

Chapitre IV

Indexation et détermination de structure $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV.1- Introduction

La diffraction par les poudres a subi un essor considérable au cours de la dernière décennie. Utilisée traditionnellement à des analytique (identification et quantification) elle est maintenant reconnue comme technique puissante de caractérisations structure microstructurale ce renouveau et l'impact de la méthode dans le nombreux secteurs de la science (chimie, matériaux, minérapharmacie,... etc).

Les travaux le plus récents en ce qui concerne l'indexation automatique d'un diagramme de diffraction de rayon X par un solide polycristallins ont montré que les chances de succès sont actuellement très grandes, de l'ordre de 95%, lorsque les données expérimentales sont de haute qualité [1]. Pour notre part, nous avons utilisé, pour la détermination des mailles, le programme DICVOL04 [2] basé sur la méthode dichotomique.

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

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, l'indexation du diagramme de poudre et la détermination de la maille du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

IV.2- Programme d'indexation des poudres DICVOL04

La méthode dichotomique dans l'indexation automatique du diagramme de diffraction des poudres a été introduite par D. Louër et M. Louër [3], en 1972. Elle est basé sur la variation dans l'espace directe des longueurs des arrêtes de la maille et l'angle entre les axes des rangées, qui vont être réduits progressivement par la procédure dichotomique.

L'indexation nécessite la connaissance des positions exactes des raies de diffraction.

Ces positions sont déterminées par le programme de Fitting.

Fit : est un programme pour la détermination précise des positions, des intensités et la largeur à mi-hauteur des pics avec la validation de la qualité d'un affinement de profil. La décomposition des diagrammes de diffraction a été essentiellement réalisée dans le but

d'extraire la position et la forme des raies de diffraction, nécessaires à l'indexation des diagrammes. Des algorithmes de Fitting sont notamment disponibles dans le logiciel Winplotr [4].

DICVOL : est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. La version la plus récente est **DICVOL04** [2]. Cette dernière propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles.

Le fichier (*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : Amax, Bmax, Cmax, βmax, Vmax). Le fichier (*.out) montre les résultats de l'indexation.

IV.3- Préparation de $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, 1mole de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98.5% pure de Panreac) ont été dissout dans une solution contenant 10 ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'acide oxalique de concentration 0.5 mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

La poudre déposée sur la porte échantillon et pressé manuellement à l'aide d'une lame en verre de surface plane. Cette opération, nécessaire aux enregistrements aux RX fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano.

IV.4- Enregistrement et exploitation des spectres

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

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Braag-

Brentano. L'enregistrement a été effectuée sur le domaine angulaire $8^\circ - 40^\circ$ (2θ) avec un temps de comptage de 10 secondes et un pas de 0.04° (2θ). La figure IV.1 montre le diagramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

