

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des molécules et matériaux inorganiques

Par :
REZGALLAH Amina Maroua
THEME

Influence des Conditions Opératoires sur la Synthèse de Polymorphes à base d'Iodates de Lanthane

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	<i>M.C. (A)</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. HEBBOUL Zoulikha</i>	<i>M.A.T(A)</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah</i>	<i>M.C. (B)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. BELHADJ Soraya</i>	<i>M.A.T(A)</i>	<i>Co encadreur</i>

Année Universitaire 2015/2016

Remerciement

Ce travail de mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche fondamentale physico-chimie des matériaux (LPCM) est dirigé par B-Saidat de l'université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par *Monsieur*. Mohamed Benabdallah TAOUTI et *Madame*. Belhadj Soraya.

Je tiens à les remercier chaleureusement pour m'avoir guidé et conseillé sur l'ensemble de ce travail, pour leurs conseils, leurs patience, leurs disponibilité et leurs gentilles tout au long de ce mémoire.

Je remercie aussi les membres du jury : Mr. SAIDAT Boubakeur, et Mme HEBBOUL Zoulikha pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Je tiens plus sincèrement à remercier Mr. B. Saidat et Mr. A. Hamdi pour les nombreuses discussions scientifiques, pour leurs aides et leurs informations.

Sans oublier bien sur, tous les enseignants qui ont participé à notre formation durant les cinq années au sein du département science de la matière.

Enfin un grand merci à toutes les personnes qui partagent ma vie et qui ont contribué grandement à l'accomplissement de ce travail dans de parfaites conditions.

*LISTE DES FIGURES ET
DES TABLEAUX*

Liste des Figures

<u>Figure</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
I.1 :	La morphologie des cristaux Laser.	6
I.2 :	Coordination de l'iodate de mercure.	7
I.3 :	Environnement de l'atome central de cadmium.	8
I.4 :	Clichés MEB des cristaux de $Mn(IO_3)_2$.	8
I.5 :	Représentation de l'anion $I_3O_8^-$.	9
I.6 :	représentation schématique d'une raie de diffraction.	11
I.7 :	spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.	11
I.8 :	Les courbes ATD d'iodates du lithium.	13
I.9 :	Clichés MEB de α - $In(IO_3)_3$ (a) et β - $In(IO_3)_3$ (b).	13
I.10 :	Diffractionogrammes de poudre de α - $In(IO_3)_3$ et β - $In(IO_3)_3$ enregistrés à la longueur d'onde $K \alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) du cuivre.	14
II.1 :	Schéma de principe des synthèses effectuées.	17
II.2 :	Microscope type ZEISS.	19
II.3 :	Morphologie des composés obtenus par chimie douce: séries (1) et (2).	20
II.4 :	Morphologie des composés obtenus par chimie douce: séries (3) et (4).	21
II.5 :	Diffractionomètre de type Philips X-PERT.	22
II.6 :	Diffractionogrammes de poudre des produits de la série 3.	23
II.7 :	Diffractionogrammes des composés iodates de lanthane de référence [2].	23
II.8 :	Spectres infrarouge de la série (1).	24
II.9 :	Schéma de synthèse des produits des solutions (5.1) et (5.2).	25
II.10 :	Bombe (autoclave) de minéralisation.	26
II.11 :	La morphologie des composés obtenus par synthèse hydrothermale: (a) et (b) produit de la solution (5.1) et (c) produit de la solution (5.2).	26
II.12 :	Diffractionogramme du produit (5.1).	27
II.13 :	Diffractionogrammes du produit (5.1), des phases de référence et du chlorure de lanthane heptahydraté.	27
II.14 :	Diffractionogrammes de la poudre (5.2) et α - $La(IO_3)_3$ de référence.	28
II.15 :	Spectre infrarouge du composé α - $La(IO_3)_3$ synthétisé après traitement.	28

