1. Définition :

La matière est définie comme un corps qui possède une masse et occupe de l'espace, elle est caractérisée par des propriétés physiques tels que : couleur, odeur, etc. et des propriétés chimiques représentées dans les transformations de la matière.

I-2. L'état de la matière :

La matière se trouve dans la nature sous forme de liquide, gaz, et solide.

I-2-1. L'état liquide :

Dans ce cas, les molécules sont moins rapprochées que dans le cas solide.

Les liquides n'ont pas une forme propre bien déterminée, ils occupent le volume du récipient là où ils se trouvent.

Exemple : l'eau, essence, alcool, ...etc.

I-2-2. L'état gazeux :

Les molécules sont séparées en général par rapport à leurs dimensions, les gaz sont compressibles.

I-2-3.L'état solide :

Dans l'état solide, les molécules sont très rapprochées, les solides sont incompressibles.

Exemple : le fer « Fe », le cuivre « Cu », ...etc.

La grande majorité des solides existe à l'état cristallisé. Un solide cristallisé est composé d'un agrégat de cristaux serrés les uns contre les autres, ceux-ci sont de taille variable, ils peuvent être de grande dimension comme certains gros blocs de quartz ; ils peuvent aussi être microscopiques comme dans certains minéraux et métaux, et même ils peuvent ne pas être visibles avec les microscopes les plus puissants comme dans les métaux écrouis.

Ce sont les rayons X, seuls, dans ce cas qui ont révélé leur présence.

C'est ainsi que les rayons X ont considérablement étendu le domaine de la cristallographie [1].

II- Etude des cristaux :

Dans la science des cristaux on étudie la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée.

Les cristaux sont caractérisés par leur forme géométrique et par la variation de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques suivant la direction considérée.

L'étude des solides cristallisés se réalise à l'aide des rayons X. lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit en particulier le phénomène de diffraction.

La diffraction des rayons X permet de déduire deux types d'information :

*La nature du corps étudié.

*Sa structure [2].

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

L'analyse qualitative est rapide, et non destructive.

L'analyse structurale peut se limiter à la détermination de la géométrie cristalline. Mais elle peut aller beaucoup plus loin, jusqu'à la description de la molécule elle-même, par la mise en évidence des positions atomiques dans l'espace.

Ces possibilités remarquables sont corollaires des deux faits suivants :

- structure périodique du cristal,
- nature électromagnétique des rayons X, lesquels sont à l'origine du phénomène de diffraction.

Pour interpréter la diffraction, il faut connaître les propriétés des cristaux, celle des rayons X, et la liaison entre le phénomène et le milieu qui l'engendre. Aussi envisageons-nous d'étudier successivement :

- a- La géométrie cristalline : les caractéristiques des cristaux et leur classification, leur symétrie à l'échelle macroscopique.
- b- Les rayons X et leurs interactions avec les cristaux et plus particulièrement, la diffraction, ses conditions, son intensité.
- c- Les méthodes de détermination de la géométrie cristalline.

II-1. Définition d'un cristal :

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Un milieu cristallin parfait est déterminé par son réseau (réseau direct ou objet) et par sa structure.

II-2. Réseau cristallin :

Le réseau cristallin définit la périodicité tridimensionnelle.

Un nœud N du réseau est repéré dans le système d'axes cristallographiques d'origine O par un vecteur \vec{r}_N (uvw) tel que :

$$O\vec{N} = r\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \dots\dots\dots (1).$$

Où: \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau, déterminant la maille de base ; uvw les coordonnées des noeuds, entiers pouvant prendre des valeurs de $-\infty$ à $+\infty$.

Dans le cas le plus général, le système d'axes xyz est quelconque ($a \neq b \neq c$ et angles $\neq 90^\circ$).

Le volume V_0 d'une maille de base est :

$$V_0 = \vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c} = \vec{a} (\vec{b} \wedge \vec{c}) \dots\dots\dots (2)$$

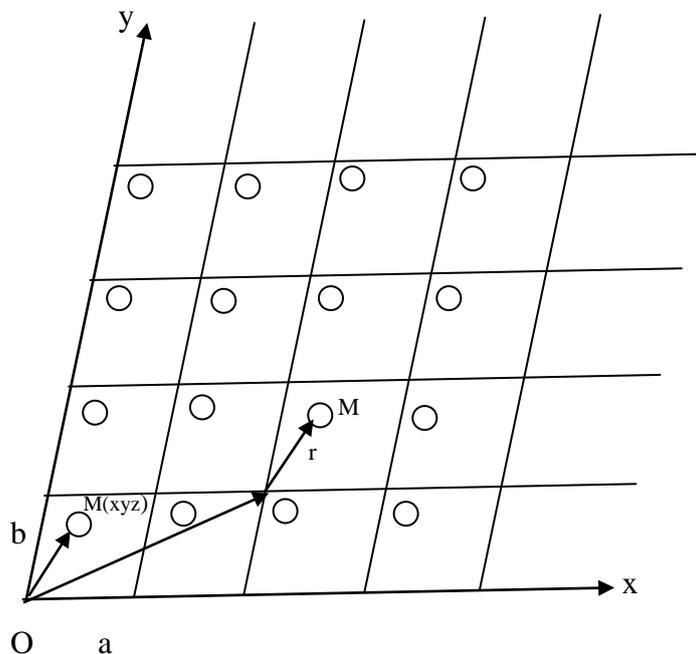


Figure 1 : Réseau cristallin.

III- Interaction des rayons X avec la matière :

III.1- Interaction élastique :

L'interaction élastique a lieu, en première approximation, avec le nuage électronique de l'atome dans son ensemble ; elle conserve l'énergie, donc la longueur d'onde. La diffusion cohérente qui en résulte a des applications très importantes pour l'analyse structurale des matériaux.

III.2- Interaction inélastique :

L'interaction inélastique a lieu avec des électrons individuels du nuage électronique d'un atome.

On peut distinguer deux mécanismes d'interaction, l'excitation des niveaux atomiques et l'effet Compton.

III.2.1- Excitation des niveaux atomiques profonds :

Le photon cède toute son énergie $E_0 = h \nu_0$ à un électron orbital, en une seule interaction ($\Delta E = E_0$), l'électron étant élevé à un niveau d'énergie supérieur, par transition vers un état vacant ou expulsé de l'atome (ionisation) ; le niveau est ainsi excité [3].

Ce sont essentiellement les couches profondes de l'atome qui sont excitées par les photons X couramment utilisés. L'énergie incidente se retrouve sous deux formes :

- Energie potentielle de l'atome excité.
- Energie cinétique de l'électron éjecté, appelé photoélectron.

III.2.2- Effet Compton :

Le photon ne perd qu'une faible partie de son énergie dans un choc avec un électron ; l'énergie incidente se retrouve sous deux formes :

- Energie cinétique communiquée à l'électron (électron de recul).
- Rayonnement X diffusé d'énergie inférieure ($\lambda < \lambda_0$) incohérent, ce mécanisme d'interaction est appelé effet Compton [4].

En appliquant les lois classiques du choc élastique (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement figure (2)), on trouve la variation de longueur d'onde comme suit :

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mC} (1 - \cos 2\theta) = 0.0243 (1 - \cos 2\theta) \dots \dots \dots (3)$$

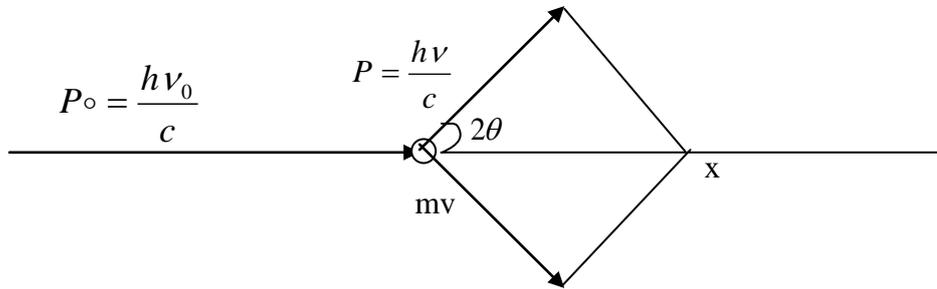


Figure 2: Effet Compton, conservation de la quantité de mouvement

P, P_0 : quantités de mouvements

Donc $\Delta \lambda$ augmente de façon continue avec l'angle de diffusion 2θ jusqu'à 0.048 \AA pour $2\theta = \pi$.

La section efficace de diffusion Compton augmente avec l'énergie des photons.

La diffusion Compton se manifeste par un élargissement des pics de diffraction du côté des grands angles ou par un dédoublement de ces pics pour les grands angles.

Elle apparaît souvent en spectrométrie de fluorescence X où la raie caractéristique de l'élément de l'anticathode peut subir une diffusion inélastique par les atomes de l'échantillon.

IV- Détermination des structures par diffraction des rayons X :

IV.1-Principe de la détermination des structures :

Si la position des taches de la figure de diffraction d'un cristal dépend uniquement des paramètres de la maille, l'amplitude de rayonnement diffracté est fonction de la position des atomes dans cette maille pour une structure connue, il est aisé de déterminer a priori la figure de diffraction.

Par contre la résolution du problème inverse est beaucoup plus délicate : seule l'intensité qui est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée des taches de diffraction est accessible à l'expérience.

Il faut trouver des artifices pour reconstituer à partir des données expérimentales, la phase de l'ordre diffracté. C'est un problème délicat dans la résolution, il est maintenant facilité par la puissance du calcul numérique. Avant d'effectuer la détermination de la structure, la cristallographie doit procéder d'un certain nombre d'étude préliminaire :

Tout d'abord la détermination des paramètres de la maille, groupe ponctuel et groupe d'espace [5].

Les méthodes utilisées pour la détermination de la structure sont :

- 1- Méthode de Laue (diagramme de Laue)
- 2- Méthode du cristal tournant
- 3- Méthode des poudres

Pour avoir la diffraction des rayons X, la condition : $2d \sin \theta = n \lambda$ (4)

doit être vérifiée sachant que d : distance inter réticulaire

λ : Longueur d'onde

θ : Angle de diffraction

IV.1.1-La méthode de Laue :

La chambre de Laue est constituée d'un collimateur d'où sort une mince pinceau de rayons X, d'un goniomètre servant à maintenir le cristal dans une position d'orientation définie et d'un film qui sert à recevoir les rayons transmis ou les rayons réfléchis en retour.

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un monocristal et que le fond soit continu, aussi qu'un rayonnement polychromatique.

IV.1.2- La méthode du cristal tournant :

Le cristal tourne autour d'un axe perpendiculaire au rayonnement. Les rayons diffractés prennent naissance lorsque l'angle d'incidence d'un plan donné par rapport au rayonnement monochromatique incident vérifie la relation de Bragg.

Les plans parallèles à l'axe vertical réfléchissent horizontalement le rayonnement incident.

IV.1.3- La méthode des poudres :

Elle utilise un rayonnement monochromatique tombant sur un échantillon finement divisé ou polycristallin.

Les rayons diffractés quittent l'échantillon suivant des génératrices de cône dont l'axe est le rayonnement incident et dont le demi angle au sommet est 2θ ; (θ : étant l'angle de Bragg)

Un des principaux intérêts de la méthode c'est qu'elle permet l'identification des phases.

Cette opération peut se réaliser en comparant les clichés de la substance inconnue aux clichés que donnent des étalons [6].

IV.2- Chambre Debye Scherrer (méthode pratique) :

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible.

On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg.

Selon les appareils, on enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique avec une chambre cylindrique ou on obtiendra un diffractomètre par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X (Geiger Muller) qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Avec une chambre circulaire de Debye Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire.

Sur le diffractomètre, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

a) Montage :

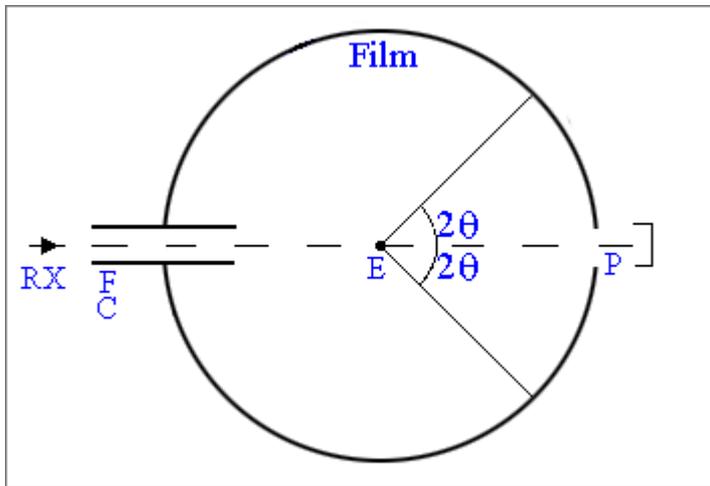


Fig.3- Principe de la chambre de Debye Scherrer

F, C = fente, collimateur du rayonnement X

E = place de l'échantillon

P = puits d'absorption des rayons X

b) 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.

C) Mesure sur le diagramme :

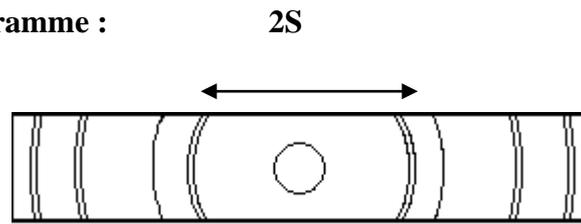


Figure 4 : Interprétation d'un diagramme Debye - Scherrer.

Soit $2S$ la distance entre deux anneaux symétriques, mesurés dans le plan équatorial du diagramme obtenu à l'aide d'une chambre DS de rayon r .

La figure montre que $2S=4r\theta$, on peut ainsi calculer l'angle de réflexion θ correspondant à chaque couple de raies du diagramme, donc la valeur $d_m \geq \lambda/2$.

La construction des chambres a été standardisée, leur circonférence $2\pi r$ (longueur du film) étant soit 180mm, soit 360mm.

V- Détermination de $d(hkl)$ pour chaque système :

$$d(hkl) = 1 / \sqrt{d^*(hkl)^2}$$

$$d^*(hkl) = \sqrt{d^*(hkl)^2}$$

$$d^*(hkl) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$\begin{aligned} d^*(hkl) \cdot d^*(hkl) &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \end{aligned}$$

On peut définir des formes quadratiques correspondant au sept systèmes cristallins.

Forme quadratique :

On appelle forme quadratique l'expression :

$$Q(hkl) = n^2 / d^2(hkl) = d^*(hkl)^2 = 4 \sin^2 \theta / \lambda^2$$

Elle représente les longueurs des vecteurs du réseau réciproque par leurs carrés.

En fonction des paramètres réciproques $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$, elle s'écrit:

Dans le cas le plus général (système triclinique) :

$$Q(hkl) = (ha^* + kb^* + lc^*)^2 \\ = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*$$

Dans le système cubique:

$$a=b=c ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$Q(hkl) = a^{*2}(h^2 + k^2 + l^2) = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

Donc un seul paramètre à déterminer: a^* (ou a)

Système à axe principal :

Système Hexagonal :

$$a=b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

$$Q(hkl) = a^{*2}(h^2 + k^2) + l^2 c^{*2} = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$$

Système trigonal:

Ce système se ramène au système hexagonal par changement de système de référence pour certaines, deux paramètres à déterminer : a^* et c^* (ou a et c).

Système sans axe de symétrie d'ordre supérieur à deux :

Système orthorhombique :

$$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$Q(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Trois paramètres à déterminer: a^*, b^*, c^* ou (a, b, c) .

Système monoclinique :

$$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

$$Q(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* c^* \cos \beta^*$$

Système triclinique:

$$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

$$Q(hkl) = (ha^* + kb^* + lc^*)^2$$

$$= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos \gamma^* + 2hla^*c^*\cos \beta^* + 2klb^*c^*\cos \alpha^*$$

Equation générale, donc six paramètres à déterminer: $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$. [6]

Détermination de phases

Et de structures cristallines

I.1- Principes de l'identification des phases :

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fût développée au début du XX^e siècle de manière indépendante par Albert Hull [7,8] en 1919 d'une part, et par Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part [9].

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif poly phasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue (structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X). Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance interréticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée. On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de La base de données. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé (par exemple pour la silice, distinguer le quartz de la cristobalite). Cependant, elle ne peut pas généralement permettre d'identifier des composés amorphes. Cette technique est donc complémentaire de l'analyse élémentaire.

I.2-Algorithmes manuels d'identification des phases :

Dans certains domaines, on veut simplement savoir si l'on n'a que là ou les phases prévues et pas d'autres (notamment, problème des énantiomères) dans le suivi de la production pharmaceutique.

Dans ce contexte, il suffit d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée).

Dans le cas d'un produit réellement inconnu et dont on cherche à identifier toutes les phases, on est confronté principalement à trois problèmes :

- l'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale : la position en 2θ pics d'une phase peuvent être décalés (problème d'alignement du diffractomètre, problème de hauteur de la surface de l'échantillon, problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison de contraintes ou de solution solide (produit non pur), les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées (orientation préférentielle, nombre de cristallites insuffisants pour avoir une bonne statistique, superposition de pics) ;
- le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions ;
- il faut comparer le diffractogramme avec plusieurs centaines de milliers de fiches de référence.

I.2.1-Méthode d'Hanawalt

Le premier algorithme fut inventé par Hanawalt en 1936 [10, p 379] [311, p 335] [12]. À l'époque, les fiches de référence étaient sous forme papier. Hanawalt regroupa les fiches dont le pic principal (dit « pic à 100 % ») était au même endroit (ou plus précisément dans une même zone θ restreinte) , les catégories ainsi créées étant classées par ordre croissant de position 2θ ; puis, dans une catégorie de fiches, il regroupa les fiches dont le second pic le plus intense étaient au même endroit, classant de même les sous-catégories, et dans une sous-catégorie, il classa les fiches par ordre de position du troisième pic le plus intense. Pour dépouiller un diffractogramme, il procédait donc ainsi :

- on déterminait les trois pics les plus intenses, et on recherchait dans la liste d'Hanawalt là où les fiches pouvant leur correspondre ;
- le premier produit étant identifié, on éliminait les trois pics considérés et on recommençait.

Cette méthode porte aussi le nom de « méthode ASTM » [7, p 209].

Cependant, il fallait aussi prendre en compte les possibles superpositions de pics, donc la possibilité qu'un pic appartenant à une phase déjà identifiée appartienne également à une autre phase. De fait, l'identification devenait extrêmement complexe au-delà d'un mélange de trois phases, était peu performante pour détecter les phases présentes en faible quantité, c'est-à-dire générant des pics de faible hauteur.

I.2.2- Méthode Fink

La méthode Fink [11, p 341] fut développée par W. Bigelow et J. V. Smith de l'ASTM au début des années 1960, qui lui donnera le nom de William Fink, un référent du JCPDS. L'idée est de considérer les quatre pics les plus intenses d'une fiche, d'appliquer toutes les permutations possibles, puis de classer toutes ces solutions par ordre de d croissant. Lors d'une recherche, l'opérateur prend la première valeur de d rencontrée sur le diffractogramme, puis cherche dans l'index les fiches auxquelles ce pic pourrait appartenir. Les autres pics de chaque fiche sont ensuite confrontés au diffractogramme.

I.3- Algorithmes informatiques d'identification des phases

L'informatique a permis d'automatiser les procédures manuelles, notamment avec des algorithmes de recherche automatique de pics et des comparaisons avec les fiches sous formes électroniques. Elle a aussi permis d'améliorer l'algorithme, en multipliant les comparaisons possibles au lieu de se contenter des trois pics les plus intenses. Elle a aussi permis de croiser les informations sur les pics avec des informations sur la composition chimique (recherche dite « booléenne » car elle utilise des opérations logiques du type « et », « non » et « ou »).

Les premiers programmes sont apparus au milieu des années 1960, avec des limitations inhérentes à la qualité des diffractogrammes et aux capacités de calcul des ordinateurs : les programmes devaient considérer des possibilités d'erreur importantes sur les valeurs de d et de I .

M. C. Nichols [11, p 347] [13] adapte ainsi l'algorithme d'Hanawalt en 1966. G. G Johnson Jr. et V. Vand adoptent quant à eux une approche résolument nouvelle en 1965 [11, p 347] [14] : ils comparent de manière systématique toutes les fiches de la base de donnée avec la liste de d - I extraite du diffractogramme, et donnent une note à la fiche (FOM, *figure of merit*).

En 1982, le fabricant Philips développe un algorithme propriétaire basé sur la méthode des moindres carrés [15].

L'amélioration récente la plus importante a eu lieu en 1986 [11, pp 349–350] [16,17]. Cet algorithme propriétaire reprend la logique de Johnson et Vand ; cependant, il ne se contente pas d'extraire une liste de pics du diffractogramme, mais compare chaque fiche avec le diffractogramme lui-même ; l'utilisateur superpose ensuite les fiches (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme pour déterminer les fiches qu'il retient. Ainsi, l'algorithme utilise la totalité des points mesurés, et notamment la ligne de fond, au lieu de se contenter d'une liste restreinte de sommet de pics ; il prend en compte la superposition des pics (si le bâton d'une fiche se trouve dans une zone où le signal est au-dessus de la ligne de fond, peu importe qu'il soit seul ou qu'il y ait d'autres bâtons) et permet de détecter les phases minoritaires.