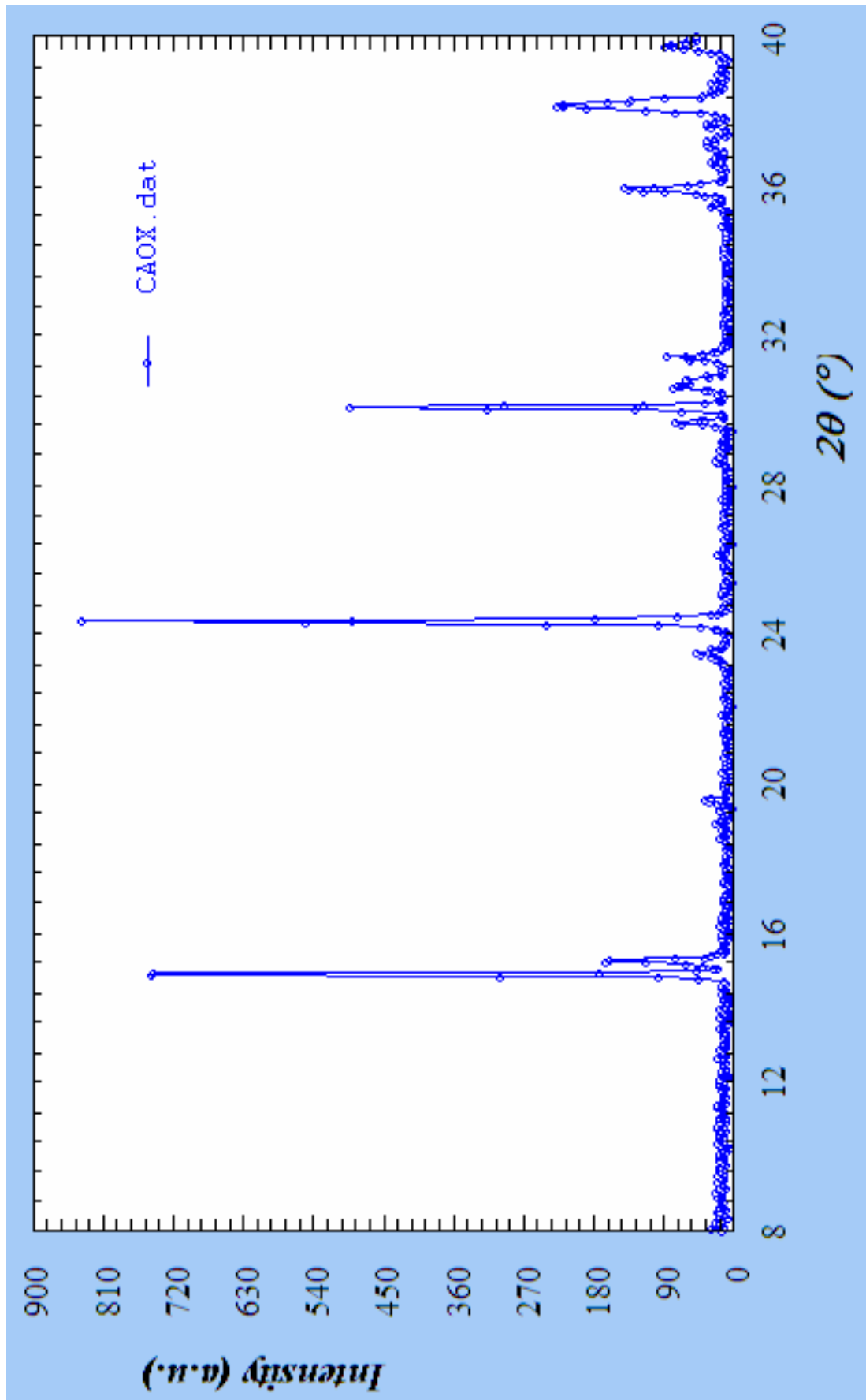


Figure IV.1 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV.5- Résultats et discussions

IV.5.1- Détermination des positions des raies

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de *Fitting* «win-fit» du logiciel WINPLOTR. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur des pics au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ est illustré sur les figures IV.2 - IV.3.

