

4 to 5 pages

Un matériau hybride, synthèse et caractérisation structurale.

Nour-El-Houda Brahmi*

*Département: Sciences de la Matière, Université Arbi Tebessi -Tébessa-

E-mail: brahminour26@gmail.com.

Résumé

L'objet principal de ce travail repose sur la synthèse et l'étude structurale d'un matériau hybride à base de Baryum. Une seule méthode de synthèse a été employée pour préparer ce matériau: synthèse par voie de chimie de précipitation. La structure cristalline de ce matériau hybride a été résolue par diffraction des rayons X par poudre.

Ces investigations sur ce type de composés ont conduit à la préparation de phase: Oxalate Baryum di-hydraté $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ et avec une étude cristallographie, ce composé forme comme maille monoclinique prend des paramètres et des angles précis.

Mots-Clés: matériau hybride, précipitation, diffraction rayons X par poudre, oxalate, maille monoclinique.

1. Introduction.

Les matériaux hybrides définis comme des substances prennent des espaces organique et autres espèces inorganiques. Dans la chimie, l'oxalate de Baryum est un matériau hybride qui prend le métal Ba comme une espèce inorganique, aussi, on peut préparer ce dernier à partir d'une simple synthèse à voie de chimie de précipitation et par l'utilisation de chlorure de Baryum dans une quantité d'eau distillée comme solvant avec l'ajoute de l'acide oxalique goutte à goutte jusqu'à la formulation de précipitation (poudre blanc).

L'élan de la chimie moderne de l'état solide et de la technologie en générale, doit beaucoup au grand usage de l'analyse structurale à partir des données de la diffraction rayon X par un monocristal; qui a été découverte par Max Von Laue dans le dernier siècle. Toutefois les solides pour lesquels il est difficile de faire croître des cristaux ou ceux qui présentent des malformations structurales ont souvent été quittés, à cause des difficultés inhérentes à une analyse radiocristallographie à partir des données extérieures de la diffraction par les poly cristallites.

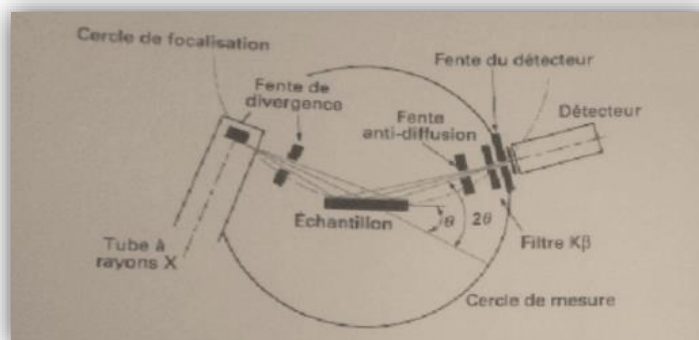


Figure 1. Schéma d'un diffractomètre de poudre.

2. Préparation d'échantillon.

Pour réaliser cette synthèse, il nous a tout d'abord fallu préparer la poudre d'oxalate Baryum selon le mode opératoire suivant :

Dans une solution contenant 5 ml d'eau distillée, on place le chlorure de Baryum 1.10^{-3} mol. Et sous agitation on ajoute goutte à goutte l'acide oxalique de concentration 0.1 mol.l^{-1} jusqu'à la formation totale de précipitation d'oxalate Baryum $BaC_2O_4 \cdot n H_2O$ (poudre blanc).

Après filtration et rinçage avec l'eau distillée, on finit par laisser la poudre sécher à l'air.

La poudre déposée sur 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**, risque malheureusement, si la poudre et trop pressée, de favoriser une orientation préférentielle qui sera gênante pour exploiter les intensités des raies [1].

2.1. Conditions d'enregistrement.

Actuellement, par un déplacement pas à pas de l'échantillon et détecteur la formule d'enregistrement contient à syllogisme l'intensité diffractée. Les données primitives des profils des raies assemblée dans un tel diffractomètre seront ultérieurement cultivées selon l'application aperçue, les trois grandeurs les plus importante sont :

- La position ;
- L'intensité ;
- La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction;

L'enregistrement des données de diffraction par la poudre a été réalisé à l'aide diffractomètre **Bruker D8 Advance** à température ambiante. Réalisant en géométrie rapportant de type **Bragg-Brentano**. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine angulaire 4° - 80° avec un pas de 0.02 (2θ) et un temps de comptage de 4 secondes par pas (Figure 2).

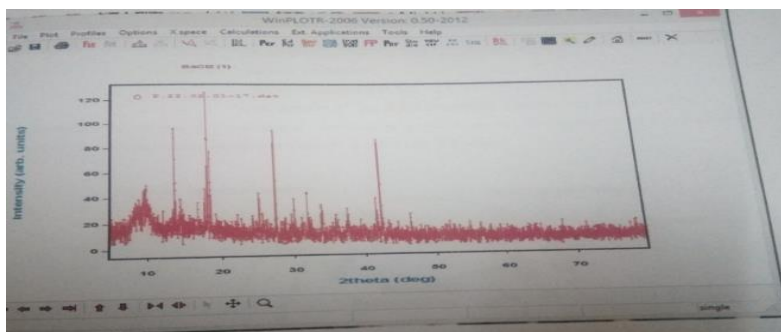


Figure2. Le diagramme de diffraction des RX de $\text{BaC}_2\text{O}_4, n \text{H}_2\text{O}$.