Analyse quantitative

I.3.1-Méthode des surfaces de pic

La théorie indique que dans un mélange, la surface nette des pics d'une phase (dite aussi « intensité intégrale ») est proportionnelle à la concentration de la phase moyennant un terme d'absorption : les rayons X sont absorbés par la matière selon la loi de Beer-Lambert, donc 1 % d'un matériau donné ne donne pas le même signal selon les 99 % restant.

On peut donc écrire une loi de la forme :

$$c_i = m_i \cdot I_i \cdot A$$

Où

- c_i est la concentration de la phase i ;
- I_i est l'intensité intégrale d'un pic donné de i ;
- m_i est un coefficient d'étalonnage, une constante du couple appareil/phase ;
- A est le terme d'absorption, qui est le même pour toutes les phases (puisque l'on travaille en rayonnement monochromatique).

Le coefficient d'étalonnage évolue avec l'âge de l'appareil, et notamment le vieillissement du tube à rayons X.

On peut s'abstraire de l'absorption de deux manières (méthodes de Chung) :

- en introduisant un étalon interne : si l'échantillon est sous forme de poudre, on peut mélanger une quantité donnée et connue d'une phase stable r , et l'on travaille alors en rapport d'intensité et de concentration :

$$\frac{c_i}{c_r} = \frac{m_i \cdot I_i \cdot A}{m_r \cdot I_r \cdot A} = \frac{m_i}{m_r} \cdot \frac{I_i}{I_r}$$

- en utilisant une équation supplémentaire : (si toutes les phases sont mesurables et mesurées), la somme des concentrations est égale à 100 %, on a alors autant d'équations que d'inconnues.

Ces deux méthodes permettent également de s'abstraire du vieillissement du tube.

Si les échantillons sont quasiment identiques, on peut considérer que le terme d'absorption est toujours le même et se contenter d'intégrer celui-ci dans le coefficient d'étalonnage. Cependant, cette méthode devient erronée si l'on sort d'une gamme de concentrations restreinte, et il faut refaire l'étalonnage régulièrement pour prendre en compte le vieillissement du tube, ou bien déterminer la variation d'intensité pour la corriger, méthode dite de « correction de dérive » (*drift correction*).

Rapport d'intensité de référence

Si l'on choisit une méthode de préparation de référence avec un étalon interne donné, il est possible d'établir un coefficient d'étalonnage par défaut ; c'est la méthode dite RIR, pour « rapport d'intensité de référence » (*reference intensity ratio*).

La méthode qui fait référence est la suivante :

- on prépare l'échantillon sous forme de poudre ;
- on le mélange avec 50 % de corindon (alumine α -Al₂O₃) et on le mesure ;
- on fait le rapport entre le pic le plus grand de la phase et le pic le plus grand de corindon.

Ce rapport d'intensité est appelé I/I_{cor} , et constitue le coefficient d'étalonnage de référence.

Si maintenant on considère les équations ci-dessus, on a, comme $c_i = c_{cor}$:

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = 1 = \frac{m_i}{m_{cor}} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}}$$

soit

$$\frac{m_i}{m_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i}$$

Dans le cas général $c_i \neq c_{cor}$, on a donc :

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}}$$

En faisant le rapport pour deux phases i et j , on obtient :

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{(I/I_{cor})_j}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_j}$$

On voit alors que les concentrations et les intensités du corindon disparaissent des formules. On peut donc mesurer l'échantillon inconnu sans ajouter de corindon et utiliser tout de même les coefficients d'étalonnage établis avec le corindon.

Cette méthode est dite « semi quantitative » car il n'est pas possible de définir l'erreur commise sur la mesure. En effet, comme les échantillons de référence n'ont pas la même nature que l'échantillon inconnu et n'ont pas subi la même préparation, il n'est pas possible d'utiliser l'écart type obtenu sur l'étalonnage pour avoir une estimation de l'erreur. Par ailleurs, l'écart type sur l'étalonnage n'est en général pas fourni.

I.3.2- Méthode de Rietveld

On peut également faire de la quantification par la méthode de Rietveld : on part de concentrations arbitraires, et on simule le diffractogramme que l'on obtiendrait, en utilisant la théorie de la diffraction. Puis, on ajuste les concentrations afin de rapprocher le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré (méthode des moindres carrés).

La méthode de Rietveld est une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision (donc une mesure longue), alors que la méthode de l'intensité intégrale ne permet de mesurer que des plages de quelques degrés autour des pics intéressants. Mais la méthode de Rietveld est la seule exploitable si l'on ne peut pas utiliser de pic isolés (problèmes de superposition de pics).

I.3.2.1- Mesure de contraintes :

Si le cristal est comprimé ou étiré, les distances inter réticulaires varient. Ceci entraîne une variation de la position des pics.

En mesurant les déplacements des pics, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, la contrainte résiduelle dans le matériau.

En faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre faisceau incident et faisceau détecté), on peut mesurer la variation de cette contrainte selon l'orientation de l'échantillon, et donc déterminer le tenseur des contraintes.

I.3.2.2- Mesure de la texture :

Une des hypothèses de la diffraction de poudre avec géométrie de Bragg-Brentano est que toutes les orientations cristallines doivent être respectées. En effet, comme le vecteur de diffraction est toujours perpendiculaire à la surface de l'échantillon, un plan (hkl) ne peut donner un pic que s'il existe des cristallites dont le plan (hkl) est parallèle à la surface.

Si l'échantillon n'est pas isotrope, alors certains plans donneront des pics moins élevés, d'autres plus élevés qu'une poudre isotrope. Par ailleurs, si l'on incline l'échantillon, le nombre de cristallites dont le plan (hkl) diffracte va varier ; ainsi, en mesurant la hauteur de deux pics pour plusieurs orientations de l'échantillon, on peut déterminer l'orientation globale des cristallites, c'est-à-dire la texture.

II- Détermination de structures cristallographiques

À partir des intensités diffractées et de la relation inverse (réseau réciproque - réseau réel), il est possible, à partir d'une série d'images de diffraction, de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes d'une structure cristalline. Cette méthode a pris une importance

considérables ces dernières années pour la détermination de la structure des protéines biologiques.

À l'aide d'un logiciel, il est possible de déterminer les axes et centres de symétrie d'un cristal et de proposer le système cristallin le plus probable parmi les sept existants. C'est ensuite à l'utilisateur de choisir le groupe d'espace (réseau de Bravais) le plus approprié : le système choisi est généralement celui qui a la plus haute symétrie afin d'avoir la meilleure résolution (c'est généralement à la fin de l'analyse, lorsque toutes les positions atomiques sont déterminées que peut être précisé le groupe d'espace). Des paramètres de maille sont alors proposés.

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 ; on peut alors passer à l'étape suivante c'est-à-dire l'intégration des intensités diffractées et l'affinement des paramètres de maille.

Les amplitudes diffractées sont caractéristiques de la nature et de la position des atomes, en fait de la densité électronique en tout point de la maille. Plus exactement, espace réel (de la structure cristalline) et réciproque (des directions de diffraction) sont liés par transformation de Fourier. Malheureusement, une partie importante de l'information est perdue lors de la collection des images de diffraction, puisque seule la norme des intensités complexes est mesurable par les détecteurs. Les phases, qui portent une part très importante de l'information structurale, sont perdues et doivent être déterminées (expérimentalement et/ou informatiquement). Il est nécessaire d'intégrer un grand nombre de " tâches ", correspondant à l'intensité des réflexions sur le réseau cristallin.

Pour les petits composés (mailles contenant peu d'atomes), des procédures *ab initio* ont été mises au point. Par contre, pour des composés de masse molaire (ou poids moléculaire) plus importante, on utilise des méthodes :

- de dérivation aux atomes lourds ;
- anomaies ;
- ou bien de remplacement moléculaire, quand la structure (de l'unité assymétrique) est partiellement connue.

Par itérations successives, il est alors possible de déterminer les phases manquantes, et par là même d'affiner la structure cristallographique du composé.

II.1- Méthode de détermination de structure :

Le problème le plus important de la cristallographie moderne c'est la détermination des structures cristallines, les méthodes appliquées pour cette raison, apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin, on réalisera toute l'importance des méthodes d'investigation des structures moléculaires par l'interaction des phénomènes de diffraction, tant en physique moléculaire qu'en chimie.

Le nœud du problème réside dans la détermination des phases des facteurs de structure puisque, si on connaît les F, le calcul de la densité électronique peut être fait en appliquant la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = 1/V \sum_H F(H) \exp -2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}$$

$$F = |F| \exp i\Phi$$

F : facteur de structure

Φ : La phase

Le calcul inverse, qui consiste à prédire les F des faisceaux diffractés par une structure connue est, par contre, toujours possible en suivant le schéma :

$$F(H) = \int_r \rho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H} d\tau$$

Il y a donc toujours moyen de vérifier si une hypothèse structurale correspond plus ou moins bien au spectre de diffraction observé.

On compare à cet effet les facteurs de structures observés (F_0) provenant des intensités des rayons diffractés par le cristal.

L'accord entre les deux listes de facteurs de structure peut donner une idée de la concordance entre la structure réelle et la structure proposée.

Cet accord est habituellement chiffré par un indice d'accord, R, qui mesure le rapport de la somme, étendue à toutes des écarts entre facteurs de structure calculés et observés, à la somme des valeurs absolues des facteurs de structure observés :

$$R = \frac{\sum ||F_c| - |F_0||}{\sum |F_0|}$$

La détermination d'une structure cristalline se scinde toujours en trois parties assez distinctes.

- 1- Un travail préliminaire d'étude du réseau et de la symétrie.

- 2- La recherche d'une structure approchant la structure réelle, par la résolution du problème des phases.
- 3- L'affinement de la structure approchée de manière à obtenir une structure finale qui rende compte au mieux des observations de l'expérience.

1- Densité électronique et facteur de structure :

Le facteur de structure peut s'exprimer en fonction de la densité électronique dans la maille par la relation :

$$F = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dx dy dz$$

V étant le volume de la maille.

Inversement la densité électronique s'exprime en fonction du facteur de structure par une relation analogue.

1.1- La synthèse de Fourier de la densité électronique :

Etant donné une fonction périodique, surjective et continue, f(x)

$$f(x) = \sum_{h=0}^n A_h \cos 2\pi hx + \sum_{h=0}^n B_h \sin 2\pi hx \dots \dots \dots (1)$$

Cette expression est une série de Fourier.

En utilisant les exponentielles, on peut écrire la série de Fourier d'une manière plus condensée :

$$\begin{aligned} A_h \cos 2\pi hx + B_h \sin 2\pi hx &= \frac{A_h}{2} (e^{2\pi i hx} + e^{-2\pi i hx}) - \frac{iB_h}{2} (e^{2\pi i hx} - e^{-2\pi i hx}) \\ &= \frac{A_h - iB_h}{2} e^{2\pi i hx} + \frac{A_h + iB_h}{2} e^{-2\pi i hx} \\ &= C_h e^{2\pi i hx} + C_{\bar{h}} e^{-2\pi i hx} \end{aligned}$$

On introduit les coefficients complexes

C_h et $C_{\bar{h}}$ par suite :

$$\begin{aligned} F(x) &= \sum_0^n C_h \exp 2\pi i hx + C_{\bar{h}} \exp -2\pi i hx \\ &= \sum_{-n}^{+n} C_h \exp 2\pi i hx \end{aligned}$$

Ou encore

$$f(x) = \sum_{-n}^{+n} Ch (\cos 2\pi hx + i \sin 2\pi hx)$$

Seul un coefficient (Ch) intervient.

La densité électronique dans le cristal est une fonction périodique. A une dimension on a, la sommation étant faite entre $-\infty$ et $+\infty$:

$$\ell(xyz) = \sum_{h'} Ch' \exp 2\pi i h' x$$

Pour déterminer Ch', écrivons l'expression du facteur de structure à une dimension :

$$Fh = a \int_0^1 \ell(x) \exp 2\pi i h x dx$$

a étant le paramètre de la dimension.

D'où :

$$Fh = a \int_0^1 \sum_{h'} Ch' \exp 2\pi i (h + h') x dx$$

L'intégrale de cette somme est la somme de chacune des intégrales :

$$\varphi(x) = \int_0^1 Ch' \exp 2\pi i (h + h') x dx = \left[\frac{Ch'}{2\pi i (h + h')} \exp 2\pi i (h + h') x \right]_0^1$$

Ces intégrales sont toutes nulles sauf celle pour laquelle $h = -h'$ qui vaut :

$$Ch = Ch'$$

$$\text{Par suite } Ch = \frac{1}{a} Fh \text{ et } \ell(x) = \frac{1}{a} \sum_h Fh \exp -2\pi i h x$$

Cette expression est une dimension, la relation cherchée entre la densité électronique et le facteur de structure.

$$\text{A 3 dimensions, on a : } \ell(xyz) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} \exp 2\pi i (h' x + k' y + l' z)$$

Comme

$$Fhkl = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \ell(xyz) \exp 2\pi i (h' x + k' y + l' z) dx dy dz$$

On déduit :

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \sum_h \sum_k \sum_l C_{h'k'l'} \exp 2\pi i [(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z] dx dy dz$$

Comme précédemment toutes les intégrales de la somme sont nulles sauf celle pour laquelle $h=h'$; $k=k'$; $l=l'$ qui vaut $C_{h'k'l'} = C_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

D'où : $F_{hkl} = V C_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ et finalement

$$\ell(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp - 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Telle est la synthèse de Fourier de la densité électronique. Connaissant les facteurs de structure F_{hkl} on peut calculer la densité électronique $\ell(xyz)$ en tout point de la maille de coordonnées x, y, z . On peut déduire les positions atomiques : les maximums de densité électronique.

Cette relation est la base de la résolution des structures.

2-La transformée de Fourier :

La relation :

$$\ell(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp - 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Peut s'écrire sous la forme limite, pour un réseau réciproque dont les paramètres sont infiniment petits :

$$\ell(xyz) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp - 2\pi i (hx + ky + lz) dh dk dl$$

L'expression de F_{hkl} peut également s'intégrer entre $-\infty$ et $+\infty$, étant donné que $\ell(xyz)$ est nul en dehors de la maille.

$$F_{hkl} = V \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \ell(xyz) \exp - 2\pi i (hx + ky + lz) dx dy dz$$

Nous retrouvons ici les expressions mathématiques des transformée de fourier.

3-Méthodes d'étude de la densité électronique :

On étudie $\ell(xyz)$ dans des sections, généralement parallèles aux bases, et dans des projections sur ces bases.

2- Principe des méthodes de résolution :

La synthèse de Fourier de la densité électronique fait intervenir le facteur de structure. La connaissance de F_{hkl} en module et en phase est une condition indispensable à la connaissance de $\ell(xyz)$, donc à la résolution de la structure.

Tout le problème est d'avoir au départ des informations suffisantes pour initier le processus des synthèses de Fourier successives. Il existe 2 types de méthodes :

*Premier type : il consiste à établir un modèle approximatif de la structure par le repérage de certains atomes.

Ce type de méthodes tient compte de la symétrie de groupe spatial, de la nature et des propriétés physicochimiques des atomes et molécules du cristal. Nous les appellerons méthodes physiques.

*Deuxième type : il existe des relations mathématiques entre les phases et on peut fixer arbitrairement certaines phases. D'où la possibilité de déterminer une série de phases au départ et d'entamer ainsi les synthèses de Fourier.

Par la convergence on améliore les déterminations de phases et on augmente progressivement le nombre. C'est ce qu'on appelle méthodes mathématiques ou méthodes directes.

Pour tester la plausibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y'a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure :

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

R : coefficient de reliabilité, devrait s'annuler pour une détermination de structure précise. En effet les valeurs les plus basses obtenues pour R sont de l'ordre de 0.02.

On n'entame le processus des séries de Fourier successives que si, au départ $R < 0.8$ pour une structure centro symétrique, et $R < 0.6$ pour une structure quelconque.

R doit diminuer progressivement au cours des cycles au fur et à mesure qu'apparaissent des atomes ou que les positions se précisent.

III- Affinement et description 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.

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.

Les méthodes d'affinement les plus utilisées :

- 1- affinement par synthèse de Fourier -différence
 - *position incorrecte d'un atome
 - *facteur d'échelle erroné
 - *facteur de température erroné
- 2-Affinement par la méthode des moindres carrés
- 3- Affinement par la méthode de la variation des paramètres
- 4-La description de la structure
 - *Calcul des longueurs des liaisons chimiques
 - *Calcul des angles des liaisons
 - *Représentation de la structure.

Bibliographie :

- [1] Introduction à la physique de l'état solide, C.Kittel , DUNOD.1996
- [2] Eléments de radiocristallographie, R. Ouahes , O.P.U.1995
- [3] Analyse structurale et chimique des matériaux, Jean-Pierre Eberhart,DUNOD. 1997.
- [4] Cristallographie géométrique et radiocristallographie, J.J.Rousseau, MASSON.1995.
- [5] Theorie et technique de la radiocristallographie, A.Guinier,DUNOD. 1963.
- [6] Méthodes physique d'étude des minéraux et des matériaux solides, J.P.Eberhart,DUNOD. 1976.
- [7] Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, J.-P. Eberhart, éd. Doin éditeurs, 1976
- [8] Autobiography, A. W. Hull, Fifty Years of X-Ray Diffraction, IUCr
- [9] Personal Reminiscences, P. Scherrer, Fifty Years of X-Ray Diffraction, IUCr
- [10] Elements of X-ray Diffraction, B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley, 1956
- [11] Introduction to X-ray Powder Diffraction, R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. Wiley Interscience, 1996
- [12] Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, J. D. Hannawalt, H. W. Rinn et L. K. Fevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, pp 457–512, 1938
- [13] A computerized powder identification system, G. G. Johnson Jr., V. Vand, Ind. Eng. Chem vol. 59, p19, 1965
- [14] A Fortran II program for the identification of X-ray powder diffraction patterns, M. C. Nichols, UCRL-70078, 1966
- [15] A new minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis

with the powder diffractometer, W. N. Schreiner, C. Surdukowski, R. Jenkins, J. Appl. Crystallogr. vol. 15, pp 513–523, 1982

[16] Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program, P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, Adv. X-Ray Anal. vol. 31, pp 423–430, 1988

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

[18] A New Method of Chemical Analysis, A. W. Hull, J. Am. Chem. Soc. 41, pp 1168–1195, 1919

Chapitre II

Synthèse et caractérisation du composé

$\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Introduction :

Un grand nombre de phosphates de molybdène, où le molybdène présente une valence mixte ont été synthétisés au cours de ces dernières décennies. Peu d'entre eux montrent la valence mixte $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ qui est peut être due à la géométrie spécifique du Mo (V). En effet, seules trois séries de ces phosphates de molybdène ont été isolées jusqu'à présent : $\text{AMo}_3\text{P}_3\text{O}_{16}$ avec $A = \text{Na}, \text{Ag}$ [1,2], $\text{A}_3\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{22}$ avec $A = \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$ [3,4] et $\text{KMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ [5].

Dans ces trois différents réseaux, on a toujours un seul atome de molybdène qui possède la géométrie de l'octaèdre Mo (V) avec une courte liaison Mo-O au moment où le Mo (VI) montre deux genres de coordination : octaédrique dans $\text{A}_3\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{22}$, bipyramide dans $\text{AMo}_3\text{P}_3\text{O}_{16}$, ou bien les deux comme dans $\text{KMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$.

Le caractère bidimensionnel de ce dernier suggère la possibilité d'intercaler des cations de différentes tailles et valences en tenant compte de la taille du potassium, donc la valence mixte du molybdène peut aussi changer.

Nous nous sommes basé ici sur les phosphates de molybdène à valence mixte $\text{AMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ avec ($A = \text{Ag}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Sr}$ et K) et spécialement sur la structure de trois d'entre eux $A = \text{Ag}, \text{Sr}$ et K [6] qui ont été déjà synthétisés pour substituer à ces différents cations le cation Pb(II) .

Nous présentons dans ce chapitre la structure du composé $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$.

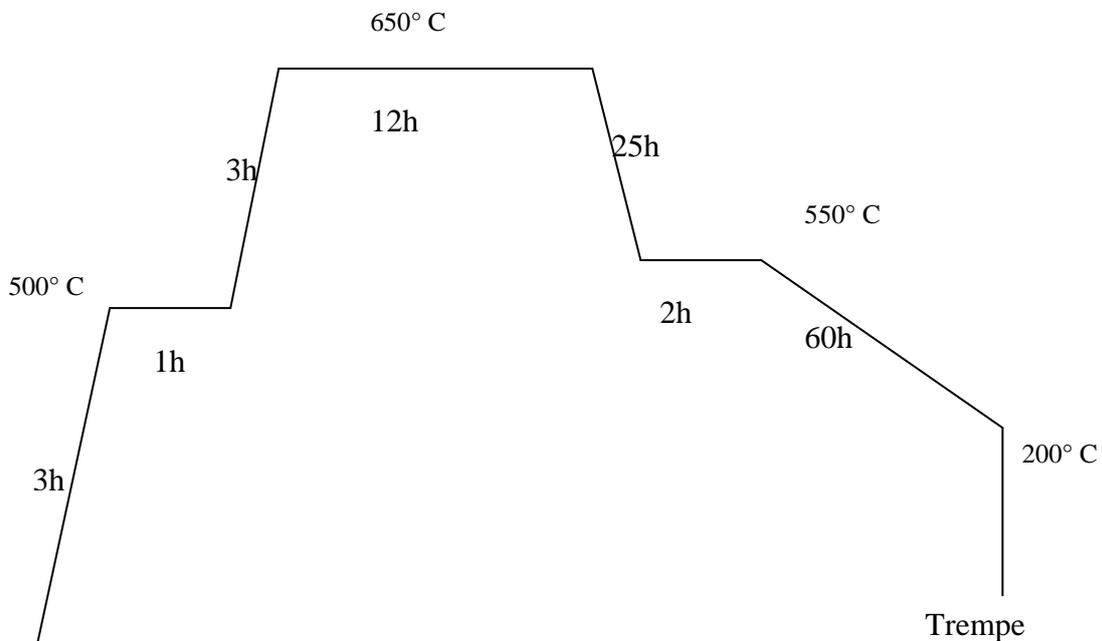
II.1- Synthèse du composé :

Ce composé a été obtenu lors de la synthèse du composé $Pb_3P_4Mo_{10}O_{38}$ à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, de carbonate de plomb $PbCO_3$ et d'oxyde de molybdène MoO_3 selon les coefficients stoechiométriques :



Ce mélange est finement broyé dans un mortier en agate puis il subit un chauffage préliminaire de $400^\circ C$, afin de décomposer l'hydrogénophosphate et le carbonate, en ajoute ensuite $0.0691g$ de molybdène métallique Mo en présence du $PbCl_2$ qui sert comme agent de transport.