II.16 :	Spectre infrarouge des phases (5.1) et (5.2).	29
II.17 :	Spectre infrarouge des composés (5.1) et (5.2) synthétisés après traitement thermique.	29
III.1 :	Sphère de coordination de l'atome La1 en coordinence de huit.	35
III.2 :	Environnement de l'atome La1 devant des atomes de lanthanés voisins.	35
III.3 :	Environnement de l'atome La1 devant des atomes de lanthanés voisins.	35
II.4 :	Sphère de coordination du lanthane La2.	37
III.5 :	Dessin montrant le mode de coordination des huit anions iodates sur l'atome La2 conduisant à un nombre de coordinence de 10.	37
III.6 :	Environnement de l'atome La2 vis-à-vis des atomes des lanthanés voisins.	38
III.7 :	Sphère de coordination du lanthane La3.	38
III.8 :	Environnement de l'atome La3 entouré de huit anions iodates voisins.	39
III.9 :	Environnement de l'atome La3 vis-à-vis des atomes des lanthanés voisins.	39
III.10 :	Structure du composé α -La (IO ₃) ₃ en projection sur le plan (010).	40
III.11 :	Environnement de atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) dans β -La(IO ₃) ₃ .	42
III.12 :	Environnement des atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) (groupements iodate).	43
III.13 :	Environnement de l'atome de lanthane La1 et ses proches voisins (β -La(IO ₃) ₃).	43
III.14 :	Environnement de l'atome de lanthane La2 et ses proches voisins (β -La(IO ₃) ₃).	44
III.15 :	Projection de la structure dans le plan (100) pour (β -La(IO ₃) ₃).	44

Liste des Tableaux

<u>Tableau</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
II.1 :	Les principales masses pour un rapport $[\text{AlO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ de cinq.	18
II.2 :	Les principales masses pour un rapport $[\text{AlO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ de trois.	18
II.3 :	Les principales masses pour un rapport $[\text{AlO}_3] / [\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ de cinq.	19
II.4 :	Les principales masses pour un rapport $[\text{AlO}_3] / [\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ de trois.	19
II.5 :	principales masses pour un rapport $[\text{HIO}_3] / [\text{LaM}_3]$ de cinq.	25
III.1 :	Données cristallographiques de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	31
III.2 :	Les principales distances interatomiques dans le composé de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	32
III.3 :	Coordonnées atomiques de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	32
III.4 :	Angles de liaisons dans le composé $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	33
III.5 :	Calcul de la valence des différents lanthanes dans la structure du composé $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	35
III.6 :	Données cristallographiques de $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	40
III.7 :	coordonnées atomiques du composé $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	41
III.8 :	Distances interatomiques (\AA) dans le composé $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	42
III.9 :	Comparaison entre $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.	45

Liste des Abréviations

- ATD : Analyse Thermique Différentielle.
- DRX : Diffraction des Rayons X.
- IR : Infra-Rouge.
- GSH : Génération du Second Harmonique.
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage.
- ONL : Optique Non Linéaire.

SOMMAIRE

Table des Matières

Introduction	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I: Etude Bibliographique	
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur les méthodes de synthèses	4
I.2.1. Synthèse par voie hydrothermale	4
I.2.1.1. Inconvénients de la synthèse hydrothermale	4
I.2.2. Synthèse par réaction à l'état solide	5
I.2.3. Synthèse par chimie douce	5
I.2.3.1. Principales définitions de la cristallisation	6
I.2.4. Synthèse par voie sol-gel	6
I.3. Synthèse et caractérisation des iodates monométalliques	7
I.3.1. Iodate de mercure anhydre $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	7
I.3.2. Iodate de cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$	7
I.3.3. Iodates de zinc et de manganèse $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	8
I.3.4. Iodate de sodium NaIO_3	8
I.3.5. Iodate de lithium LiIO_3	9
I.4. Méthodes de caractérisations des matériaux	10
I.4.1. Diffraction des rayons X sur poudres	10
I.4.1.1. Analyse des spectres de diffraction des rayons X	10
I.4.2. Spectroscopie infrarouge	11
I.5. Phénomène du polymorphisme observé dans les iodates métalliques	12
I.5.1. Exemple de polymorphisme des iodates métalliques	12
I.5.1.1. Iodate de lithium LiIO_3	12
I.5.1.2. Iodate d'indium $\text{In}(\text{IO}_3)_3$	13
Références bibliographiques	14
Chapitre II: Synthèse des Iodates de Lanthane	
II.1. Introduction	16
II.2. Synthèses et caractérisations des iodates de lanthane	17
II.2.1. Synthèse par chimie douce	17
II.2.1.1. Effet de la source du lanthane et du rapport molaire	17
II.2.1.2. Morphologie des composés synthétisés par chimie douce	18