2.2. Consultation de la base des données.

La consultation de notre composé $\text{BaC}_2\text{O}_4, n \text{H}_2\text{O}$ avec la base de données, par un PDF commercialisées par ICDD [2] met en évidence un compose iso structural avec l'oxalate de Baryum di hydrate $\text{BaC}_2 \text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.

3. Résultats et discussions.

3.1. Détermination des positions des raies.

La détermination des postions des raies de diffraction a été réalisé au moyen d'un programme de **fitting** "**Win-fit**" du logiciel winploter [3]. À partir de la hauteur des pics au-dessous du fond continu, on détermine l'intensité relative des pics et les profils des raies ajustés par une fonction pseudo-Voigt. La figure 3 représente le résultat de fitting obtenu avec ce logiciel pour la raie 16.04° en 2θ pour le composé $\text{BaC}_2 \text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.

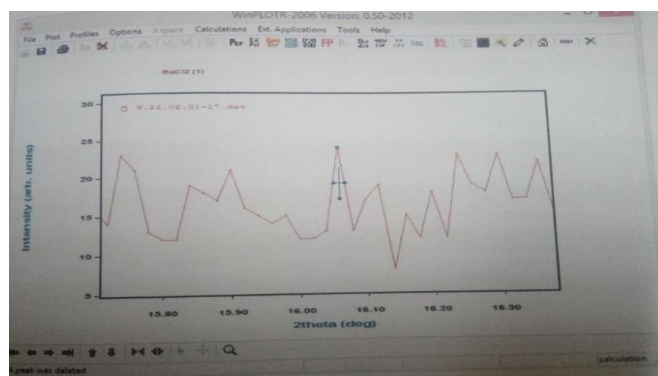


Figure 3. Application du programme **FIT** (graphique) sur la raie 16.04° de diffraction de $\text{BaC}_2 \text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Position	2 θ	Position	2 θ
1	12.197	26	32.399
2	14.606	27	34.685
3	15.237	28	34.700
4	15.260	29	35.008
5	16.041	30	35.771
6	20.211	31	35.760
7	21.658	32	35.999
8	22.201	33	36.867
9	24.501	34	37.198
10	24.540	35	38.971
11	25.650	36	39.507
12	25.801	37	39.500
13	25.820	38	39.520
14	26.032	39	39.480
15	26.912	40	40.375
16	27.506	41	40.340
17	28.680	42	40.718
18	29.454	43	41.720
19	29.460	44	41.047
20	30.409	45	41.060
21	30.775	46	42.027
22	30.780	47	42.885
23	31.587	48	42.860
24	31.749	49	42.850
25	31.900	50	44.094

Tableau 1. Résultat du **Fitting** obtenu par le programme « **Win-fit** » du logiciel **Winploter** pur le composé
BaC₂ O₄, 2 H₂O.

3.2. Indexation du diagramme de poudre.

Lors l'indexation du diagramme de poudre à l'aide du programme **DICVOL04** [4], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.02° (2 θ) est imposée, sont considérées.

Dicvol: est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme **Dicvol 91** [5], les 20 premières raies du diagramme, pour les quelle une erreur de 0.03° (2 θ) est imposée, sont considérées. La version la plus récente est **DICVOL 04** [4]. Cette dernière propose de nouvelles facilitées, 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, β max, Vmax. Le fichier (*.out) montre les résultats de l'indexation. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale **ab initio**. En effet, de par les progrès considérables réalisés dans les méthodes de détermination et d'affinement de structures à partir des données de diffraction par la poudre, elle reste l'étape limitative de la procédure de résolution **ab initio**.

L'indexation de composé BaC₂ O₄, 2 H₂O avec le programme **DICVOL04** a conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$$*a = 7.0964 \text{ \AA}^0;$$

$$*b = 11.0489 \text{ \AA}^0;$$

$$*c = 7.5235 \text{ \AA}^0;$$

$$*\beta = 105.474^\circ;$$

Et de volume : $*V = 568.52 \text{ \AA}^3$;

Avec les figures de mérite : $*M(20) = 39.2$;

$$*F(20) = 75.6 (0.0073, 36).$$

Le tableau 2 suivant résume les détails de cette indexation ;