Le nouveau mélange placé dans un tube de silice est scellé sous vide puis chauffé selon le cycle de température suivant :



Le produit obtenu est un fritté foncé avec des cristaux mauves (la présence du PbCl_2 est nécessaire pour la formation de ces cristaux mauves).

II.2- Détermination structurale :

Après avoir testé quatre cristaux à l'aide d'une chambre de Weissenberg utilisant une radiation K_α du cuivre, un seul cristal de volume 0.00012846 mm^3 a donné des réflexions ponctuelles.

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés par un diffractomètre automatique à partir de 4722 réflexions avec des angles compris entre 2.07° et 44.91° .

L'enregistrement de ce cristal a été réalisé sur un diffractomètre ENRAF – NONIUS CAD4 – KAPPA, tube de molybdène avec un monochromateur en graphite ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et un détecteur ponctuel au NaI selon les conditions reportés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 :

Données cristallographiques :

Formule Chimique	$\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$
Formule Structurale	$\text{Pb}(\text{Mo}^{+6}\text{O}_3)(\text{Mo}^{+5}_2\text{O}_3)(\text{PO}_4)_2$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
Paramètres de maille :	$a = 8.3113 (9) \text{ \AA}$ $b = 6.4337 (6) \text{ \AA}$ $c = 10.6627 (17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.48 (1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume de la maille	$V = 525.4 (1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densité ρ (g/cm ³)	4.934 g/cm^3

Mesures des intensités :

Raduation utilisée ($\lambda \text{ MoK } \alpha$)	0.71073 \AA
Mode de balayage	$\omega - 1.5 \theta$
Amplitude de balayage	$1.20 + 0.35 \tan \theta$

Ouverture du compteur (mm)	$1.20 + \tan \theta$
Angle de Bragg minimal ($^{\circ}$)	2.07
Angle de Bragg maximal ($^{\circ}$)	44.91
Réflexions standards	3(mesurées toutes les 3600 s)
Réflexions mesurées	4722
Réflexions indépendantes	4569
Réflexions avec $I > 3 \delta (I)$	1199
Coefficient d'absorption μ	19.892 mm^{-1}

Affinement :

Nombre de paramètres affinés	74
Différence de Fourier de la densité maximale	3.25
Différence de Fourier de la densité minimale	-2.72
R (Fo)	0.0392
R ω	0.0363

Les extinctions systématiques observées correspondent aux réflexions :

$0k0$ avec $k=2n+1$

qui sont compatible au groupe d'espace $P2_1/m$ ou $P2_1$, on a opté pour le groupe centrosymétrique. Parmi les réflexions mesurées, seules celles qui obéissent à la condition $I > 3 \delta (I)$ ont été retenues pour le calcul. Elles ont de plus été corrigées des facteurs de Lorentz, de Polarisation et d'absorption.

La résolution de la structure a été réalisée par la méthode de l'atome lourd en utilisant l'isotopie avec le $KMo_3P_2O_{14}$, $AgMo_3P_2O_{14}$, $SrMo_3P_2O_{14}$.

Les valences ont été calculées avec la formule de Zocchi [7] pour le molybdène et Brese et O'Keeffe [8] pour Pb et P.

L'affinement des paramètres et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes et des taux d'occupation conduisent à $R = 0.0392$ et $R \omega = 0.0363$ et à la formule $PbMo_3P_2O_{14}$, confirmant l'analyse par EDS :

30.83 % P, 52.44 % Mo et 16.73 % Pb.

Pour la détermination structurale

Les paramètres atomiques sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau II. 2 : Paramètres atomiques du $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Atomes	x	y	z	B (\AA^2)
Pb	0.48665(6)	0.7500	0.25645(5)	0.0130(160)
Mo1	0.24798(12)	0.2500	0.01435(9)	0.0055(3)
Mo2	0.26081(12)	0.2500	0.33100(10)	0.0047(3)
Mo3	0.83714(12)	0.2500	0.37805(9)	0.0059(3)
P1	0.8450(4)	0.2500	0.0640(3)	0.0061(8)
P2	0.1176(4)	0.7500	0.2993(3)	0.0060(9)
O1	0.4034(9)	0.2500	-0.0480(7)	0.0094(14)
O2	0.0358(10)	0.2500	-0.1653(8)	0.0141(16)
O3	0.2314(6)	0.5623(8)	0.0324(5)	0.0131(11)
O4	0.3687(9)	0.2500	0.2036(7)	0.0068(14)
O5	0.0444(9)	0.2500	0.1199(7)	0.0070(14)
O6	0.4304(9)	0.2500	0.4830(8)	0.0122(16)
O7	0.0597(9)	0.2500	0.3875(8)	0.0106(15)
O8	0.2398(6)	0.5634(8)	0.3092(5)	0.0116(11)
O9	0.7141(6)	0.0309(8)	0.3642(5)	0.0133(11)
O10	0.7739(11)	0.2500	0.1751(9)	0.0179(19)
O11	0.9439(10)	0.2500	0.5824(8)	0.0113(16)

Tableau II.3 : Distances et angles dans l'octaèdre Mo (1) – O6

Mo(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(3 ⁱ)	O(4)	O(5)
O(1)	1.666(9)	2.815(10)	2.787(8)	2.787(8)	2.807(12)	4.031(7)
O(2)	98.4(3)	2.038(7)	2.907(7)	2.907(7)	3.831(10)	3.014(10)
O(3)	97.45(17)	91.34(12)	2.028(5)	2.028(5)	2.656(6)	2.907(8)
O(3 ⁱ)	97.45(17)	91.34(12)	164.3(2)	2.028(5)	2.656(6)	2.542(7)
O(4)	104.83(3)	156.8(4)	85.73(14)	85.73(14)	1.873(7)	2.489(10)
O(5)	175.6(3)	86.0(3)	82.38(17)	82.38(17)	70.8(3)	2.368(9)

Tableau II.4 : Distances et angles dans l'octaèdre Mo (2) – O6

Mo(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(8 ⁱ)
O(4)	1.896(9)	2.489(10)	2.820(11)	3.788(7)	2.724(8)	2.724(8)
O(5)	72.7(3)	2.271(6)	3.954(10)	2.806(12)	2.869(6)	2.869(6)
O(6)	103.7(4)	176.4(4)	1.685(6)	2.845(10)	2.780(6)	2.780(6)
O(7)	154.9(3)	82.2(3)	101.3(4)	1.984(9)	2.824(9)	2.824(9)
O(8)	87.79(18)	83.49(12)	96.48(12)	89.41(17)	2.029(5)	2.401(7)
O(8 ⁱ)	87.79(18)	83.49(12)	96.48(12)	89.41(17)	166.97(18)	2.029(5)

Tableau II.5 : Distances et angles dans la bipyramide Mo (3) – O5

Mo(3)	O7	O9	O9 ⁱ	O10	O11
O7	1.813(8)	3.121(5)	3.153(8)	2.568(9)	2.607(14)
O9	124.50(18)	1.714(5)	2.819(7)	2.661(11)	2.757(7)
O9 ⁱ	124.50(18)	110.7(2)	1.714(5)	2.661(11)	2.757(7)

O10	83.9(4)	90.5(2)	90.5(2)	2.019(9)	4.011(12)
O11	85.8(4)	95.2(2)	95.2(2)	169.8(4)	2.009(8)

Tableau II.6 : Distances et angles dans Le tétraèdre P (1) – O4

P1	O(3 ⁱⁱ)	O (3 ⁱⁱⁱ)	O (5 ^{iv})	O(10)
O(3 ⁱⁱ)	1.553(5)	2.415(7)	2.907(8)	2.506(10)
O(3 ⁱⁱⁱ)	102.1(3)	1.553(5)	2.542(7)	2.506(10)
O (5 ^{iv})	111.2(3)	111.2(3)	1.528(8)	2.535(13)
O10	109.5(3)	109.5(3)	112.8(4)	1.515(11)

Tableau II.7 : Distances et angles dans Le tétraèdre P (2) – O4

P2	O(2 ^v)	O(8)	O(8 ^{vi})	O(11 ^{vii})
O(2 ^v)	1.502(7)	2.514(7)	2.514(7)	2.495(12)
O(8)	110.9(3)	1.549(6)	2.401(7)	2.546(10)
O(8 ^{vi})	110.9(3)	101.6(3)	1.549(6)	2.546(10)
O(11 ^{vii})	110.59(3)	111.3(3)	111.3(3)	1.534(10)

Les distances de Mo-O et P-O sont représentés sur la diagonale, les distances O(i)-O(j) sont au dessus et les angles O(i)-Mo-O(j) et O(i)-P-O(j) sont au dessous.

Pb-O(1ⁱⁱ) : 2.711(9)

Pb-O(3) : 2.781(4)

Pb-O(3^{vi}) : 2.781(4)

Pb-O(6^{vii}) : 2.590(8)

Pb-O8 : 2.620(6)

Pb-O(8^{vi}) : 2.620(6)

Pb-O(9^{viii}) : 2.544(5)

Pb-O(9ⁱ) : 2.544(5)

Code de symétrie :

(i): $x, 1/2 - y, z$; (ii) : $1-x, 1-y, z$; (iii) : $1-x, -1/2+y, -z$; (iv) : $1+x, y, z$; (v) : $-x, 1-y, -z$
(vi) : $x, 3/2-y, z$; (vii) : $1-x, 1-y, 1-z$; (viii) : $x, 1+y, z$.

Tableau II.8 : Données cristallographiques des composés

composés	Rayon du cation	a (Å)	b (Å)	c(Å)	β (°)	V(Å) ³
KMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.51	8.599(2)	6.392(1)	10.602(2)	111.65(2)	542(3)
AgMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.28	8.174(1)	6.392(1)	10.550(1)	111.66(1)	512(2)
NaMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.18	8.183(1)	6.391(1)	10.532(1)	111.65(1)	512(2)
SrMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.26	8.288(1)	6.430(1)	10.648(3)	112.83(2)	523(2)
RbMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.61	8.981(2)	6.403(1)	10.647(2)	110.85(1)	572(2)
PbMo ₃ P ₂ O ₁₄	1.19	8.311(9)	6.434(6)	10.663(17)	112.48(1)	525.4(1)

II.3- Description de la structure et discussion :

La projection de la structure de $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ le long de \vec{b} (fig.1) montre une structure en couches. Elle est construite à partir de couches $[\text{Mo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$ parallèles au plan (100).

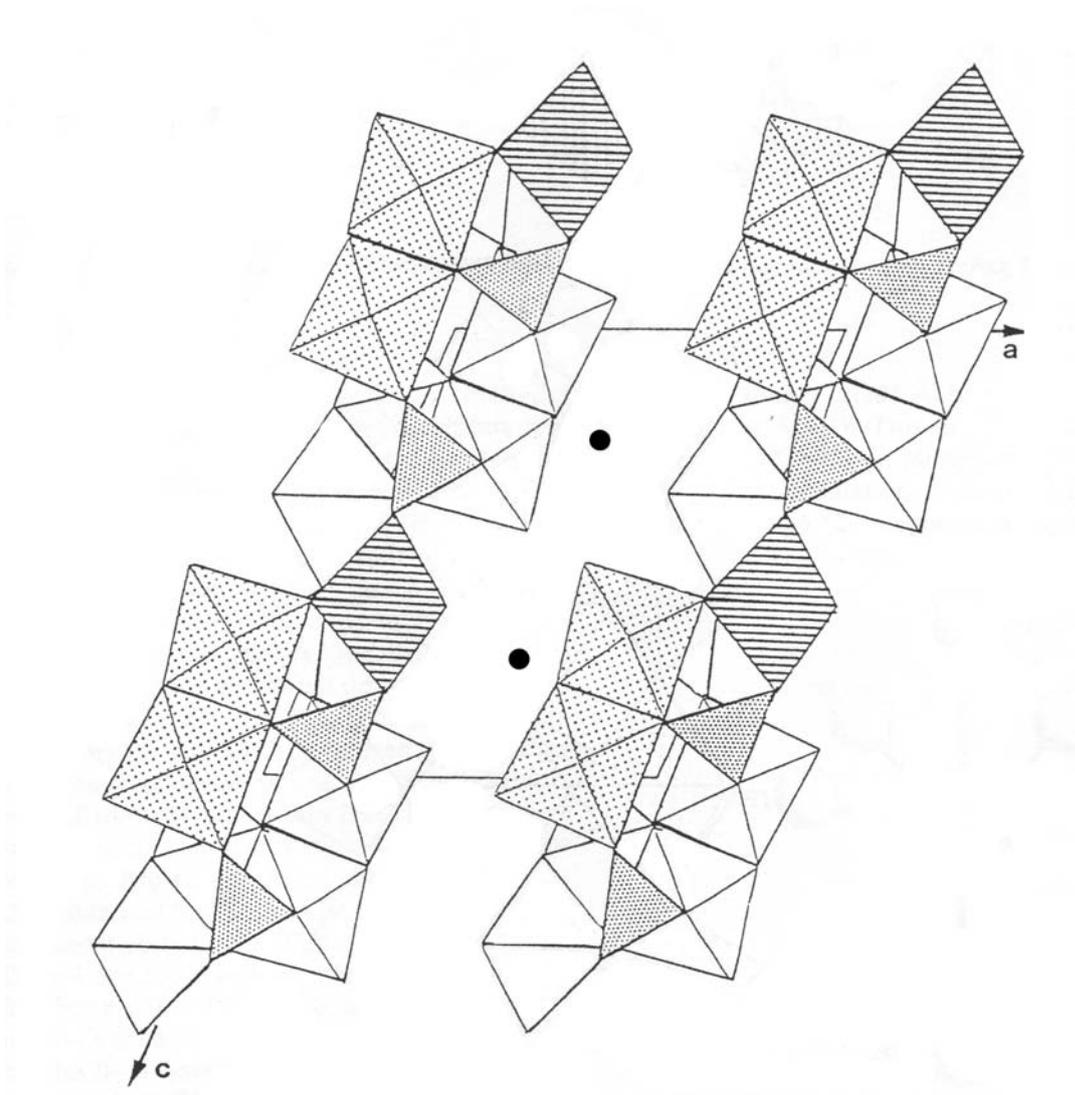


Fig.1 Projection de la structure $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ selon \vec{b} .

Chaque couche $[\text{Mo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}]$ (fig.2) est constituée de chaînes $[\text{MoPO}_8]_\infty$ le long de \vec{b} , entre lesquelles se trouvent des ponts de phosphore. Les octaèdres MoO_6 sont fréquemment rencontrés dans les polyèdres.

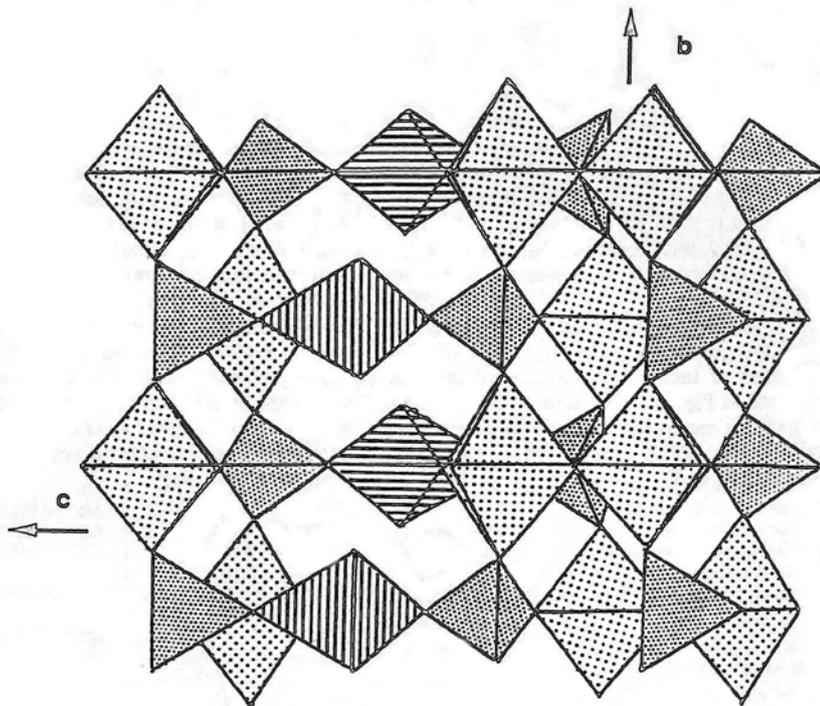


Fig.2 La couche (100) de $[\text{Mo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$.

Ces chaînes partagent les sommets de leurs polyèdres et les arêtes de leurs octaèdres MoO_6 , formant des colonnes de formulation $[\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{24}]$ (fig.3) parallèles à l'axe \vec{b} .

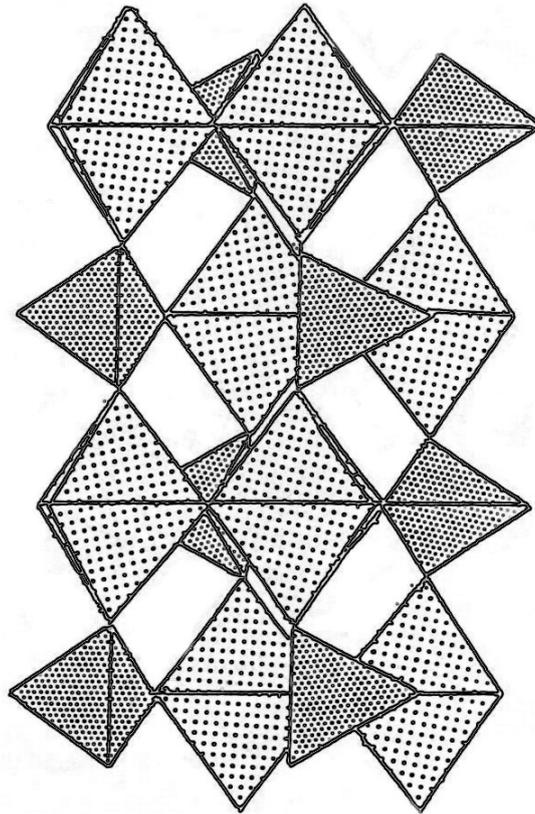


Fig.3 Les colonnes $[\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{24}]_\infty$ parallèle à \vec{b} .

Chaque colonne est en fait construite à partir de quatre chaînes $[\text{MoPO}_8]_\infty$ selon l'agencement suivant :

- Chaque chaîne $[\text{MoPO}_8]_\infty$ partage les arêtes de ses octaèdres MoO_6 avec une chaîne identique formant des dimères Mo_2O_{10} présentant deux sommets libres entraînant la formation de fenêtres identiques à celles qu'on rencontre dans la structure de la Brownmillerite (fig.4a).
- Deux chaînes $[\text{MoPO}_8]_\infty$ adjacentes sont aussi liées l'une à l'autre de la manière suivante de telle sorte qu'un tétraèdre PO_4 d'une chaîne est relié à un octaèdre MoO_6 de l'autre chaîne (fig.4b) cet enchaînement entraîne la formation de double

chaînes de formulation $[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$ qu'on observe fréquemment dans les monophosphates de molybdène.