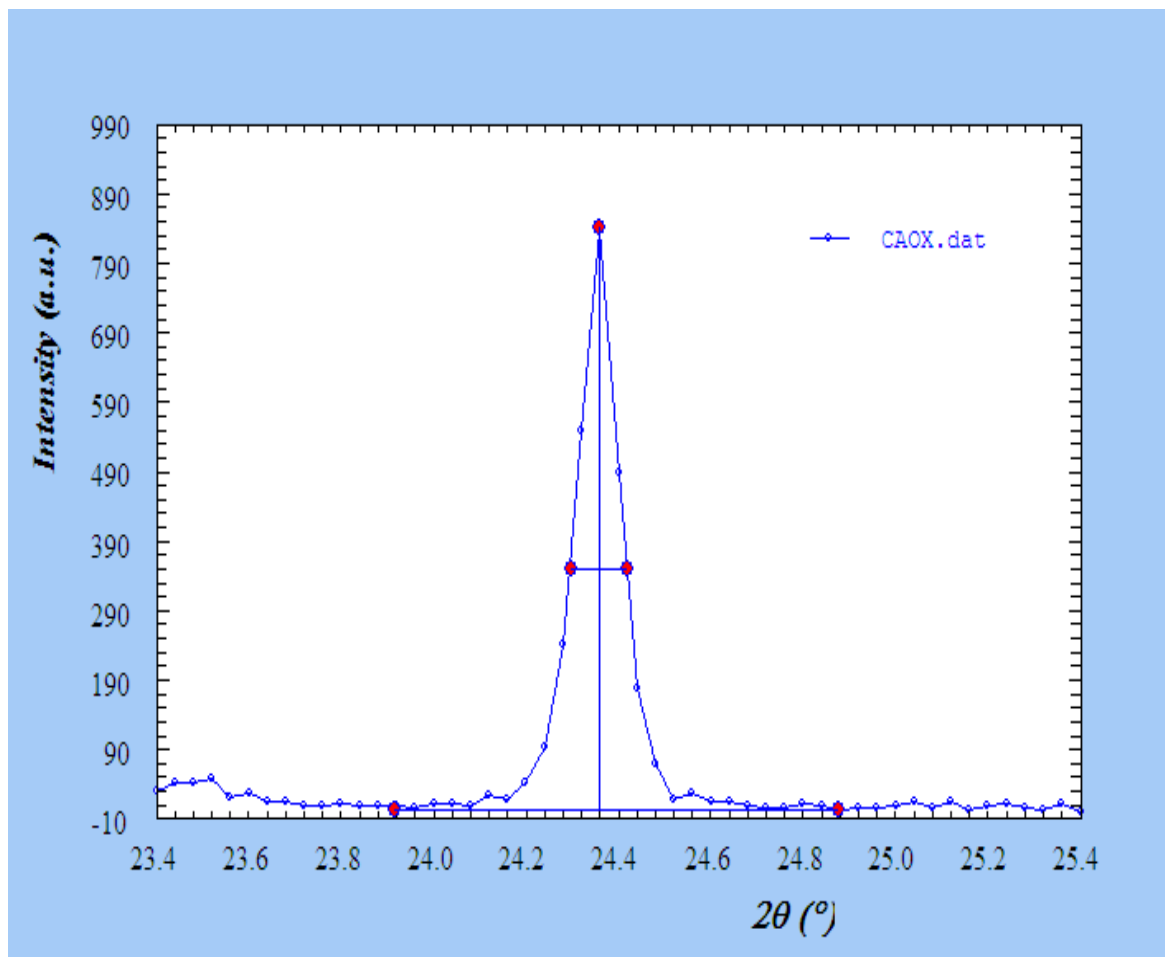


Figure IV.2 : Exemple d'application de Fit obtenu par le programme Fitting «win-fit» du logiciel Winplotr de composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