N	D _{obs}	D _{cal}	2 θ_{obs}	2 θ_{cal}	$\Delta 2\theta$
1	7.25069	7.24553	12.197	12.206	-0.009
2	6.05999	6.05836	14.606	14.609	-0.004
3	5.81034	5.81192	15.237	15.233	0.004
4	5.81034	5.80513	15.260	15.250	0.010
5	5.52070	5.52145	16.041	16.039	0.002
6	4.39016	4.39241	20.211	20.200	0.010
7	4.10004	4.10305	21.658	21.642	0.016
8	4.00083	4.00145	22.201	22.198	0.004
9	3.63028	3.62747	24.501	24.520	-0.019
10	3.63028	3.62409	24.540	24.544	-0.004
11	3.47022	3.46952	25.650	25.655	-0.005
12	3.45024	3.45068	25.801	25.798	0.003
13	3.45024	3.44642	25.820	25.830	-0.010
14	3.42016	3.41845	26.032	26.045	-0.013
15	3.31025	3.31011	26.912	26.913	-0.001
16	3.24019	3.24167	27.506	27.493	0.013
17	3.11012	3.10948	28.680	28.686	-0.006
18	3.03017	3.03208	29.454	29.435	0.019
19	3.03017	3.03011	29.460	29.454	0.006
20	2.93712	2.93802	30.409	30.399	0.010
Les figures de mérites		M (20)	39.2		
		F (20)	75.6		

Tableau 2. Résultat de l'indexation obtenu par le programme **DICVOL04** des 20 premières raies du diagramme pour le composé $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3. L'affinement des paramètres de maille par NBS*AIDS 83.

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme **NBS*AIDS 83** [6] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$$\left\{ \begin{array}{l} a=7.519347 \text{ \AA}^0; \\ b=11.045580 \text{ \AA}^0; \\ c= 7.093342 \text{ \AA}^0; \\ \beta= 105.4595^\circ. \end{array} \right.$$

Et de volume : $V= 567.825700 \text{ \AA}^0^3$.

L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Le tableau 3 illustre les détails de l'affinement par **NBS*AIDS**.

N	hkl	D _{calc}	D _{obs}	2 θ_{calc}	2 θ_{obs}	$\Delta 2\theta$
1	1 0 0	7.24715	7.24976	12.20141	12.19700	.00441
2	-1 1 0	6.05921	6.05901	14.60551	14.60600	-.00049
3	0 2 0	5.52238	5.52006	16.03423	16.04100	-.00677
4	-1 2 0	4.39246	4.38957	20.19759	20.21100	-.01341
5	1 1 1	4.10339	4.09946	21.63699	21.65800	-.02101
6	-1 2 1	4.00109	4.00040	22.19716	22.20100	-.00384
7	-1 0 2	3.46898	3.46978	25.65602	25.65000	.00602
8	0 0 2	3.41840	3.41972	26.04220	26.03200	.01020
9	-1 1 2	3.30957	3.30986	26.91439	26.91200	.00239
10	0 3 1	3.24148	3.23972	27.49072	27.50600	-.01528
11	-1 3 1	3.10904	3.10971	28.68637	28.68000	.00637
12	-1 2 2	2.93750	2.93672	30.40081	30.40900	-.00819
13	1 3 1	2.82875	2.82984	31.59941	31.58700	.01241
14	1 0 2	2.81569	2.81577	31.74985	31.74900	.00085
15	0 4 0	2.76119	2.76074	32.39364	32.39900	-.00536
16	0 4 1	2.56027	2.56074	35.01468	35.00800	.00668
17	-3 1 1	2.43486	2.43577	36.88132	36.86700	.01432
18	3 0 0	2.41572	2.41485	37.18422	37.19800	-.01378
19	-1 1 3	2.30935	2.30897	38.96443	38.97100	-.00657
20	0 4 2	2.14799	2.14787	42.02453	42.02700	-.00247
21	3 1 1	2.07067	2.07084	43.67269	43.66900	.00369
22	2 2 2	2.05170	2.05186	44.09767	44.09400	.00367
23	1 5 1	1.97591	1.97683	45.88349	45.86100	.02249

Tableau 3. Détails de l'affinement par **NBS*AIDS83** du $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Conclusion.

L'étude structurale de composés hybride **Oxalate Baryum di-hydraté** $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nous avons indexé le diagramme de diffraction des rayons X à l'aide du programme **DICVOL04** qui a conduit à une variété **Monoclinique** avec le groupe d'espace $P2_1/c$ dont les paramètres de maille :

$a= 7.0964 \text{ \AA}^0$; $b= 11.0489 \text{ \AA}^0$; $c= 7.5235 \text{ \AA}^0$; $\beta= 105.474^\circ$; et de volume : $V= 568.52 \text{ \AA}^0^3$;

Avec les figures de mérite : $M(20)=39.2$; $F(20)=75.6$ (0.0073, 36).

Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme **NBS*AIDS83**. Les paramètres obtenus après affinement sont :

$a=7.519347 \text{ \AA}^0$; $b=11.045580 \text{ \AA}^0$; $c= 7.093342 \text{ \AA}^0$; $\beta= 105.4595^\circ$. Et de volume : $V= 567.825700 \text{ \AA}^0^3$.

5. Références.

- [1] N.Benchiheub, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2001).
- [2] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File, Newtown Square, P.A. (USA), (1993).
- [3] J.Rodriguez-Caravajal and T.Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter, 20(1998) 35.
- [4] A.Boultif, D.Louer, J.Appl. Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [5] A.Boultif, D.Louer, J.Appl. Cryst., 24 (1991) 987.
- [6] A.D. Mighell, C.R. Hubbard et J.K. Stalick. 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), (1981).