- Les colonnes $[\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{24}]_\infty$ (fig.3) résultent de l'association de deux doubles chaînes $[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$ (fig.4b) à travers les arêtes de leurs octaèdres selon le

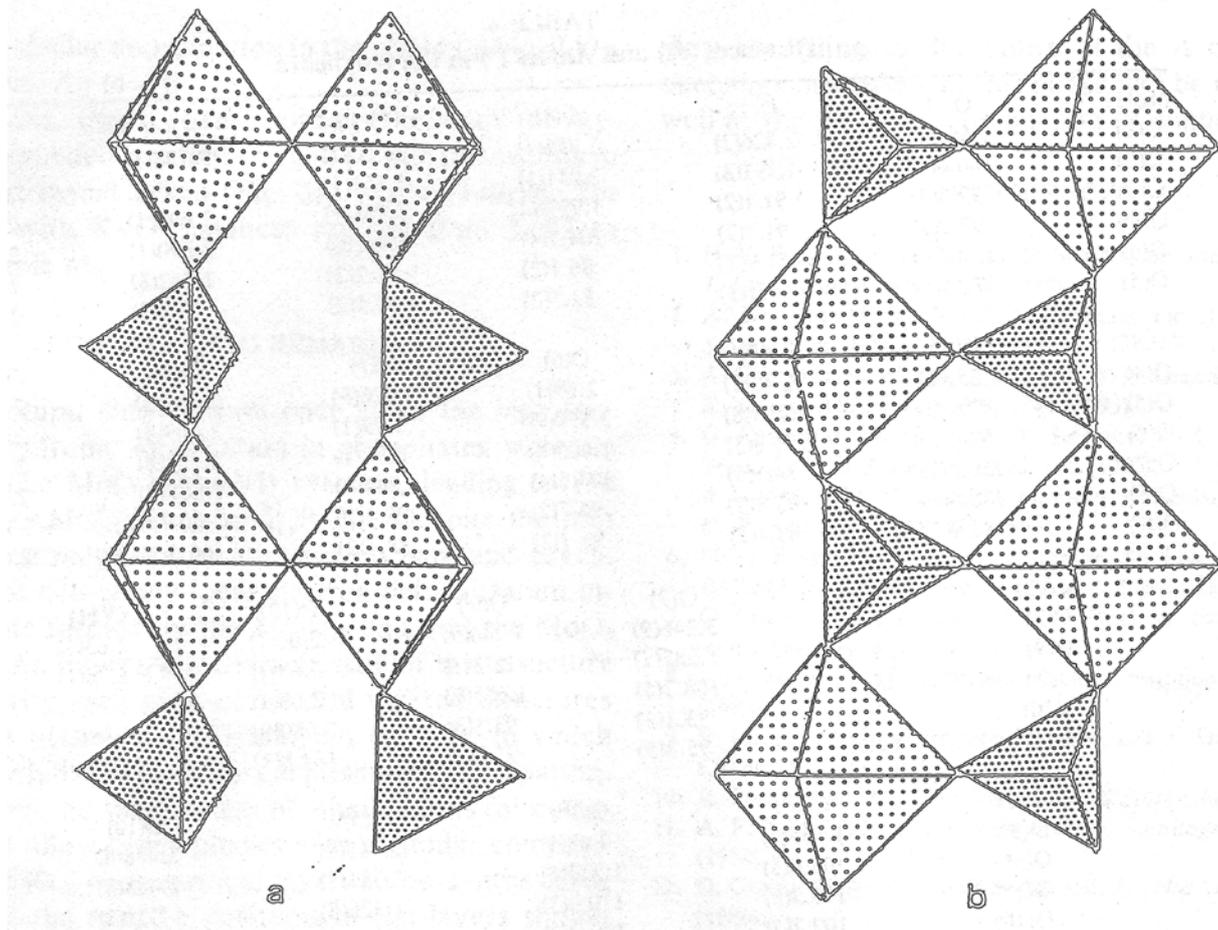


Fig.4. (a) Deux chaînes MoPO_8 formant les unités Mo_2O_{10} et des fenêtres de type Brownmillerite.

Fig.4. (b) Deux chaînes MoPO_8 formant une double chaîne $[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$

Ce genre d'association des chaînes $[\text{MoPO}_8]_\infty$ indique que l'atome d'oxygène O(5) est partagé entre trois polyèdres c à d un tétraèdre PO_4 et une unité Mo_2O_{10} .

Ainsi la structure des couches $[\text{Mo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$ peut être décrite par l'association de colonnes $[\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{24}]_\infty$ par l'intermédiaire des bipyramides trigonales MoO_5 , dans ces couches chaque bipyramide MoO_5 a deux sommets libres, partage un sommet avec un

tétraèdre PO_4 d'une colonne, et deux autres sommets avec un tétraèdre PO_4 et un octaèdre MoO_6 de l'autre colonne.

Dans la structure de $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ chaque tétraèdre PO_4 est isolé, c à d qu'il partage ses quatre sommets avec des octaèdres MoO_6 et des bipyramides MoO_5 de telle sorte que cette phase correspond à un monophosphate.

Dans cette structure les tétraèdres, PO_4 présentent une géométrie presque régulière comme on l'observe habituellement dans les monophosphates du molybdène.

En effet, les tétraèdres, P(1) et P(2) qui sont liés tous les deux au même atome Mo(3) de la bipyramide et partagent leurs trois autres sommets respectivement avec quatre et trois octaèdres MoO_6 ne présentent pas de différence significative dans les distances P-O (tableau II.6) le tétraèdre P(1) présente des distances P-O comprise entre 1.515(11) Å et 1.553(5) Å, quand au tétraèdre P (2) les distances P-O (tableau II.7) varient entre 1.502(7) et 1.549(6) Å.

Les distances O-O dans le tétraèdre P(1) varient entre 2.415(7) Å à 2.542(7) Å tandis qu'elle varient de 2.401(7) Å à 2.549(6) Å.

La géométrie des octaèdres Mo (1) et Mo (2) qui forment des dimères Mo_2O_{10} présentent des différences notables. L'octaèdre Mo (1) qui partage quatre sommets avec les tétraèdres PO_4 et un coté avec l'octaèdre Mo (2) possède un sommet libre O (1). Cet octaèdre est distordu, il présente des distances O-O qui varient entre 2.028(5) et 4.031(7) Å.

Le déplacement de l'atome Mo(1) à l'intérieur de l'octaèdre vers l'atome libre O(1) conduit à une distance très courte Mo(1)-O(1) de 1.666(9) Å et une distance opposée très longue entre Mo(1)-O(5) de 2.368(9) Å ; tandis que les quatre autres distances qui se trouvent dans le plan équatorial sont très proches les unes des autres(1.873(7) - 2.038(7) Å), ces différences ont été observées aussi dans les composés $\text{KMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ [5] et $\text{AMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (A=Ag, Sr) [6].

Ces résultats indiquent fortement que l'atome Mo (1) est pentavalent ; en effet dans tous les phosphates où le molybdène a une valence de cinq on observe les mêmes distorsions.

Le calcul des valences électrostatiques confirme cette hypothèse, en effet en utilisant la formule de ZOCCHI [7] pour le molybdène et celle de BRESE et O' KEEFFE [8] pour le plomb et le phosphore nous obtenons une valence de 5.05 (u.v) pour l'atome Mo (1).

L'octaèdre Mo (2) qui partage trois sommets avec des tétraèdres PO₄, un coté avec l'octaèdre Mo (1) et un sommet avec la bipyramide Mo (3) présente aussi un sommet libre O (6).

Cet octaèdre est plus régulier, avec des distances O-O qui varient de 2.489(10) à 3.954(10) Å tandis que les distances Mo (2) –O du plan équatorial couvrent une large intervalle (1.685(6) - 2.271(6) Å) avec une distance moyenne égale à 1.982 Å inférieure à celle observée pour l'octaèdre Mo (1) (2.000 Å).

La distance la plus courte dans l'octaèdre Mo (2) qui est égale à 1.685 Å est légèrement supérieure à celle observée dans l'octaèdre Mo (1), tandis que la plus longue a une valeur de 2.271 Å qui est inférieure à celle observée dans Mo (1). Le calcul de la valence électrostatique donne une valeur de 5.05 qui est pratiquement identique à celle observée par Mo (1).

La bipyramide Mo(3) présente trois distances qui varient entre 1.813 Å et 2.009 Å correspondant aux atomes d'oxygène liés à deux tétraèdres PO₄ et un octaèdre MoO₆ et deux distances courte égales à 1.714 Å qui correspondent aux deux sommets libres O(9).

Le calcul de la valence électrostatique pour l'atome Mo(3) conduit à une valence de 5.96 en accord avec le caractère hexavalent observé pour le molybdène ayant une coordination identique dans les phases AMo₃P₃O₁₆ [1,2]. Il diffère des phosphates A₃Mo₄P₄O₂₂ [3,4] dans lesquels on observe une délocalisation électronique de Mo^V et Mo^{VI} avec deux sites octaédriques adjacents, alors que dans le cas du composé PbMo₃P₂O₁₄ les atomes Mo^V et Mo^{VI} sont localisés sur deux sites différents impliquant la formulation PbMo^V_{oct 1}Mo^V_{oct 2}Mo^{VI} b-py P₂O₁₄ pour le composé au plomb.

Les ions Pb²⁺ qui assurent la cohésion entre deux couches successives [Mo₃P₂O₁₄] sont entourés de huit atomes d'oxygène à des distances qui varient entre 2.544 et 2.781 Å (fig.5).

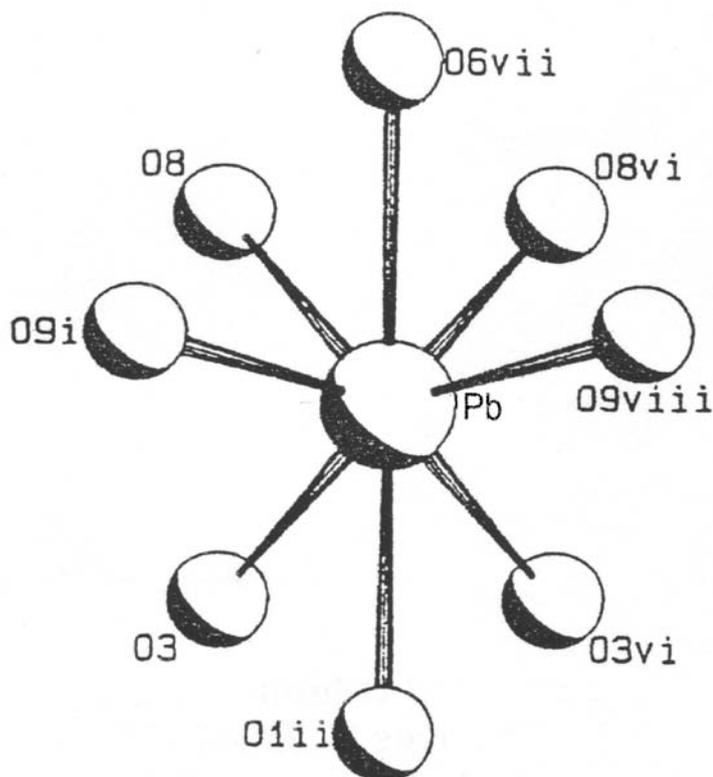


Fig.5. L'environnement de Pb^{2+} .

En conclusion, les possibilités d'insérer différents cations dans ces structures en couches ont été démontrées à condition de respecter la taille maximale permise. La tendance à la localisation électronique dans ces structures à valence mixte a été établie entraînant la formulation $PbMo^V_1Mo^VI_2Mo^VI_3P_2O_{14}$.

L'étude des possibilités d'échange cationique peut être envisagé pour ces structures, ainsi que la possibilité de substituer les ions Pb^{2+} par des molécules organiques.

Bibliographie:

- [1] G.Costentin, M.M.Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J.Solid State Chem.*95 (1991) 168.
- [2] A.Guesdon, M.M.Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *C.R.Acad Sci.*316 (1993) 477.
- [3] M.M.Borel, A. Leclaire, A.Guesdon, A. Grandin, B. Raveau. *J.Solid State Chem*, in press.
- [4] M.M.Borel, A. Leclaire, A. Grandin, B. Raveau. *J.Solid State Chem*, in press.
- [5] A.Guesdon, M.M.Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J.Solid State Chem.*109 ,145-151 (1994).
- [6] M.M.Borel, A.Guesdon, A. Leclaire, A. Grandin, B. Raveau, *Z anorg. Allg. Chem.*620 (1994) 569 -573.
- [7] F.Zocchi, *Solid State Sciences* 2(2000) 383 -387
- [8] N. E .Brese and M.O'Keeffe, *Acta Cryst.* (1991).B47, 192-197.

Chapitre III

Synthèse et détermination structurale du composé

$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Introduction :

Les diphosphates ont fait l'objet de nombreuses investigations au cours de ces dernières années.

Plusieurs composés de formules générales $A^I_2B^{II}P_2O_7$ ont été mis en évidence tels que : $Li_2BaP_2O_7$ [1] ; $Li_2CuP_2O_7$ [2] ; $Li_2PbP_2O_7$ [3] ; $Na_2PbP_2O_7$ [4] et β - $Na_2CuP_2O_7$ [5].

La préparation systématique et l'étude structurale des diphosphates $M_2P_2O_7$ et $(A,M)_2P_2O_7$ avec A et/ou M un alcalino-terreux ou bien un métal bivalent 3d ont été redéterminés au cours de ces deux dernières décades.

Les systèmes binaires $Sr_2P_2O_7$ [6] et $Mg_2P_2O_7$ [7] ont été déterminés par Calvo qui a reporté le α - CaP_2O_7 [8] qui est isotype du $SrMgP_2O_7$ mais avec des données cristallographiques insuffisantes [9], cette structure a été redéterminée [10].

Quand au diphosphate de titane TiP_2O_7 [11], ce composé a fait l'objet de notre recherche, on a essayé de réaliser l'insertion de cation mono et bivalent dans cette structure.

Les résultats ont abouti à des poudres cristallines de couleur mauves.

L'insertion du cadmium dans cette structure nous a permis d'obtenir deux phases, l'une sous forme de poudre cristalline mauve, l'autre est sous forme de cristaux transparents, nous nous sommes intéressés au cristaux, l'analyse par microsonde nous a permis de déduire la formule de ce dernier qui est le $Cd_2P_2O_7$.

La structure du cristal a été réexaminé au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles ; l'étude confirme la structure précédemment déterminée [12], mais fournit un modèle avec une structure présentant des polyèdres moins distordus et des données cristallographiques plus précises.

III.1- Synthèse du composé :

Ce composé a été obtenu lors de la synthèse du $Cd_{0.5}TiP_2O_7$, à l'état solide à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, d'oxyde de titane TiO_2 et d'oxyde de cadmium CdO selon la réaction :



Ces réactifs pesés en quantités stoechiométriques ont été mélangés et finement broyés dans un mortier en agate, puis chauffés à une température de 450° C afin de décomposer le phosphate. Après avoir vérifié la perte de masse, on ajoute la quantité nécessaire du titane métallique, le mélange est placé en suite dans un tube de silice scellé sous vide puis porté à une température de 1100° C durant 7 jours.

Cette synthèse a mené à deux phases, une sous forme de poudre cristalline de couleur mauve, l'autre était sous forme de plaquette de cristaux transparent.

Nous nous sommes intéressés dans notre étude à ces cristaux.

III.2- Détermination structurale :

Différents cristaux ont été testés par diffraction des rayons X. Un cristal incolore de dimension 0.50×0.40×0.15mm sous forme de plaquettes a été sélectionné pour la détermination structurale.

Les paramètres de mailles ont été déterminés à l'aide d'un diffractomètre (STOE IPDS2) portant sur 4542 réflexions avec des angles compris entre 3.1 et 29.4 degrés.

Les intensités diffractées par le monocristal ont été enregistrées avec le même diffractomètre selon les conditions reportées dans le tableau. III.1 :

Tableau III.1 : Données cristallographiques du Cd₂P₂O₇

Données cristallographiques :

Formule	Cd ₂ P ₂ O ₇
Système Cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P $\bar{1}$
Paramètres de la maille :	a=6.6075 (13) Å b=6.6371 (13) Å c=6.7887 (14) Å α =95.82 (3) ° β =115.13 (3) ° γ =82.24 (3) °
Volume	V=266.75 (11) Å ³
Z	2

Densité (g/cm ³) calculée	4.964(2)
Mesures des intensités :	
Radiation utilisée	MoK α
Angle de Bragg minimal (°)	3.1°
Angle de Bragg maximal (°)	29.4°
Réflexions standard	4542
Réflexions mesurées	2251
Réflexions indépendantes	1189
Coefficient d'absorption μ	8.57 (mm ⁻¹)
Correction d'absorption : [13]	Tmin=0.162 ; Tmax=0.314
Affinement :	
Affinement sur F ²	
R [F ² > 2 σ (F ²)]	0.022
S	1.25
1189 réflexions	
101 paramètres	
Rw F ²)=1/ [σ^2 (F ₀ ²) + (0.0173 P) ² + 0.5407 P]	0.055
Où P= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	
$\Delta \ell_{\max}$	0.54 e Å ⁻³
$\Delta \ell_{\min}$	-0.88 e Å ⁻³
Correction d'extinction [14]	
Coefficient d'extinction	0.292(7)

$$U_{eq} = (1/3) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U^{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

$$B_{eq} = 8 \pi^2 U_{eq}$$

Tableau III.2 : Paramètres atomiques du Cd₂P₂O₇

Atomes	x	y	z	B (Å ²)
Cd1	0.27522 (4)	0.36011 (4)	0.33760 (4)	0.01039 (12)
Cd2	0.11672 (4)	0.16059 (3)	0.74836 (4)	0.00682 (12)
P1	0.36229 (15)	0.86612 (13)	0.18989 (15)	0.00487 (19)
P2	0.23622 (15)	0.65878 (12)	0.75488 (14)	0.00449 (19)
O1	0.4032 (4)	0.7487 (4)	0.9858 (4)	0.0078 (5)
O2	0.0690 (5)	0.8336 (4)	0.6354 (4)	0.0099 (5)
O3	0.6004 (4)	0.8650 (4)	0.3669 (4)	0.0082 (5)
O4	0.3913 (4)	0.5669 (4)	0.6495 (4)	0.0079 (5)
O5	0.2578 (5)	0.0810 (4)	0.1129 (4)	0.0091 (5)
O6	0.1009 (5)	0.5043 (4)	0.7858 (5)	0.0112 (5)
O7	0.2109 (4)	0.7452 (4)	0.2351 (4)	0.0096 (5)

Tableau III.3 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes :

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cd1	0.00774(18)	0.01239(17)	0.01146(19)	-0.00300(11)	0.00504(13)	-0.00500(11)
Cd2	0.00723(17)	0.00594(16)	0.00851(18)	-0.00034(10)	0.00447(13)	0.00074(10)
P1	0.0038(4)	0.0065(4)	0.0049(4)	-0.0010(3)	0.0022(3)	0.0009(3)
P2	0.0046(4)	0.0042(4)	0.0053(4)	-0.0015(3)	0.0026(3)	-0.0006(3)
O1	0.0040(12)	0.0133(11)	0.0068(12)	-0.0027(9)	0.0032(10)	-0.0026(9)
O2	0.0108(13)	0.0076(11)	0.0095 (13)	0.0006(9)	0.0030(11)	-0.0001(9)
O3	0.0038(12)	0.0110(11)	0.0081(12)	-0.0011(9)	0.0009(10)	-0.0004(9)
O4	0.0075(12)	0.0090(11)	0.0096(12)	-0.0022(9)	0.0056(10)	-0.0007(9)
O5	0.0110(13)	0.0057(10)	0.0090(12)	0.0011(9)	0.0030(10)	0.0019(8)

O6	0.0097(13)	0.0085(11)	0.0188(14)	-0.0042(9)	0.0086(11)	0.0000(9)
O7	0.0080(13)	0.0116(11)	0.0130(13)	-0.0015(9)	0.0069(10)	0.0042(9)

Tableau III.4 : Distances et angles dans le tétraèdre P (1)-O4

P(1)	O(7)	O(3)	O(5 ^v)	O(1 ^{vi})
O(7)	1.505(3)	2.551(4)	2.555(4)	2.514(3)
O(3)	114.94(16)	1.521(3)	2.542(4)	2.449(4)
O(5 ^v)	114.27(16)	112.48(15)	1.537(3)	2.508(4)
O(1 ^{vi})	106.77(14)	102.09(14)	104.78(15)	1.626(3)

Tableau III.5: Distances et angles dans le tétraèdre P (2)-O4

P2	O4	O2	O6	O1
O4	1.516(3)	2.554(4)	2.552(4)	2.447(3)
O2	114.55(16)	1.520(3)	2.452(4)	2.516(4)
O6	113.72(14)	106.92(16)	1.532(3)	2.567(4)
O1	103.60(14)	107.62(14)	110.26(16)	1.597(3)

Cd1 – O5 :2.260(2)

Cd1 – O4ⁱ :2.283(3)

Cd1 – O4 :2.296(3)

Cd1 – O6ⁱⁱ :2.338(3)

Cd1 – O3ⁱ :2.410(3)

Cd1 – O7 :2.648(3)

Cd2 – O7ⁱⁱ :2.217(3)

Cd2 – O2ⁱⁱⁱ :2.245(2)

Cd2 – O6 :2.263(2)

Cd2 – O3ⁱ :2.294(3)

Cd2 – O5^{iv} :2.334(3)

$\text{Cd}_2 - \text{O}_2^{\text{ii}} : 2.364(3)$

Code de symétrie:

(i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x, y, z+1$; (v) $x, y+1, z$;
 (vi) $x, y, z-1$.

III.6-Comparaison avec le $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ obtenu par Calvo :

Le composé	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (CA)	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (BW)
Couleur	Incolore	Incolore
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
Paramètres de la maille	$a=6.672(8) \text{ \AA}$ $b=6.623(8) \text{ \AA}$ $c=6.858(7) \text{ \AA}$ $\alpha =95.80(10)^\circ$ $\beta =115.38(8)^\circ$ $\gamma =82.38(8)^\circ$	$a=6.6075(13)$ $b=6.6371(13)$ $c=6.7887(14)$ $\alpha =95.82(3)^\circ$ $\beta =115.13(3)^\circ$ $\gamma =82.24(3)^\circ$
R	0.093	0.022
ω R	0.113	0.055

III.3- Description de la structure et discussion :

Bien que la structure du $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ait déjà été rapportée [12], une redétermination semble justifié en raison de plusieurs imprécisions relevées dans les résultats publiés par Calvo. Leur affinement a convergé vers une valeur de facteur de reliabilité de $R(F) = 0.093$ très élevée indiquant une imprécision du modèle structural proposé, de plus il a présenté deux valeurs élevées pour les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes O_3 et O_7 à savoir respectivement (1.15 et 1.04 \AA^2). En outre, une correction d'absorption plutôt douteuse a été appliquée (Calvo a appliqué une correction d'absorption pour un échantillon sphérique alors que le cristal est un parallélépipède).