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

Profile Fitting : cycle # 9

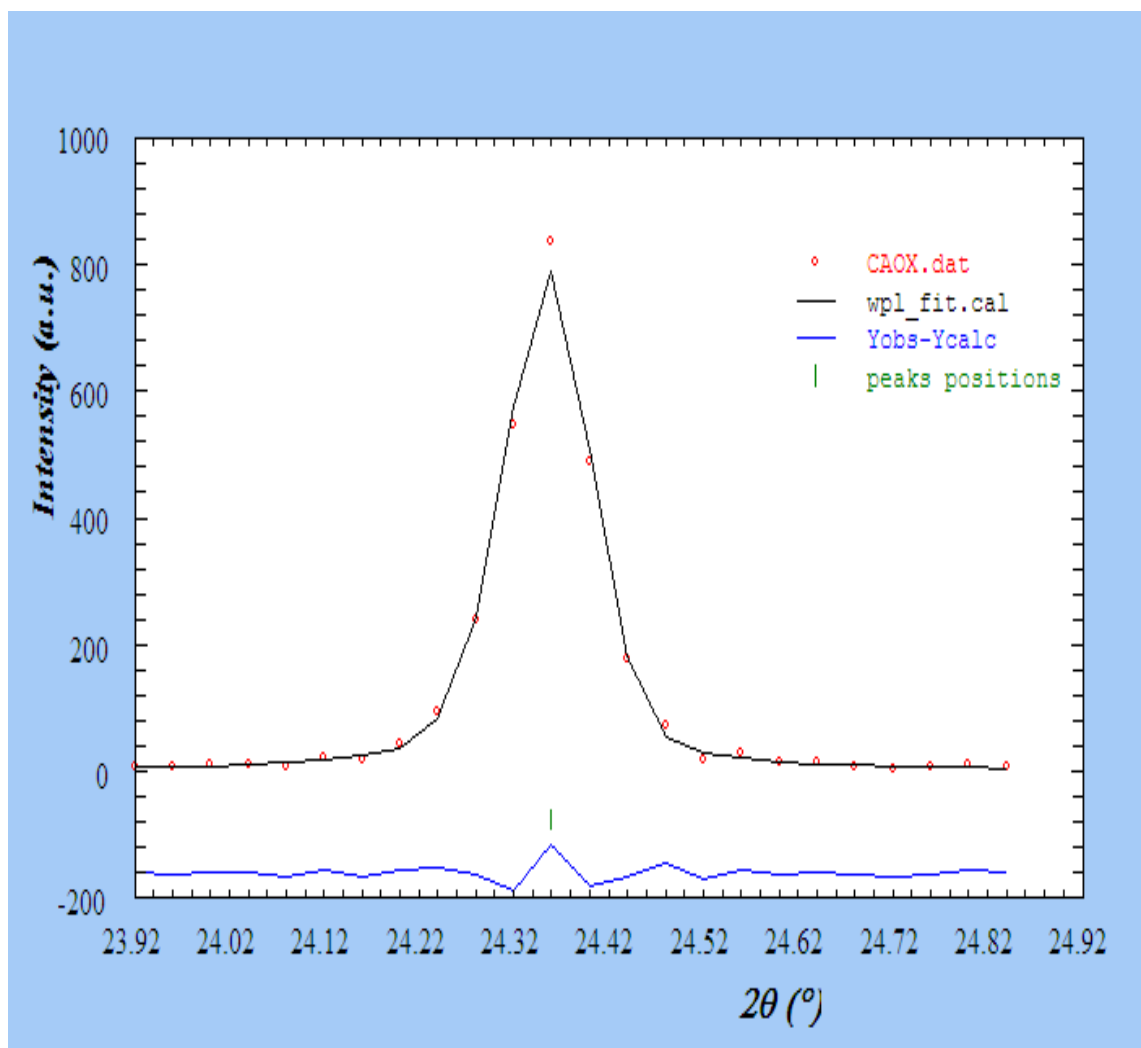


Figure IV.3 : Résultat de FIT obtenu par le programme Fitting «win-fit» du logiciel Winplotr de composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Les détails de Fitting, position des raies, intensités et les facteurs de qualité R_p et R_{wp} , sont regroupés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résultat de Fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Les positions 2θ (°)	Les intensités I (u.a)	Fuvw	Facteur de qualité	
			Rp	Rwp
14.902	91.56	0.0957	6.6	11.1
15.223	27.30	0.0333	8.5	12.3
19.526	5.20	0.0660	14.9	24.5
23.451	12.0	0.0060	6.6	12.0
23.523	12.7	0.0063	8.6	13.6
23.660	1.6	0.1464	5.1	9.1
24.360	111.2	0.1139	6.4	11.0
29.645	10.6	0.0116	6.6	9.7
30.077	56.90	0.1113	7.5	10.8
30.726	17.8	0.0612	7.7	12.1
35.471	3.3	0.0473	8.2	9.9
35.850	31.29	0.1793	7.3	10.6
36.484	2.2	0.1397	8.9	10.6
36.732	1.7	0.0840		
37.273	11.3	0.3892		
37.436	19.24	0.3854	8.3	11.5
38.144	59.5	0.2144	4.6	6.3
39.739	11.1	0.1679	4.0	5.4
Moyenne générale		Rp = 7.5	Rwp = 11.3	

IV.5.2- Indexation du diagramme de poudre

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. L'indexation des 18 premières raies du diagramme de poudre, pour lesquelles une erreur de 0.04° (2θ) est imposée, à l'aide du programme **DICVOL04** [2] a conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$a = 12.057(3) \text{ \AA}$, $b = 4.9229(8) \text{ \AA}$, $c = 6.074(1) \text{ \AA}$, $\beta = 102.06(2)^\circ$, $V = 352.56 \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$, avec les figures de mérite $M_{18} = 38$ et $F_{18} = 55$ (0.0073, 45). Le fichier d'entrée .in est représenté dans le Tableau IV.2 et le fichier .out de l'indexation est représenté dans le Tableau IV.1. ANNEXE.

Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme **NBS*AIDS83** [5]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a = 12.057(3) \text{ \AA}$, $b = 4.924(1) \text{ \AA}$, $c = 6.075(1) \text{ \AA}$, $\beta = 102.08(3)^\circ$ et $V = 352.6(1) \text{ \AA}^3$. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques. Le fichier sorti pour ce programme est "PDFEAPC.out" (Tableau IV.2. ANNEXE) contient 2θ observer, 2θ calculer, $\Delta 2\theta$ et enfin les meilleurs résultats confirmés par les figures de mérites M, F.

Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(18) = 38$ et $F(18) = 55$ (0.0073, 45). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : P2/m. le Tableau IV.3 rassemble les résultats de l'affinement par **NBS*AIDS83** du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tableau IV.2 : Fichier.in pour le composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Fichier d'entrée .in
Caox
18 2 0 0 0 0 1 0
30. 30. 30. 0. 4000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.04 0. 0 0 0
14.902
15.223
19.526
23.451
23.523
23.660
24.360
29.645
30.077
30.726
35.471
35.850
36.484
36.732
37.273
37.436
38.144
39.739

Tableau IV.3 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

N	2 θ cal	2 θ obs	HKL	Diff 2 θ	d (obs)	d (cal)
1	14.902	14.902	0 0 1	0.000	5.9401	5.9400
2	15.223	15.223	-1 0 1	0.000	5.8155	5.8155
3	19.525	19.526	-1 1 0	-0.001	4.5426	4.5428
4	23.451	23.451	0 1 1	0.000	3.7904	3.7904
5	23.525	23.523	2 1 0	0.002	3.7790	3.7787
6	23.660	23.660	-1 1 1	0.000	3.7574	3.7574
7	24.387	24.360	-3 0 1	0.027	3.6510	3.6471
8	29.647	29.645	2 1 1	0.002	3.0110	3.0108
9	30.064	30.077	0 0 2	-0.013	2.9688	2.9700
10	30.723	30.726	-2 0 2	-0.003	2.9075	2.9078
11	35.468	35.471	-4 1 0	-0.003	2.5287	2.5289
12	35.838	35.850	-2 1 2	-0.012	2.5028	2.5037
13	36.473	36.484	0 2 0	-0.011	2.4608	2.4615
14	36.731	36.732	4 0 1	-0.001	2.4447	2.4448
15	37.288	37.273	1 2 0	0.015	2.4105	2.4095
16	37.458	37.436	1 1 2	0.022	2.4004	2.3990
17	38.133	38.144	5 0 0	-0.011	2.3574	2.3581
18	39.732	39.739	-1 2 1	-0.007	2.2664	2.2668

$$\text{Figure de m\u00e9rite : } \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M}_{(18)} = 38 \\ \mathbf{F}_{(18)} = 55 (0.073\ 45) \end{array} \right.$$

Tableau IV.4 : Données cristallographiques du composé $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Formule chimique	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2/m
Z	4
a (Å)	12.057(3)
b (Å)	4.924(1)
c (Å)	6.075(1)
β (Å)	102.08(3)
V (Å ³)	352.6(1)
M ₁₈	38
F ₁₈	55
Radiation (Å ^o)	1.5406
Domaine angulaire 2 θ (°)	8 – 40
Pas (°2 θ)	0.04

IV.6- Conclusion

Ce chapitre concerne l'oxalate simple de Calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'indexation du diagramme de poudre à permis de déterminés la maille élémentaire et le groupe d'espace P2/m du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{(18)} = 38$ et $F_{(18)} = 55$ (0.073 45). Les paramètres de la maille sont :

$a = 12.057(3)$ Å, $b = 4.924(1)$ Å, $c = 6.075(1)$ Å, $\beta = 102.08(3)^\circ$ et $V = 352.6(1)$ Å³.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Jeanin, Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [2] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [3] D. Louër, M. Louër, J. Appl. Cryst. 5 (1972) 271.
- [4] J. Rodriguez-Caravajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20 (1998) 35.
- [5] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran programme for crystallographic Data evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).