Une comparaison semble plus appropriée entre les deux cristaux. Les deux ont été préparé presque à la même température celui du (Calvo et al) à 1393K et le notre est à 1373K.

Cependant les paramètres de maille présentés par Calvo sont assez différents de ceux qu'on a trouvé à savoir : $a_{ca} = 6.672(8) \text{ \AA}$, $b_{ca} = 6.623(8) \text{ \AA}$, $c_{ca} = 6.858(7) \text{ \AA}$, $\alpha_{ca} = 95.8(1)^\circ$, $\beta_{ca} = 115.38(8)^\circ$ et $\gamma_{ca} = 82.38(8)^\circ$.

La structure de $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ peut être considérée comme une structure en couches (Fig.1).

Elle est formée de couches d'octaèdres CdO_6 , alternant avec des couches formées de groupement P_2O_7 .

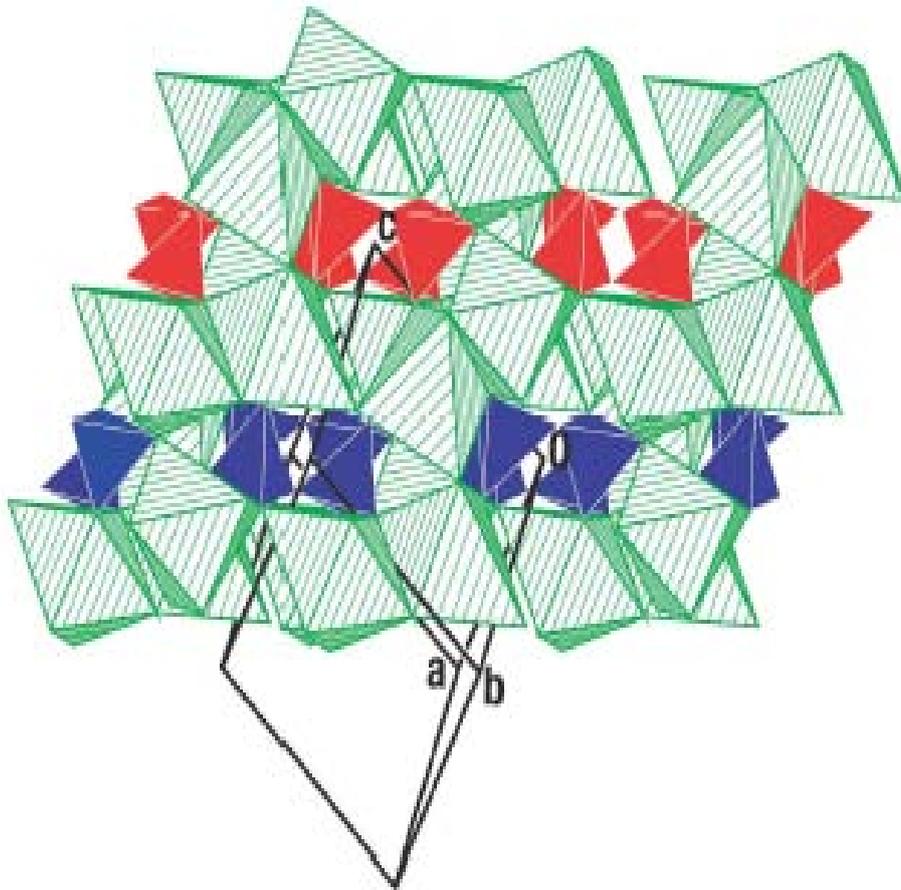


Figure 1 : Projection de la structure de $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ le long de $[\bar{1}\bar{1}0]$ montrant son caractère lamellaire.

Les couches d'octaèdres CdO_6 se composent de chaînes ondulées le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Fig.2) formées d'octaèdres CdO_6 partageant une arête commune.

Les chaînes parallèles sont reliées entre elles par le sommet des polyèdres. Dans ces chaînes infinies les groupements P_2O_7 sont reliés par les sommets avec des octaèdres CdO_6 faisant ainsi l'interconnexion avec les différentes couches.

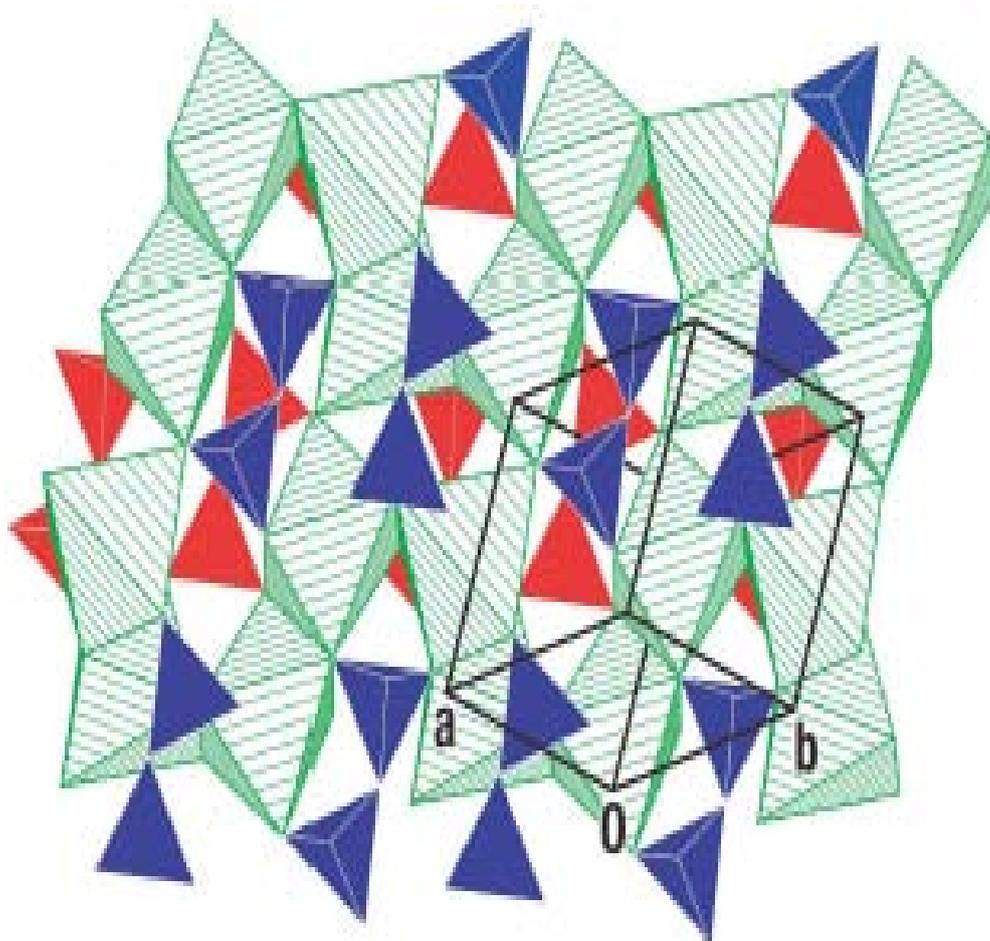


Figure 2 : Projection de la structure de $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ le long de $[\bar{2} \bar{2} 1]$.

Les chaînes d'octaèdres CdO_6 d'aspect ondulé sont reliées par les groupements P_2O_7

Les distances P-O et les angles O-P-O sont ceux qu'on retrouve dans les diphosphates.

P-O : 1.505(3) - 1.626(3) Å et O-P-O : 102.09 (14) – 114.94 (16)° pour le P1.

P-O : 1.516(3) - 1.597(3) Å et O-P-O : 103.60 (14) – 114.55 (16)° pour le P2.

Les tétraèdres PO_4 sont presque réguliers avec des distances O-O entre 2.447(3) – 2.567(4) Å, mais les atomes P1 et P2 sont déplacés respectivement de 0.144 (4) et 0.062 (3) Å par rapport au centre de gravité de leurs tétraèdres [15]. Une configuration éclipsee et un angle P-O-P de 132.56 (17) ° sont observés dans les unités $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

Chaque Cd^{2+} est entouré de six atomes d'oxygènes formant des octaèdres liés entre eux par le sommet et partagent un coté (fig. 1 et 2). La coordination du Cd^{2+} peut être décrite comme un octaèdre régulier avec six distances : Cd-O compris entre 2.217(3) – 2.364 (3) Å pour le Cd2,

tandis que le Cd1 il est lié à cinq oxygène de distances : 2.260(2) – 2.410(3) Å et un sixième oxygène de distance de 2.648(3) formant ainsi un octaèdre déformé, ces valeurs sont dans la gamme trouvée pour l’octaèdre CdO₆ dans la structure CdV₂(P₂O₇)₂[16], Cd₂V₂O₇ [17] et le CdMP₂O₇ (M=Sr ou Ba)[18].

La structure de Cd₂P₂O₇ appartient à la série du diphosphate α -CaP₂O₇ (Calvo, 1968) qui est du type du dichromate où le groupement [P₂O₇] présente une conformation éclipsée.

La structure de Cd₂P₂O₇ représente ainsi la limite inférieure des séries des alcalino-terreux.

Le calcul des valences électrostatiques (Brown, 2002) [19] à la suite de l’affinement de la structure en utilisant le programme mis au point par (Adams, 2004) [20] donne respectivement les valeurs de : 1.80(u.v) pour l’atome Cd1 qui est entouré par six atomes voisins est 2.12(u.v) pour l’atome Cd2 qui lui est entouré ainsi par six atomes, quand au phosphore P1 présente une valeur de 4.91 (u.v) et P2 4.95 (u.v) ces deux phosphores sont entourés de 4 atomes voisins et une valeur pour l’indice d’instabilité global égal à 0.103 (u.v). Bien que cette dernière valeur soit grande elle est dans les limites observées pour les structures stables, les valences des ions Cd²⁺ (valeur escomptée de 2 u.v) indiquent clairement une légère imperfection du modèle proposé.

Aucune des explications données par Brown (2002) pour les valences inhabituelles ne semble s’appliquer à Cd₂P₂O₇.

Dans un premier temps nous avons pensé que l’un des sites des Cadmium en l’occurrence le site occupé par Cd1 était partiellement occupé, mais l’analyse effectuée par microsonde sur l’échantillon nous a confirmé la composition exacte du composé c’est - à -dire que les deux sites du cadmium étaient pleinement occupés.

De plus, un état d’oxydation différent pour le cadmium est fort peu probable, car jusqu’à maintenant on n’a jamais rencontré un degré d’oxydation supérieur à deux pour le cadmium et que le Cd⁺¹ est très instable [21].

Enfin la possibilité d’avoir un autre groupe d’espace en l’occurrence le sous groupe de P $\bar{1}$ a été testée.

L’affinement de la structure dans le groupe P1 non centro symétrique n’aboutit pas à un modèle de structure plus raisonnable, cependant il restait la possibilité de l’existence d’une surstructure à cause du phénomène de relaxation.

En effet bien que la littérature concernant la structure de Cd₂P₂O₇ soit rare, en ce qui concerne les autres diphosphates elle est tout à fait abondante.

Il a été noté que dans les autres diphosphates pas plus de quatre polymorphes thermotropiques ont été observés [22], mais un seul de type barotropique l’a été [23,24],

et le plus important on a rapporté des transitions de phase diffuse pour ce type de composés [25].

Les polymorphes à basse température sont principalement des surstructures des phases haute température.

Au vu de toutes ces observations nous avons regardé de plus près les strates reconstruites de l'espace réciproque, nous avons constaté l'existence de réflexions satellites, qui sont assez faibles dans la collection des intensités qu'on a utilisé pour la détermination de la structure, et de ce fait ne peuvent être utilisés pour la détermination d'une phase modulée. Pour cela nous sommes limités à la présentation d'une structure moyenne du diphosphate de cadmium dans ce travail.

Enfin, il faut signaler que les valeurs du cadmium dans la monteponite [26] et dans le peroxyde de cadmium [27] sont très élargées des valeurs connues à savoir 1.76uv et 2.17uv, ceci peut nous amener à penser que les composés au cadmium nécessitent une approche plus élaborée que la théorie des valence électrostatique.

Bibliographie :

- [1] Nezha Dridi, E.Arbib, Ali Boukhari and Elizabeth M. Holt, *Acta Cryst.*(2002). C58, i74-i75.
- [2] Spirlet, M.R, Rebizant, J. and Liegeois – Duyckaerts, M.(1993) , *Acta Cryst.*C49, 209-211.
- [3] Laligant, y.(1992b). *Eur.J. Solid State Inorg .Chem.*29, 239-247.
- [4] Laligant, y.(1992a). *Eur.J. Solid State Inorg .Chem.*29, 83-94.
- [5] Erragh, F., Boukhari,A., Abraham, F. and Elouadi, B.(1995). *J.Solid State Chem.*120,23-31.
- [6] Calvo, C. (1965). *Can.J. Chem.* 43, 1139-1146.
- [7] Calvo, C.(1967). *Acta Cryst.* A23, 289-295.
- [8] Calvo, C.(1968a).*Inorg.Chem.*7,1345-1351.
- [9] Calvo, C.(1968b). *J.Electrochem.Soc.* 115, 1095-1096.
- [10] Aziz Alaoui Tahiri et Al , *Acta Cryst.*(2002). E58, i9-i11.
- [11] Sanz, J., Iglesias, J.E., Soria, J., Losilla, E.R., Aranda, M.A.G.and Bruque, S.(1997). *Chem. Mater.*9, 996-1003.
- [12] C.Calvo and P.K.L.Au², *Candian Journal of Chemistry.* Vol.47, (1969)
- [13]Sheldrick, G.M.(1996) .SHELXTL.Version 5.04.Siemens Analytical X-ray.Instruments.Inc.,Madison, Wisconsin, USA.
- [14] Sheldrick, G.M.(1997) .SHELXL97.University of Göttingen,Germany.
- [15]Baur, W.H., Wenninger, G., Roy, R.D.And Kassner, D. (1986). *SADIAN 91* .University of Frank Furt. Germany.
- [16] Boudin, S., Grandin, A., Leclaire, A., Borel, M.M.And Raveau,B.(1994). *Acta Cryst.* C50, 840 -842.
- [17] Au,P.K.L.and Calvo,C.(1967).*Can.J.Chem.*45,2297-2302.
- [18] Alaoui El Belghiti, A.And Boukhari, A. (1991). *Acta Cryst.* C47 , 473-477.
- [19] Brown, I.D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Method.* IUCR.Monographs on Crystallography No . New York: Oxford University Press inc.
- [20] Adams, S.(2004).Soft BV, Version 0.96, National University of Singapore. <http://Kristall.uni-mki.gwdg.de/softBV>.
- [21] Cotton, F.A. And Wilkinson, G. (1972) *Advanced Inorganic Chemistry.* New York: interscience Publishers.
- [22]Assaoudi, H., Butler, I.S., Kozinski, J. And Béranger-Galiépy, F.(2005).*J. Chem. Crystallogr.*35, 49-59.

- [23] Carlson, S. And Krogh Andersen, A.M.(2001). J . Appl. Cryst. 34, 7-12.
- [24] Lipinska – Kalita, K. E., Kruger, M.B., Carlson, S. And Krogh Andersen, A.M.(2003). Physica B337, 221 -229.
- [25] Dojcilović, J., Novaković, L., Napijalo, M.M And Napijalo, M. Lj .(1994). Mater. Chem Phys. 39, 76-79.
- [26] Cimino,A.and Marezio,M.(1960).J.Phys.Chem.Solids,17,57-64.
- [27] Hoffman,C.W. W.,Rapp,R.C.and Mooney,R.W.(1959).J.Am.Chem.Soc.81,3830-3834.

Chapitre IV

I- Insertion dans la structure de TiP_2O_7

I- Insertion dans la structure de TiP_2O_7

L'insertion de cations mono et bivalents dans la structure de TiP_2O_7 a été l'objet de notre recherche, plusieurs essais ont été réalisés, en changeant à chaque fois les conditions de travail selon nos moyens, peu d'entre eux ont donné des résultats intéressants.

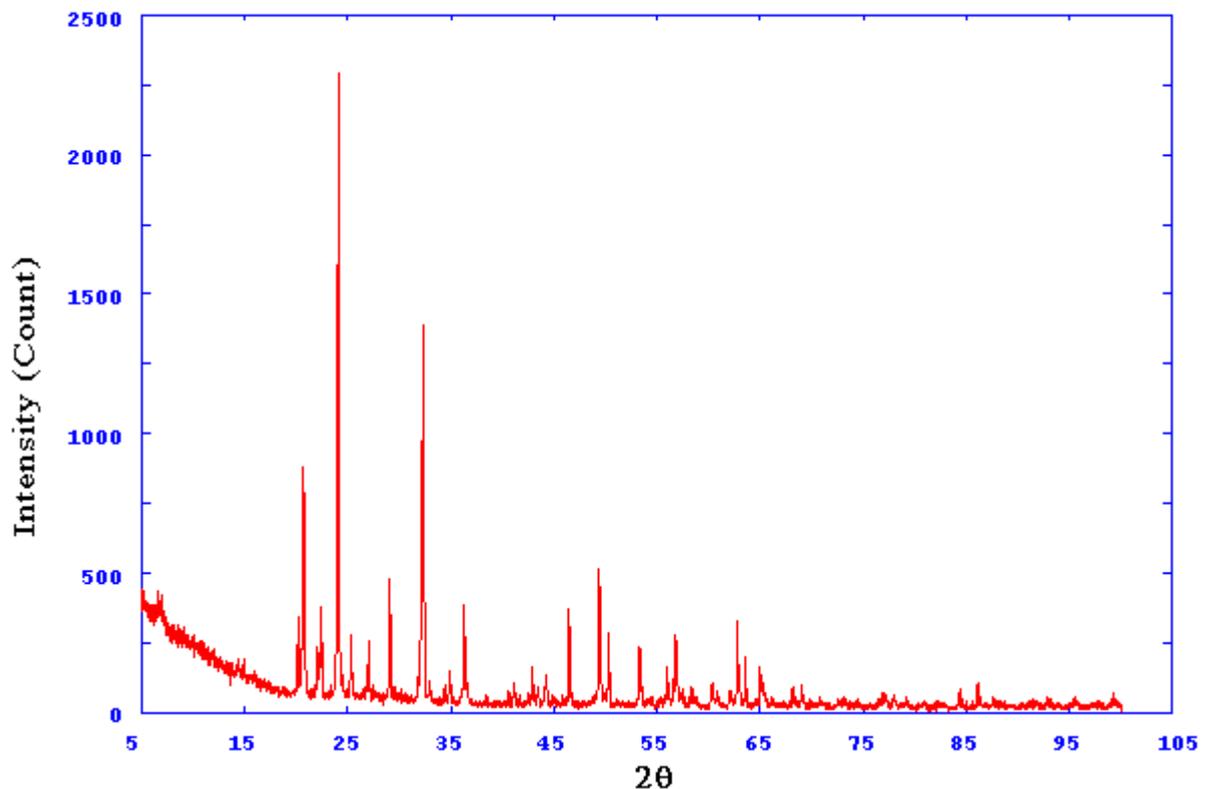
Synthèse :

La synthèse a été réalisée à l'état solide à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, d'oxyde de Titane TiO_2 et de carbonate ACO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ca}$) ; ou d'oxyde $A'O$ ($A'=\text{Pb}$) ; ou bien d'oxyde $A''_2\text{O}_3$ ($A''=\text{Bi}, \text{Sb}$).

Ces mélanges pesés et finement broyés dans un mortier en agate subit un chauffage préliminaire de 450°C afin de décomposer le phosphate et le carbonate, en suite, selon les coefficients stoechiométriques on ajoute la quantité nécessaire du titane métallique dans des tubes de silice scellé sous vide et porté à une température de 1100°C durant 7 jours.

1- $\text{Ca}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$a = 8.899848 \text{ \AA}, \alpha = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$b = 4.278533 \text{ \AA}, \beta = 99.874146 \text{ DEG}$$

$$c = 7.356981 \text{ \AA}, \gamma = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$V = 275.99 \text{ \AA}^3$$

Résultat obtenu par le programme

Ca_{0.5}TiP₂O₇

14.445000

20.238001

20.740000

22.466000

24.136999

25.372000

27.055000

29.139999

32.334000

34.945000

42.951000

44.328999

46.509998

49.438999

50.301998

53.320999

56.034000

56.655998

56.873001

62.862999

63.625999

CYCLE RESULTS

.007718 .032414 .011295 .003202 .000000 .000000
 .007718 .032414 .011295 .003202 .000000 .000000
 .007718 .032414 .011295 .003202 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 15

TOTAL NUMBER OF LINES = 21

A = 8.899848 .001338 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 4.278533 .001399 A BETA = 99.874146 .018232 DEG

C = 7.356981 .001212 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 275.99 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

-1	0	1	.015814	.015811	.000004	14.449	14.447	6.1254
2	0	0	.030876	.030873	.000003	20.241	20.240	4.3838
0	1	0	.032401	.032414	-.000012	20.740	20.744	4.2793
			.037947		22.466		3.9543	
0	1	1	.043718	.043709	.000009	24.138	24.135	3.6841
-1	1	1	.048228	.048225	.000003	25.372	25.371	3.5076
1	1	1	.054715	.054629	.000086	27.055	27.033	3.2931
-2	0	2	.063243		29.131			
2	1	0	.063284	.063287	-.000003	29.140	29.141	3.0621
0	1	2	.077528	.077593	-.000066	32.334	32.348	2.7665
3	0	1	.090149	.090365	-.000217	34.945	34.988	2.5655
3	0	2	.133857		42.922			
0	1	3	.134032	.134068	-.000036	42.951	42.957	2.1040
-3	0	3	.142330	.142298	.000033	44.329	44.324	2.0418
4	1	0	.155886	.155905	-.000019	46.510	46.513	1.9510
-3	1	3	.174712		49.415			
0	2	2	.174871	.174834	.000037	49.439	49.433	1.8420
0	0	4	.180630	.180718	-.000089	50.302	50.315	1.8124
1	0	4	.201334	.201245	.000089	53.321	53.308	1.7167
5	0	1	.220261		55.980			
-5	1	1	.220650	.220653	-.000003	56.034	56.034	1.6399
-3	2	2	.225168	.225085	.000083	56.656	56.645	1.6233

```

5 1 0 .225369 56.684
4 1 2 .226752 .226702 .000049 56.873 56.866 1.6176
-3 2 3 .271940 .271953 -.000013 62.863 62.865 1.4771
6 0 0 .277886 .277855 .000030 63.626 63.622 1.4613

```

NUMBER OF OBS. LINES = 21

NUMBER OF CALC. LINES = 25

M(20)= 28 AV.EPS.= .0000449

F 20 = 23.(.008200, 110)

M(21)= 27 AV.EPS.= .0000441

F 21 = 23.(.007984, 115)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

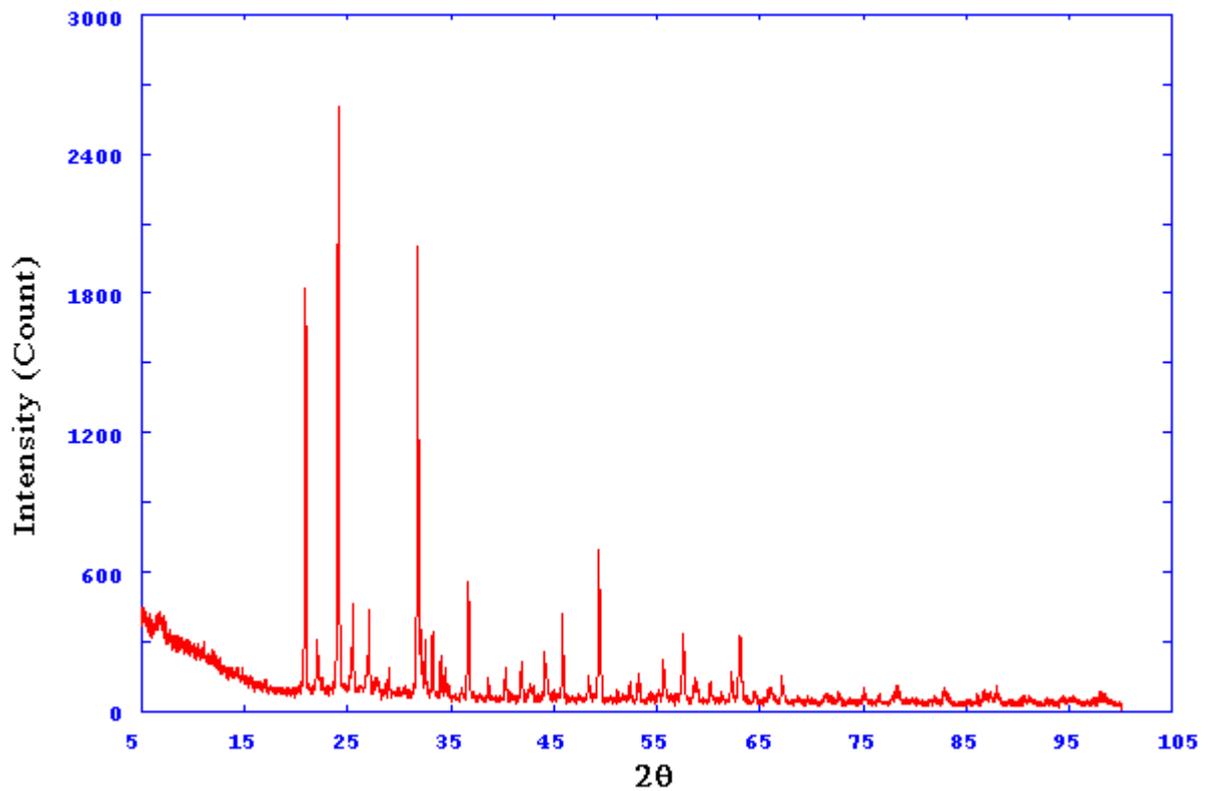
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 28 UNINDEXED IN THE TEST= 1

2-Sr_{0.5}TiP₂O₇:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$a = 8.924098 \text{ \AA}, \text{ ALFA} = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$b = 4.256684 \text{ \AA}, \text{ BETA} = 97.280525 \text{ DEG}$$

$$c = 7.562524 \text{ \AA}, \text{ GAMMA} = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$\text{VOLUME} = 284.96 \text{ \AA}^3$$

Résultat obtenu par le programme

Sr_{0.5} TiP₂O₇

20.847000

21.962000

24.018999

25.417999

26.974001

31.712000

32.412998

33.155998

33.953999

38.596001

40.224998

44.049999

44.235001

45.772999

48.282001

53.119999

55.563999

58.715000

62.963001

65.768997

CYCLE RESULTS

.007572 .032747 .010544 .002265 .000000 .000000
 .007572 .032747 .010544 .002265 .000000 .000000
 .007572 .032747 .010544 .002265 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 17

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 8.924098 .002520 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 4.256684 .000874 A BETA = 97.280525 .044125 DEG

C = 7.562524 .002581 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 284.96 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

0	1	0	.032755	.032747	.000007	20.854	20.852	4.2562
-2	0	1	.036284	.036304	-.000020	21.962	21.968	4.0439
0	1	1	.043295	.043292	.000003	24.019	24.018	3.7020
-1	1	1	.048400	.048599	-.000199	25.418	25.471	3.5014
1	0	2	.054314	.054279	.000036	26.954	26.945	3.3052
0	1	2	.074649	.074924	-.000275	31.712	31.772	2.8193
-1	1	2	.077897	.077967	-.000070	32.413	32.428	2.7599
2	1	1	.078110			32.459		
2	0	2	.081408	.081525	-.000117	33.156	33.181	2.6998
3	0	1	.085257	.085488	-.000231	33.954	34.001	2.6381
1	0	3	.109218	.109265	-.000047	38.596	38.605	2.3308
3	1	1	.118243	.118235	.000007	40.225	40.224	2.2401
4	0	1	.140633	.140758	-.000125	44.050	44.071	2.0541
0	2	1	.141758	.141534	.000224	44.235	44.198	2.0459
1	1	3	.142012			44.277		
1	2	1	.151249	.151371	-.000122	45.773	45.792	1.9807
-1	0	4	.167222			48.275		
-2	2	1	.167268	.167293	-.000025	48.282	48.286	1.8834
-1	1	4	.199929	.199969	-.000039	53.120	53.126	1.7227
2	0	4	.217257	.217115	.000142	55.564	55.544	1.6526
1	2	3	.240352	.240254	.000098	58.715	58.702	1.5712
6	0	0	.272717	.272599	.000118	62.963	62.948	1.4750

0 3 0 .294792 .294726 .000066 65.769 65.761 1.4187

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 23

M(20)= 12 AV.EPS.= .0000987

F 20 = 9.(.018551, 127)

M(20)= 12 AV.EPS.= .0000987

F 20 = 9.(.018551, 127)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

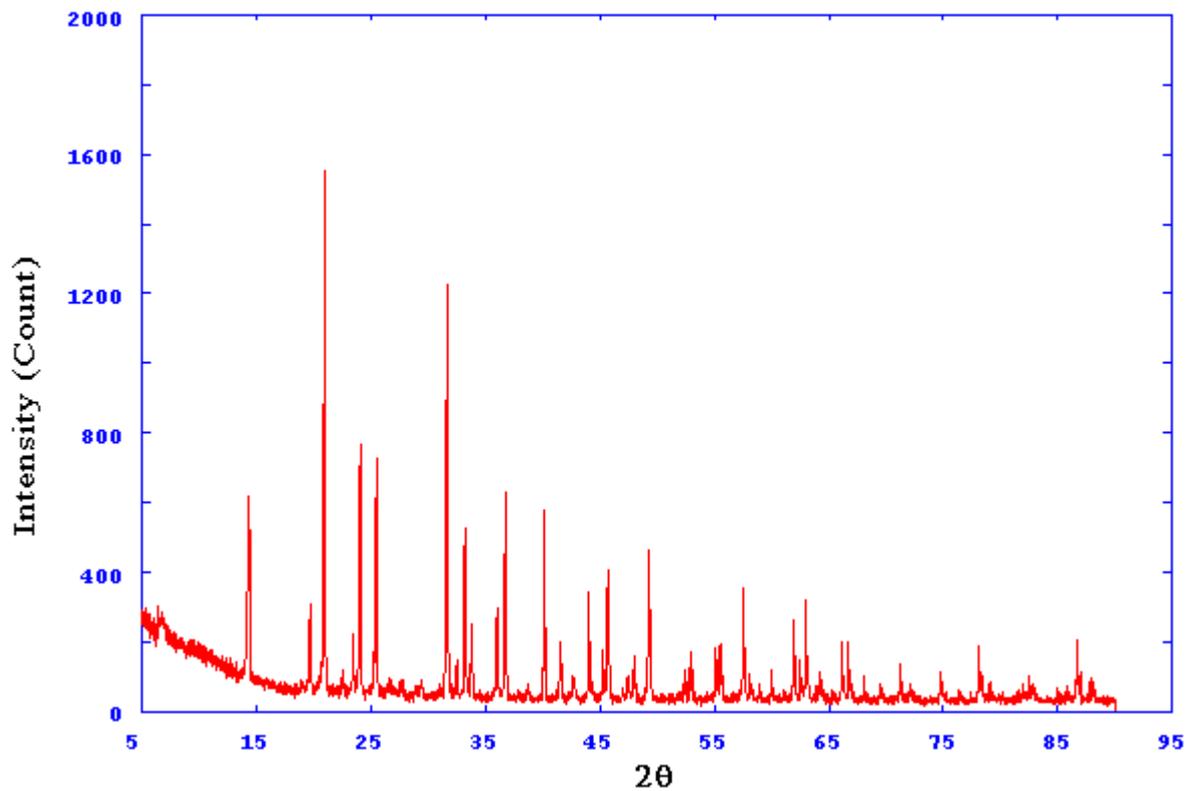
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

0 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 12 UNINDEXED IN THE TEST= 0

3-Pb_{0.5} TiP₂O₇:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$a = 8.468964 \text{ .000589 } \text{Å}, \text{ ALFA} = 90.000000 \text{ .000000 DEG}$$

$$b = 8.468964 \text{ .000589 } \text{Å}, \text{ BETA} = 90.000000 \text{ .000000 DEG}$$

$$c = 22.729469 \text{ .002199 } \text{Å}, \text{ GAMMA} = 120.000000 \text{ .000000 DEG}$$

$$\text{VOLUME} = 1411.82 \text{ Å}^3$$

Résultat obtenu par le programme

Pb_{0.5}TiP₂O₇

14.343000

19.716000

20.955000

23.462999

24.059999

25.504000

31.662001

32.519001

33.237999

33.797001

36.011002

36.738998

40.118000

41.568001

42.655998

44.048000

45.258999

45.686001

47.993999

49.275002

CYCLE RESULTS

.011031 .001149 .000000 .000000 .000000 .000000

.011031 .001149 .000000 .000000 .000000 .000000

.011031 .001149 .000000 .000000 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 16

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 8.468964 .000589 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 8.468964 .000589 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 22.729469 .002199 A GAMMA = 120.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 1411.82 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

1	0	2	.015625	.015625	.000000	14.361	14.361	6.1625
1	0	4	.029410	.029407	.000003	19.749	19.748	4.4917
1	1	0	.033071	.033092	-.000021	20.955	20.962	4.2358
0	0	6	.041349	.041347	.000002	23.465	23.465	3.7881
1	1	3	.043446	.043428	.000018	24.062	24.057	3.6956
2	0	2	.048722	.048716	.000006	25.504	25.502	3.4898
1	1	6	.074420	.074439	-.000018	31.662	31.666	2.8237
2	1	1	.078393	.078362	.000031	32.519	32.512	2.7512
2	1	2	.081800	.081808	-.000008	33.238	33.240	2.6933
1	0	8	.084493	.084536	-.000043	33.797	33.806	2.6500
2	1	4	.095548	.095590	-.000042	36.011	36.019	2.4920
3	0	0	.099316	.099275	.000041	36.739	36.731	2.4443
2	0	8	.117628			40.116		
3	0	4	.117640	.117651	-.000011	40.118	40.120	2.2459
1	0	10	.125916	.125883	.000033	41.568	41.562	2.1708
1	1	9	.126122			41.604		
2	2	0	.132282	.132367	-.000084	42.656	42.670	2.1179
3	0	6	.140621	.140622	-.000001	44.048	44.048	2.0542
1	1	10	.147944			45.242		
3	1	2	.148048	.147991	.000057	45.259	45.250	2.0020
2	1	8	.150705	.150719	-.000014	45.686	45.688	1.9842
2	2	4	.150743			45.692		
0	0	12	.165396	.165387	.000008	47.994	47.993	1.8941
2	2	6	.173785	.173713	.000072	49.275	49.264	1.8478

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 24

M(20)= 43 AV.EPS.= .0000257

F 20 = 52.(.004899, 79)

M(20)= 43 AV.EPS.= .0000257

F 20 = 52.(.004899, 79)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

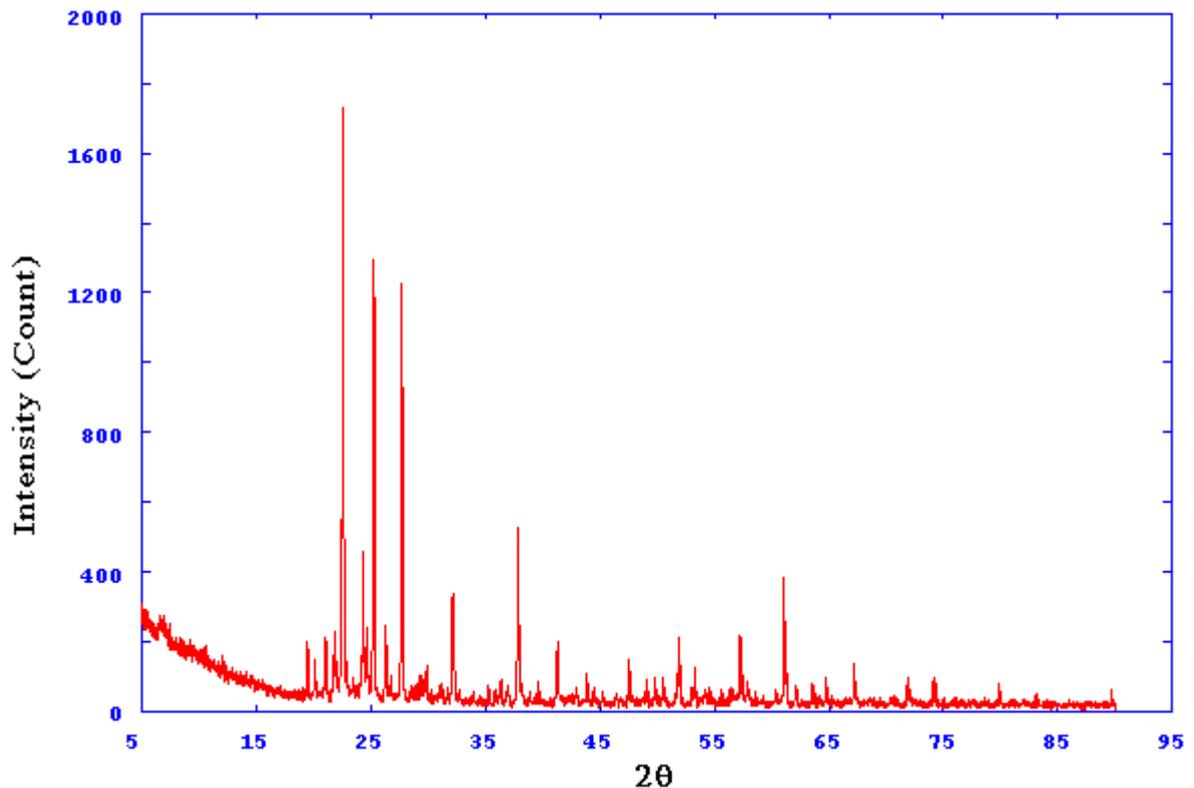
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

0 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 43 UNINDEXED IN THE TEST= 0

4-Sb_{0.33}TiP₂O₇:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

a = 16.980141 .004964 Å, ALFA = 90.000000 .000000 DEG

b = 7.871393 .002874 Å, BETA = 100.310959 .054555 DEG

c = 4.304155 .003666 Å, GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

VOLUME = 565.99 Å³

Résultat obtenu par le programme

Sb_{0.33}TiP₂O₇:

19.490999
21.753000
22.552000
25.263000
27.721001
29.010000
29.506001
30.980000
32.123001
33.123001
37.862999
38.879002
39.616001
41.305000
43.838001
47.566002
49.030998
50.478001
51.888000
53.263000
54.622002

CYCLE RESULTS

.002126 .009577 .033089 .003003 .000000 .000000
.002126 .009577 .033089 .003003 .000000 .000000
.002126 .009577 .033089 .003003 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 13

TOTAL NUMBER OF LINES = 21

A = 16.980141 .004964 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG
B = 7.871393 .002874 A BETA = 100.310959 .054555 DEG
C = 4.304155 .003666 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG
UNIT CELL VOLUME = 565.99 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

3	1	0	.028708	.028711	-.000003	19.510	19.511	4.5463
-2	0	1	.035605	.035588	.000017	21.753	21.748	4.0823
1	0	1	.038234	.038218	.000016	22.552	22.547	3.9394
0	2	0	.038307			22.574		
1	1	1	.047850	.047794	.000056	25.271	25.256	3.5214
2	1	1	.057175			27.668		
3	2	0	.057388	.057441	-.000053	27.721	27.734	3.2155
5	1	0	.062732	.062728	.000004	29.010	29.009	3.0755
-4	1	1	.064848	.064673	.000175	29.506	29.465	3.0249
-5	0	1	.071228			30.958		
0	2	1	.071326	.071396	-.000069	30.980	30.995	2.8843
1	2	1	.076524			32.118		
6	0	0	.076546	.076539	.000007	32.123	32.121	2.7842
-3	2	1	.081250	.081523	-.000273	33.123	33.180	2.7024
3	3	0	.105260	.105325	-.000065	37.863	37.875	2.3743
5	1	1	.110763	.110830	-.000067	38.879	38.891	2.3145
6	2	0	.114832	.114845	-.000013	39.616	39.618	2.2731
1	3	1	.124397	.124408	-.000011	41.305	41.307	2.1840
5	3	0	.139349	.139342	.000007	43.838	43.837	2.0635
5	2	1	.139560			43.873		
2	1	2	.162447			47.538		
6	3	0	.162630	.162729	-.000099	47.566	47.581	1.9101
-3	2	2	.171782			48.971		
9	0	0	.172175	.172212	-.000037	49.031	49.037	1.8564
3	4	0	.172362			49.059		
9	1	0	.181813	.181788	.000024	50.478	50.474	1.8065
2	2	2	.191177			51.856		
1	4	1	.191400	.191445	-.000045	51.888	51.895	1.7607
2	4	1	.200929	.200826	.000103	53.263	53.248	1.7185
9	2	0	.210516	.210518	-.000003	54.622	54.622	1.6789

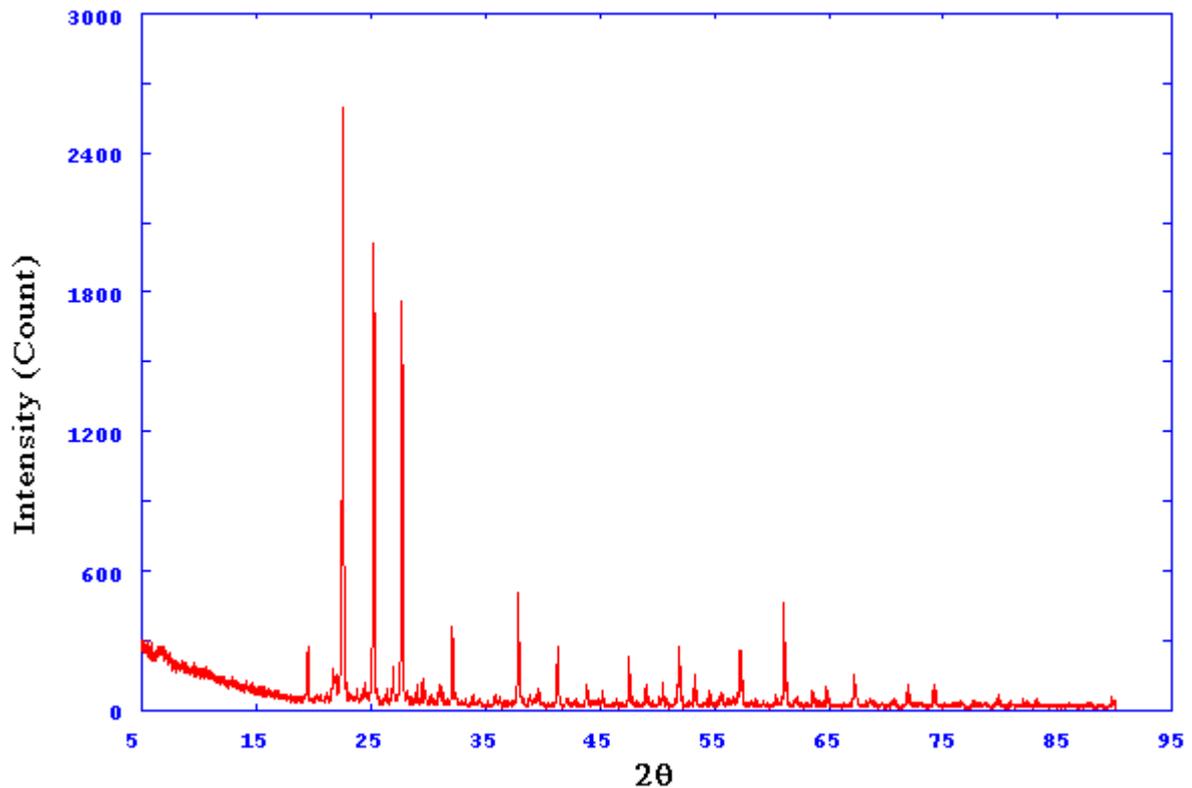
NUMBER OF OBS. LINES = 21

NUMBER OF CALC. LINES = 30

M(20)= 12 AV.EPS.= .0000573
 F 20 = 13.(.011539, 141)
 M(21)= 13 AV.EPS.= .0000547
 F 21 = 13.(.011006, 147)
 M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108
 F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60
 0 LINES ARE UNINDEXED
 M-TEST= 12 UNINDEXED IN THE TEST= 0

5- Bi_{0.33} TiP₂O₇ :

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$\begin{aligned}
 A &= 10.564294 \text{ \AA}, \text{ ALFA} = 90.000000 \text{ DEG} \\
 B &= 9.644320 \text{ \AA}, \text{ BETA} = 90.000000 \text{ DEG}
 \end{aligned}$$

C = 8.927963 .002102 Å, GAMMA = 90.000000 .000000 DEG
VOLUME = 909.63 Å³

Résultat obtenu par le programme

Bi_{0.33} TiP₂O₇

19.502001
21.958000
22.566000
25.275000
26.944000
27.733000
29.506001
32.125000
37.866001
39.629002
41.310001
43.834999
47.570000
49.032001
50.479000
51.887001
53.263000
57.270000
61.098000
63.567001

CYCLE RESULTS

.005317 .006379 .007444 .000000 .000000 .000000
.005317 .006379 .007444 .000000 .000000 .000000
.005317 .006379 .007444 .000000 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 10

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 10.564294 .001305 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 9.644320 .002794 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 8.927963 .002102 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 909.63 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

2	0	1	.028705	.028711	-.000006	19.509	19.511	4.5465
0	1	2	.036271	.036156	.000115	21.958	21.923	4.0446
1	2	1	.038281	.038278	.000003	22.566	22.565	3.9370
3	0	0	.047848	.047850	-.000002	25.270	25.271	3.5215
2	2	1	.054228			26.932		
3	1	0	.054275	.054229	.000046	26.944	26.932	3.3064
0	3	0	.057415	.057414	.000001	27.728	27.727	3.2147
2	1	2	.057422			27.729		
0	3	1	.064848	.064858	-.000010	29.506	29.508	3.0249
2	2	2	.076555	.076560	-.000005	32.125	32.126	2.7840
3	3	0	.105276	.105264	.000012	37.866	37.864	2.3741
1	4	1	.114830			39.616		
4	0	2	.114843			39.618		
3	0	3	.114905	.114847	.000058	39.629	39.619	2.2724
0	3	3	.124411			41.308		
1	0	4	.124426	.124423	.000003	41.310	41.310	2.1838
5	1	0	.139331	.139296	.000036	43.835	43.829	2.0636
5	0	2	.162656	.162693	-.000037	47.570	47.576	1.9100
1	5	1	.172181	.172244	-.000063	49.032	49.042	1.8564
4	3	2	.172257			49.043		
3	3	3	.172261			49.044		
1	3	4	.181819	.181837	-.000017	50.479	50.482	1.8065
6	0	0	.191393	.191399	-.000007	51.887	51.888	1.7607
1	0	5	.191420			51.891		
			.200929			53.263		1.7185
0	6	0	.229660	.229656	.000003	57.270	57.270	1.6074
4	2	4	.229690			57.274		
2	6	1	.258344	.258367	-.000023	61.098	61.101	1.5155
6	0	3	.258396			61.105		
5	1	4	.258402			61.106		

3 6 0 .277425 .277506 -.000081 63.567 63.577 1.4625
5 2 4 .277540 63.582
4 1 5 .277549 63.583

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 32

M(20)= 24 AV.EPS.= .0000278

F 20 = 18.(.005566, 207)

M(20)= 24 AV.EPS.= .0000278

F 20 = 18.(.005566, 207)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 24 UNINDEXED IN THE TEST= 1

Le tableau suivant présente les différents composés avec leurs différents systèmes et paramètres de mailles.

Tableau 1: Système et paramètres de maille

Le composé	Rayon du cation (Å)	Système	Paramètres de la maille
$\text{Ca}_{0.5} \text{TiP}_2\text{O}_7$	1.05	Monoclinique	$a = 8.899848 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 4.278533 \text{ \AA}, \beta = 99.874146^\circ$ $c = 7.356981 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$ $V = 275.99 \text{ \AA}^3$
$\text{Sr}_{0.5} \text{TiP}_2\text{O}_7$	1.18	Monoclinique	$a = 8.924098 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 4.256684 \text{ \AA}, \beta = 97.280525^\circ$ $c = 7.562524 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$ $V = 284.96 \text{ \AA}^3$
$\text{Pb}_{0.5} \text{TiP}_2\text{O}_7$	1.19	Hexagonal	$a = 8.468964 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 8.468964 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 22.729469 \text{ \AA}, \gamma = 120.000000^\circ$ $V = 1411.82 \text{ \AA}^3$
$\text{Sb}_{0.33} \text{TiP}_2\text{O}_7$	0.76	Monoclinique	$a = 16.980141 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 7.871393 \text{ \AA}, \beta = 100.310959^\circ$ $c = 4.304155 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$ $V = 565.99 \text{ \AA}^3$
$\text{Bi}_{0.33} \text{TiP}_2\text{O}_7$	1.03	Orthorhombique	$a = 10.564294 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 9.644320 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 8.927963 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$ $V = 909.63 \text{ \AA}^3$

II- Synthèse de composés appartenant au système

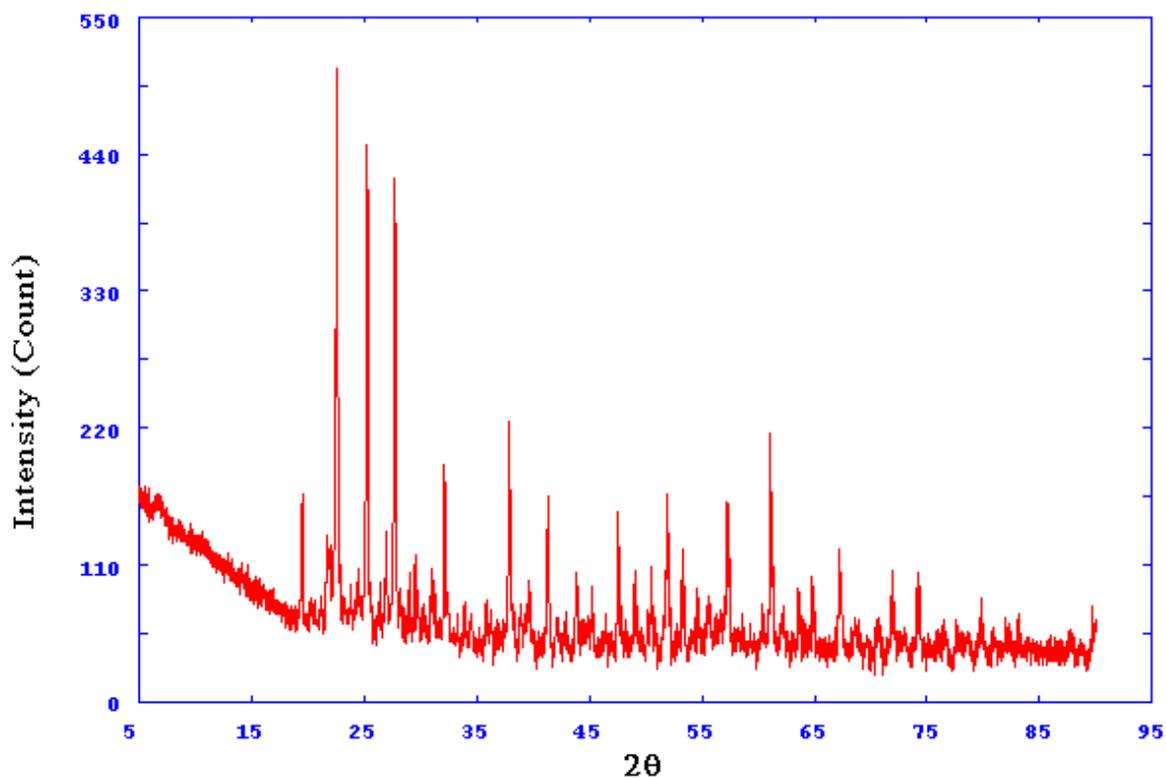
II- Synthèse de composés appartenant au système :
TiO₂-P₂O₅-Ti

La synthèse a mené au composé $Ti_{17}P_6O_{47}$, ce dernier a été obtenu, en faisant réagir l'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ et l'oxyde de Titane TiO_2 , ces deux réactifs subissent un chauffage préliminaire de $450^\circ C$ afin de décomposer le phosphate, en suite dans un tube de silice scellé sous vide on ajoute au mélange réactionnel la quantité nécessaire du titane métallique, selon le pourcentage suivant :

5 % Ti
 80 % TiO_2
 15 % P_2O_5

Le nouveau mélange est en suite chauffé à 800° durant 10 jours

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$a = 3.348782 \pm 0.000474 \text{ \AA}$, $\text{ALFA} = 56.062275 \pm 0.028696 \text{ DEG}$
 $b = 4.424114 \pm 0.001602 \text{ \AA}$, $\text{BETA} = 99.669800 \pm 0.027501 \text{ DEG}$
 $c = 7.027468 \pm 0.002726 \text{ \AA}$, $\text{GAMMA} = 87.565147 \pm 0.015960 \text{ DEG}$
 $\text{VOLUME} = 83.96 \text{ \AA}^3$

Résultat obtenu par le programme

Ti₁₇P₆O₄₇ :

20.131001
24.580999
26.527000
27.396999
33.786999
34.801998
36.046001
43.963001
50.401001
54.235001
54.654999
56.506001
61.101002
62.706001
63.901001
65.799004
68.879997
69.723000

CYCLE RESULTS

.056002 .045301 .018442 .014864 -.016783 -.033187
.056002 .045301 .018442 .014864 -.016783 -.033187
.056002 .045301 .018442 .014864 -.016783 -.033187

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 15

TOTAL NUMBER OF LINES = 18

A = 3.348782 .000474 A ALFA = 56.062275 .028696 DEG

B = 4.424114 .001602 A BETA = 99.669800 .027501 DEG

C = 7.027468 .002726 A GAMMA = 87.565147 .015960 DEG

UNIT CELL VOLUME = 83.96 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
PARAM.

0	1	1	.030546	.030556	-.000010	20.131	20.134	4.4074
0	1	0	.045324	.045301	.000023	24.584	24.578	3.6182
0	1	2	.052688	.052694	-.000007	26.540	26.541	3.3559
1	0	0	.056019	.056002	.000017	27.382	27.377	3.2546
1	1	0	.084445	.084519	-.000075	33.787	33.802	2.6508
1	1	1	.084638			33.827		
1	0	1	.089435	.089307	.000128	34.802	34.776	2.5758
-1	1	2	.095728	.095751	-.000024	36.046	36.051	2.4897
-1	1	3	.140106	.139910	.000196	43.963	43.931	2.0579
0	2	0	.181295	.181204	.000091	50.401	50.387	1.8091
0	1	4	.207769	.207623	.000146	54.235	54.214	1.6899
-1	2	1	.207976			54.264		
0	2	4	.210751	.210777	-.000026	54.655	54.659	1.6779
2	0	0	.224075	.224006	.000069	56.506	56.497	1.6273
-2	1	1	.258366	.258401	-.000034	61.101	61.105	1.5154
-1	2	0	.270722	.270772	-.000050	62.706	62.712	1.4805
-2	1	3	.280038	.280107	-.000068	63.901	63.910	1.4556
0	0	4	.295031	.295071	-.000041	65.799	65.804	1.4182
2	2	1	.319839	.319872	-.000033	68.880	68.884	1.3621
			.326720			68.880		1.3476

NUMBER OF OBS. LINES = 18

NUMBER OF CALC. LINES = 19

M(18)= 39 AV.EPS.= .0000610

F 18 = 27.(.009983, 69)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 39 UNINDEXED IN THE TEST= 1

III- synthèse de composés appartenants au système
TiO₂-P205-V205

La synthèse a mené aux composés suivants :



Synthèse :

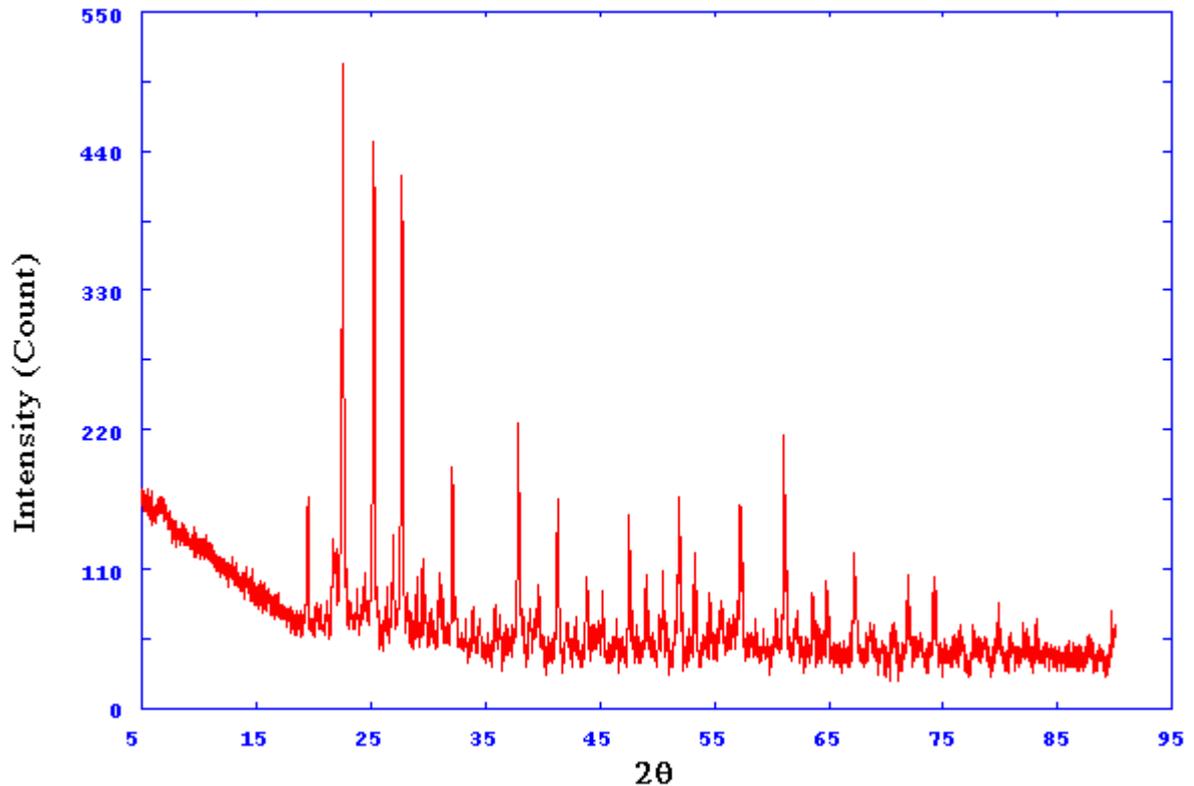
La synthèse a été réalisée à l'état solide à l'air, à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, d'oxyde de Titane TiO_2 et d'oxyde de vanadium selon les coefficients stoechiométriques, ces réactifs subissent un chauffage préliminaire, en suite un nouveaux broyage et un chauffage à des température plus élevées comme il est présenté dans le tableau si dessous :

Tableau 2 : Température et durée de chauffage

Les composés	T1° C	T2° C	La durée
$\text{Ti}_{13}\text{V}_{12}\text{P}_2\text{O}_{61}$	450	700	7 jours
$\text{TiV}_{34}\text{P}_4\text{O}_{97}$	450	725	13 jours

1-Ti₁₃V₁₂P₂O₆₁:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$\begin{aligned} a &= 4.105788 \text{ \AA}, \text{ ALFA} = 85.695793 \text{ DEG} \\ b &= 5.895912 \text{ \AA}, \text{ BETA} = 87.844360 \text{ DEG} \\ c &= 6.233556 \text{ \AA}, \text{ GAMMA} = 78.325966 \text{ DEG} \\ \text{VOLUME} &= 147.32 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Résultat obtenu par le programme

Ti₁₃V₁₂P₂O₆₁:

15.356000
20.278000
21.705999
24.304001
26.134001

26.659000
27.427999
31.000000
32.375999
33.183998
33.325001
36.070000
36.394001
39.200001
41.243999
42.053001
44.044998
45.474998
47.318001
47.848000

CYCLE RESULTS

.036721 .017883 .015365 -.001091 -.010262 -.002285
.036707 .017884 .015366 -.001086 -.010261 -.002287
.036721 .017883 .015365 -.001091 -.010262 -.002285

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 16

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 4.105788 .001562 A ALFA = 85.695793 .050204 DEG

B = 5.895912 .001656 A BETA = 87.844360 .040866 DEG

C = 6.233556 .002450 A GAMMA = 78.325966 .028325 DEG

UNIT CELL VOLUME = 147.32 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

0 1 0 .017893 .017883 .000010 15.374 15.370 5.7586
0 1 1 .031011 .030963 .000048 20.285 20.269 4.3742
0 -1 1 .035453 .035533 -.000079 21.706 21.731 4.0910
1 1 0 .044313 .044342 -.000029 24.304 24.312 3.6593
1 0 1 .051117 .050994 .000122 26.134 26.102 3.4070
-1 0 1 .053154 .053177 -.000023 26.659 26.665 3.3411
1 1 1 .056205 .056331 -.000126 27.428 27.459 3.2492

0	2	0	.071416	.071532	-.000116	31.000	31.026	2.8824
			.077724		32.376		2.7630	
1	-1	1	.081541	.081424	.000117	33.184	33.159	2.6976
0	2	1	.082216	.082327	-.000111	33.325	33.348	2.6865
1	0	2	.095851	.095998	-.000147	36.070	36.099	2.4881
1	2	1	.097522	.097433	.000089	36.394	36.377	2.4667
-1	-1	2	.112528	.112553	-.000025	39.200	39.205	2.2963
0	2	2		.123853		41.210		
-1	1	2	.124046	.123938	.000108	41.244	41.225	2.1871
1	-1	2	.128737	.128712	.000025	42.053	42.049	2.1469
-1	2	0		.128776		42.060		
-1	2	1	.140603	.140663	-.000060	44.045	44.055	2.0543
0	1	3	.149390	.149313	.000077	45.475	45.463	1.9930
0	3	0	.161036	.160947	.000089	47.318	47.304	1.9195
-2	-1	1		.164074		47.790		
-2	0	1	.164450	.164430	.000020	47.848	47.845	1.8995

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 22

M(20)= 24 AV.EPS.= .0000748

F 20 = 28.(.016211, 45)

M(20)= 24 AV.EPS.= .0000748

F 20 = 28.(.016211, 45)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

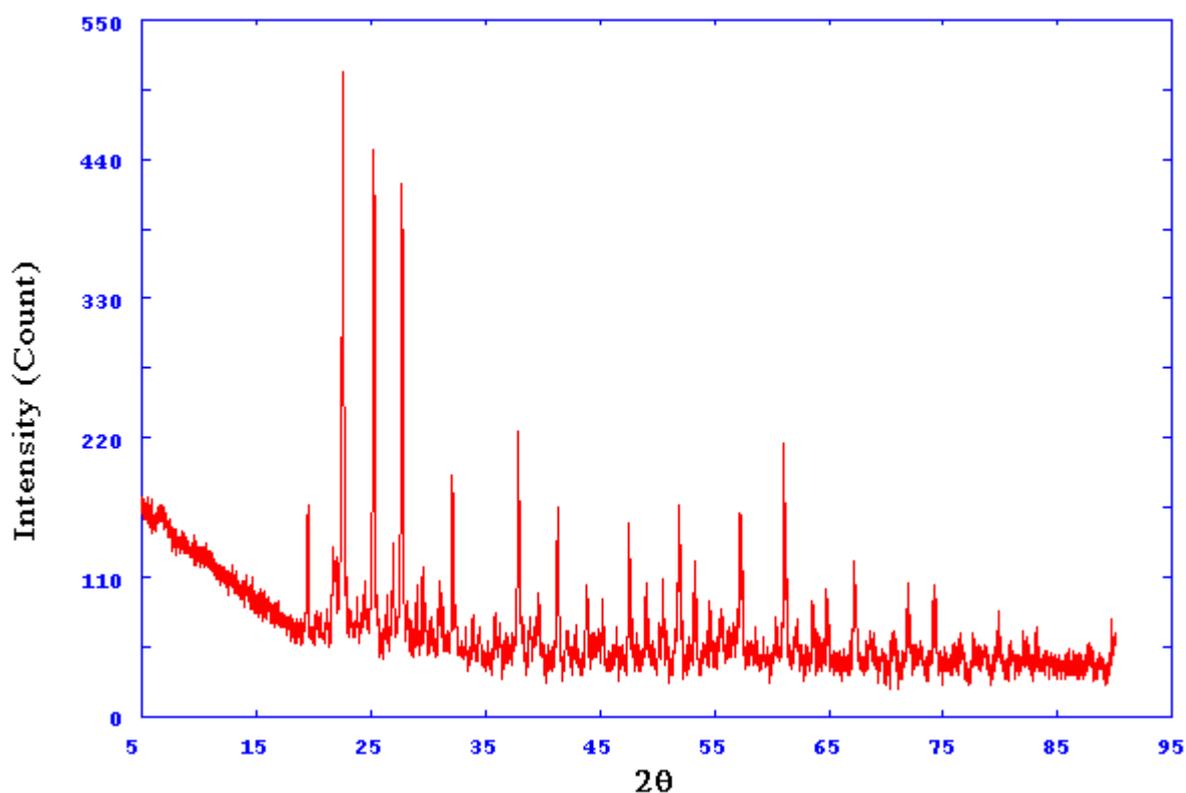
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 24 UNINDEXED IN THE TEST= 1

2- $\text{TiV}_{34}\text{P}_4\text{O}_{97}$:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$\begin{aligned} a &= 11.512222 \text{ \AA}, \text{ ALFA} = 90.000000 \text{ DEG} \\ b &= 8.736136 \text{ \AA}, \text{ BETA} = 90.000000 \text{ DEG} \\ c &= 3.563628 \text{ \AA}, \text{ GAMMA} = 90.000000 \text{ DEG} \\ \text{VOLUME} &= 358.40 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Résultat obtenu par le programme :

$\text{TiV}_{34}\text{P}_4\text{O}_{97}$:

15.365000
20.308001
21.733999
26.150000
31.011000
32.389999

33.337002
 34.306000
 37.379002
 39.966999
 41.297001
 42.049000
 44.347000
 45.463001
 47.872002
 48.841000
 51.222000
 58.679001
 60.057999
 61.073002

CYCLE RESULTS

.004477 .007775 .046723 .000000 .000000 .000000
 .004477 .007775 .046723 .000000 .000000 .000000
 .004477 .007775 .046723 .000000 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 17

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 11.512222 .002024 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 8.736136 .001306 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 3.563628 .000688 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 358.40 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

2 0 0 .017876 .017909 -.000033 15.367 15.381 5.7614
 0 2 0 .031100 .031099 .000001 20.315 20.314 4.3680
 1 2 0 .035623 .035576 .000047 21.759 21.744 4.0813
 1 0 1 .051211 .051200 .000010 26.158 26.156 3.4039
 3 2 0 .071504 .071393 .000111 31.019 30.995 2.8807
 4 0 0 .071634 31.048
 0 2 1 .077829 .077822 .000007 32.398 32.397 2.7611

1	2	1	.082314	.082299	.000015	33.345	33.342	2.6849
3	0	1	.087022	.087018	.000004	34.314	34.314	2.6112
4	2	0	.102726	.102733	-.000007	37.387	37.389	2.4034
0	3	1	.116840	.116695	.000145	39.975	39.950	2.2535
0	4	0	.124399	.124394	.000005	41.305	41.305	2.1840
1	4	0	.128763	.128871	-.000108	42.057	42.076	2.1467
2	4	0	.142491	.142303	.000189	44.355	44.324	2.0406
4	2	1	.149367	.149456	-.000089	45.471	45.486	1.9931
3	4	0	.164660	.164688	-.000029	47.880	47.885	1.8983
0	4	1	.170980	.171117	-.000138	48.849	48.870	1.8629
0	0	2	.186905	.186893	.000011	51.230	51.229	1.7818
			.240147		58.687		1.5719	
7	2	0	.250502	.250478	.000024	60.066	60.063	1.5391
3	2	2	.258217	.258286	-.000069	61.081	61.090	1.5159
4	0	2	.258528			61.122		

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 21

M(20)= 27 AV.EPS.= .0000548

F 20 = 23.(.010145, 86)

M(20)= 27 AV.EPS.= .0000548

F 20 = 23.(.010145, 86)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 27 UNINDEXED IN THE TEST= 1

VI- synthèse de composés appartenants au système
VI- synthèse de composés appartenants au système
V205-P205-V

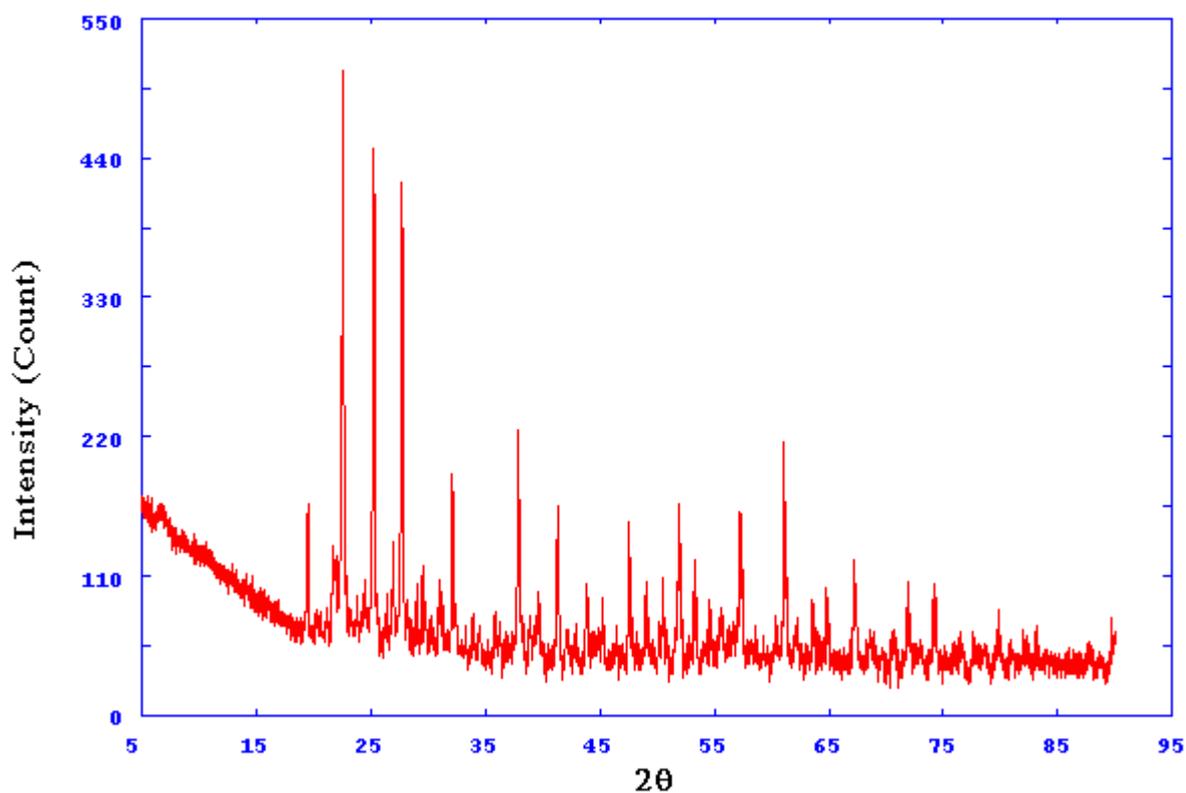
La synthèse a été réalisée à l'état solide, à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, d'oxyde de vanadium V_2O_5 . Ces réactifs pesés et finement broyés dans un mortier en agate subissent un chauffage préliminaire de 450°C afin de décomposer le phosphate, en suite, selon les coefficients stoechiométriques on ajoute la quantité nécessaire du vanadium métallique dans des tubes de silice scellé sous vide et porté à une température plus élevée selon le tableau ci dessous :

Tableau 3 : Température et durée de chauffage

Les composés	T1° C	T2° C	La durée (jours)
$\text{V}_{13}\text{P}_2\text{O}_{25}$	450	650	3
$\text{V}_{11}\text{P}_{26}\text{O}_{85}$	450	800	10

1- $\text{V}_{11}\text{P}_{26}\text{O}_{85}$:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$a = 7.329 \text{ \AA}, b = 6.371 \text{ \AA}, c = 11.390 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 124.038^\circ, \beta = 133.884^\circ, \gamma = 64.254^\circ, \text{ VOLUME} = 316.73 \text{ \AA}^3$$

Résultat obtenu par le programme :

V₁₁P₂₆O₈₅ :

16.825001

22.929001

24.160999

24.805000

25.966999

27.188000

29.033001

31.193001

31.958000

32.855000

36.882000

38.473000

39.432999

40.532001

44.627998

49.491001

53.403999

56.077000

61.094002

66.213997

CYCLE RESULTS

NUMBER OF EQ LESS THAN NUMBER OF PARAMETERS

MAY INDICATE A HIGHER SYMMETRY

TWO ALMOST IDENTICAL PARAMETERS ?

NOT REFINED UNIT CELL

A= 7.329 B= 6.371 C= 11.390

AL=124.038 BE=133.884 GA= 64.254 CELL VOLUME= 316.73 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
PARAM.

1	0	0		.021391		16.820				
-1	-1	2	.021403	.021401	.000002	16.825	16.824	5.2652		
0	1	0		.021415		16.830				
0	-1	2		.039419		22.904				
1	1	0	.039506	.039482	.000024	22.929	22.922	3.8755		
-1	-1	3		.043755		24.148				
0	1	1	.043804	.043807	-.000003	24.162	24.163	3.6805		
-1	1	0	.046130	.046130	.000000	24.805	24.805	3.5865		
-2	-1	2		.046165		24.815				
-2	-1	3		.050476		25.967				
-1	1	1	.050479	.050479	.000000	25.968	25.968	3.4285		
-2	0	2	.055240	.055252	-.000012	27.187	27.190	3.2774		
1	-1	1		.062710		29.005				
-2	-1	1	.062830	.062783	.000047	29.033	29.022	3.0731		
0	-2	1		.072269		31.189				
-2	-2	3	.072286	.072291	-.000004	31.193	31.194	2.8650		
-2	-1	4		.075717		31.944				
-1	1	2	.075782	.075758	.000024	31.958	31.953	2.7982		
0	-2	2		.079809		32.820				
0	-1	3		.079816		32.821				
-2	-2	2		.079907		32.840				
1	1	1	.079977	.079917	.000060	32.855	32.842	2.7238		
-2	1	1		.099933		36.857				
-3	-1	3	.100063	.099979	.000085	36.882	36.866	2.4351		
1	-1	2		.100220		36.912				
-1	-2	4		.100250		36.918				
2	1	0		.100331		36.933				
1	2	0		.100402		36.947				
0	-2	3		.108279		38.423				
-2	-2	1	.108549	.108452	.000097	38.473	38.455	2.3380		
-2	0	4		.108659		38.493				

-2	1	0	.113626			39.399		
-1	2	0	.113698			39.412		
-3	-1	2	.113710			39.414		
-3	-2	4	.113816	.113741	.000076	39.433	39.419	2.2833
-2	-2	5	.119848			40.509		
0	2	1	.119978	.119978	.000000	40.532	40.532	2.2239
1	-2	2	.143933			44.591		
-3	-2	2	.144159	.144129	.000030	44.628	44.623	2.0288
-2	-2	6	.175021			49.462		
0	2	2	.175216	.175228	-.000011	49.491	49.493	1.8402
-2	2	2	.201916	.201916	.000000	53.404	53.404	1.7143
			.220961			56.077		1.6387
-1	-3	6	.257938			61.045		
3	2	0	.258235			61.084		
2	3	0	.258313	.258354	-.000041	61.094	61.099	1.5156
-3	2	0	.298121			66.187		
-2	3	0	.298339	.298240	.000100	66.214	66.202	1.4103

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 47

M(20)= 25 AV.EPS.= .0000324

F 20 = 19.(.005983, 181)

M(20)= 25 AV.EPS.= .0000324

F 20 = 19.(.005983, 181)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

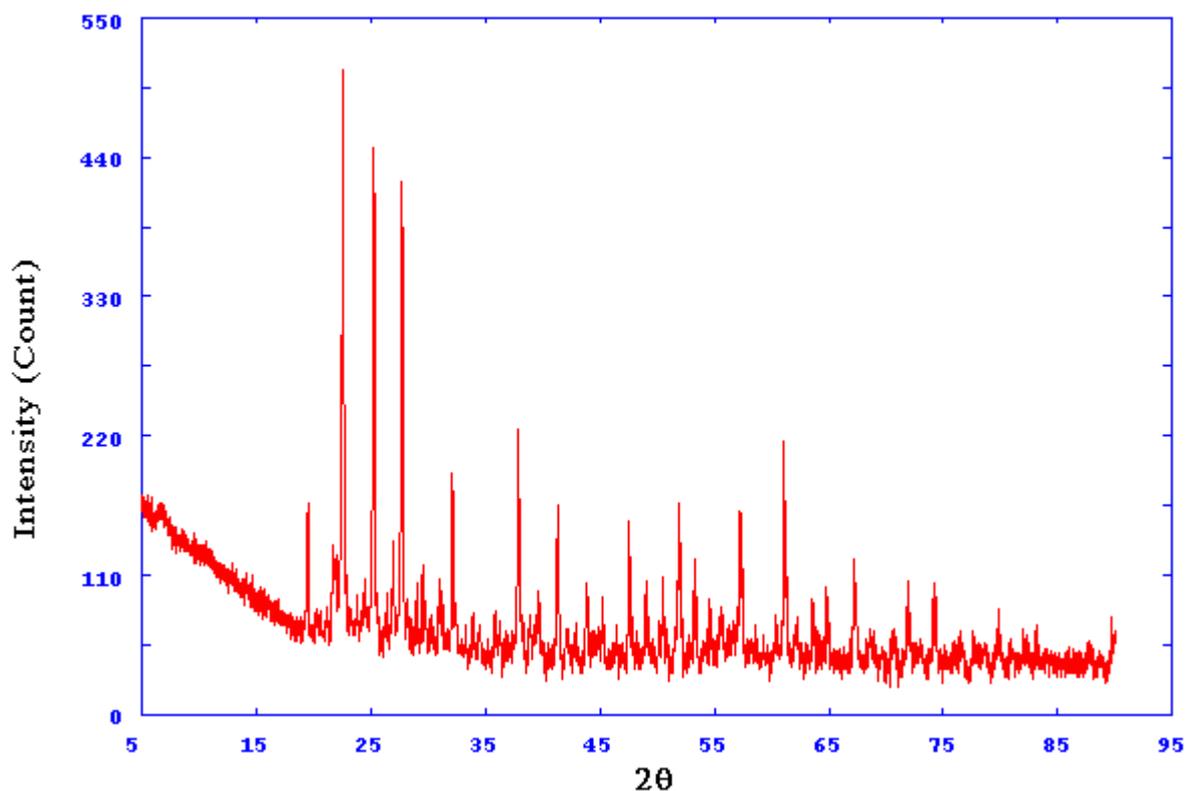
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 25 UNINDEXED IN THE TEST= 1

2- $V_{13}P_2O_{25}$:

L'exposition aux rayons X a donné le spectre suivant :



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

$$a = 7.972983 \text{ \AA}, \quad \text{ALFA} = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$b = 7.972983 \text{ \AA}, \quad \text{BETA} = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$c = 7.972983 \text{ \AA}, \quad \text{GAMMA} = 90.000000 \text{ DEG}$$

$$\text{VOLUME} = 506.83 \text{ \AA}^3$$

Résultat obtenu par le programme :

$V_{13}P_2O_{25}$:

27.382000

31.726000

45.452000

56.480999

66.241997

75.296997

84.001999

CYCLE RESULTS

.009334 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
.009334 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
.009334 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 7

TOTAL NUMBER OF LINES = 7

A = 7.972983 .000539 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 7.972983 .000539 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 7.972983 .000539 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 506.83 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
PARAM.

2	1	1	.056119	.056005	.000114	27.407	27.378	3.2516
2	2	0	.074827	.074674	.000153	31.751	31.717	2.8160
4	0	0	.149400	.149347	.000053	45.477	45.468	1.9929
4	2	2	.224073	.224021	.000052	56.506	56.499	1.6273
4	4	0	.298760	.298694	.000066	66.267	66.258	1.4093
6	2	0	.373304	.373368	-.000064	75.322	75.329	1.2607
4	4	4	.447967	.448042	-.000074	84.027	84.035	1.1509

NUMBER OF OBS. LINES = 7

NUMBER OF CALC. LINES = 7

M(7)= 50 AV.EPS.= .0000823

F 7 = 9.(.014554, 54)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

0 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 50 UNINDEXED IN THE TEST= 0

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons pu isoler le composé $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ qui fait partie de la famille $\text{AMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ($A=\text{K}, \text{Sr}, \text{Mg}, \dots$), la détermination de structure montre que ce composé est un isotype du $\text{KMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{m}$ et les paramètres de maille suivants :

$$a = 8.3113 (9) \text{ \AA}, \quad b = 6.4337 (6) \text{ \AA}, \quad c = 10.6627 (17) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90, \quad \beta = 112.48 (1), \quad \gamma = 90$$

$$\text{Volume de la maille : } V = 525.4 (1) \text{ \AA}^3.$$

Ce composé est caractérisé par une structure en couches, où les ions molybdène sont localisés sur deux sites différents avec le Mo(V) dans un site octaédrique et le Mo(VI) dans un site bipyramidal.

Les ions Pb^{2+} assurent la cohésion de cette structure, qui au vu de son caractère lamellaire peu présenter des propriétés d'échange cationique intéressantes.

D'une autre part, la synthèse du composé $\text{Cd}_{0.5} \text{TiP}_2\text{O}_7$ a conduit au composé $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui a été déjà étudié au années soixante par Calvo et al et qui présente des imprécisions au niveau du modèle structural proposé.

Ce composé cristallise dans le système triclinique, avec le groupe d'espace $\text{P}\bar{1}$ et les paramètres de maille suivants :

$$a = 6.6075 (13) \text{ \AA}, \quad b = 6.6371 (13) \text{ \AA}, \quad c = 6.7887 (14) \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 95.82 (3)^\circ, \quad \beta = 115.13 (3)^\circ, \quad \gamma = 82.24 (3)^\circ$$

$$\text{Volume : } V = 266.75 (11) \text{ \AA}^3.$$

Les résultats obtenus pour ce composé conduisent à un modèle structural plus précis, permettant de classer le composé $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ comme appartenant à la série des diphosphates $\alpha \text{CaP}_2\text{O}_7$ et il représente la limite inférieure de la série des diphosphates alcalino-terreux.

Enfin, on a essayé de présenter dans le chapitre IV le système et les paramètres de maille des composés appartenant à la série des diphosphates ATiP_2O_7 , ainsi que les composés obtenus dans les systèmes ternaires : $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}$; $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}$; dont l'étude structurale complète reste à effectuer.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau	Titre	Page
1	Données cristallographiques	44
2	Paramètres atomiques du $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	46
3	Distances et angles dans l'octaèdre Mo (1) – O6	47
4	Distances et angles dans l'octaèdre Mo (2) – O6	47
5	Distances et angles dans la bipyramide Mo (3) – O5	47
6	Distances et angles dans Le tétraèdre P (1) – O4	48
7	Distances et angles dans Le tétraèdre P (2) – O4	48
8	Données cristallographiques des composés	49

Chapitre III

Tableau	Titre	Page
1	Données cristallographiques du $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	60
2	Paramètres atomiques du $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	62
3	Facteurs d'agitation thermique anisotropes	62
4	Distances et angles dans le tétraèdre P (1)-O4	63
5	Distances et angles dans le tétraèdre P (2)-O4	63
6	Comparaison avec le $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ obtenu par Calvo	64

Chapitre IV

Tableau	Titre	Page
1	Système et paramètres de maille	89
2	Température et durée de chauffage	96
3	Température et durée de chauffage	104

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Titre	Page
1	Réseau cristallin	15
2	Effet Compton, conservation de la quantité de mouvement	17
3	Principe de la chambre de Debye Scherrer	20
4	Interprétation d'un diagramme Debye - Scherrer	21

Chapitre II

Figure	Titre	Page
1	Projection de la structure $\text{PbMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ selon \vec{b}	49
2	Les colonnes $[\text{Mo}_4\text{P}_4\text{O}_{24}]_\infty$ parallèle à b	50
3	Deux chaînes MoP_2O_8 formant les unités Mo_2O_{10} Et Brownmillerite comme des fenêtres	51
4(a)	Deux chaînes MoP_2O_8 formant les unités Mo_2O_{10} et des fenêtres de type Brownmillerite	52
4(b)	Deux chaînes MoP_2O_8 formant une double chaîne $[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{14}]_\infty$	52
5	L'environnement de Pb^{2+}	55

Chapitre III

Figure	Titre	Page
1	Projection de la structure de $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ le long de $[\bar{1}10]$ montrant son caractère lamellaire.	65
2	Projection de la structure de $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ le long de $[\bar{2}\bar{2}1]$.	66

Publication