II.2.1.3. Analyses par diffraction des rayons X	21
II.2.1.4. Spectroscopie Infrarouge «Fenêtre de transparence»	23
II.2.2. Synthèse par voie hydrothermale	23
II.2.2.1. Effet de la source de l'iodate de lanthane	23
II.2.2.2. Diffraction des rayons X	23
II.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge	25
Références bibliographiques	27
Chapitre III: Etude Structurale	
III.1. Introduction	31
III.2.1. GRETEP	31
III.3. Etude structurale de α -La(IO ₃) ₃	31
III.3.1. Concept de «Bond Valence Sum»	34
III.3.2. Environnement du lanthane	34
III.3.4. Structure cristalline de α -La(IO ₃) ₃	40
III.4. Étude de la phase β -La(IO ₃) ₃	40
III.5. Comparaison entre deux phases α -La(IO ₃) ₃ et β -La(IO ₃) ₃	44
Références bibliographiques	46
Conclusion	47

INTRODUCTION

GENERALE

Depuis sa découverte au début des années 60, le LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a permis de mettre en évidence une multitude de nouveaux modes d'interaction entre la matière et les ondes lumineuses, donnant ainsi naissance à de nouveaux domaines d'optique [1]: l'optique quantique, l'optique non linéaire, les domaines des télécommunications, de la médecine, de l'usinage, du stockage, l'optique de l'information, ou dans les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie .

Après un an, Franken et ses collaborateurs ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire communément appelé génération du second harmonique « GSH » (doublement de fréquence) dans un cristal de quartz. Mettant en jeu l'émission laser du rubis, le cristal de quartz soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda = 694$ nm (rouge), réémet un rayonnement de longueur d'onde $\lambda/2 = 347$ nm (bleu) avec un rendement de conversion très faible de 10^{-8} . Le faisceau incident n'est pas entièrement transformé, le cristal réémet aussi la longueur d'onde initiale. Les deux longueurs d'onde sont recueillies séparément sur une plaque photographique grâce à la présence d'un prisme optique en amont [2].

Les iodates métalliques ont été largement étudiés par un ensemble de laboratoires de recherche scientifique pour leurs propriétés optiques non linéaires (ONL).

Dans ce mémoire, il s'agit de synthétiser et caractériser des particules d'iodates de type $\text{La}(\text{IO}_3)_3$. Les méthodes de synthèses employées sont: l'hydrothermale et la chimie douce, le but étant dans les deux cas d'obtenir des particules stables en suspension.

Par voie de chimie douce, les iodates métalliques peuvent être préparés, en solution aqueuse acide loin de leur température de décomposition. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux par évaporation lente et pourra aboutir à des cristaux massifs de bonne qualité. Ces iodates (anhydres ou hydratés) sont principalement préparés en solution acide à des températures comprises entre 20 et 70°C.

La synthèse en solution aqueuse conduit le plus souvent à des phases hydratées.

De même, de nombreuses phases ont été aussi préparées par voie hydrothermale [3].

L'objectif de ce travail porte sur la recherche de nouveaux composés iodates asymétriques. Nous avons d'une part repris l'étude des iodates de Lanthane déjà existants et d'autre part cherché à obtenir de nouvelles phases en jouant sur les différentes conditions de synthèse telles que la concentration, la température, la source du sel de Lanthane, la nature du solvant et la source d'iodate. Ce mémoire entoure trois chapitres organisés de la façon suivant:

- Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel général sur les iodates métalliques et les méthodes de synthèse: Chimie Douce, Hydrothermale, Sol-Gel et Chimie du Solide.
- Le second chapitre est consacré à l'étude et la description de la structure des iodates obtenus. Les techniques expérimentales qui ont été principalement utilisées sont la diffraction des rayons X «RX» sur poudre et la spectroscopie infrarouge «IR».
- Dans le chapitre III L'études structurales de composé α -La(IO₃)₃ et β -La(IO₃)₃

Référence bibliographiques

- [1]: D. Phanon. **Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique: iodates métalliques**. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, 2006.
- [2]: R. Liminga, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. **Crystal structure of the transition metal iodates**. Journal of Chemical Physics, Volume 67, American Institute of Physics, 1977.
- [3] : M.B.Taouti. **Synthèses et caractérisations structurales d'Iodates métalliques, matériaux Lasers Convertisseurs de fréquence**. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 France, Université Hadj Lakhdar-Batna-Algérie 2008.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré, d'une part, à des rappels à la fois historiques, chimiques et applicatifs des types de synthèse iodates métalliques et phénomène du polymorphisme chimie douce, hydrothermale, sol gel, et les iodates métalliques. D'autre part, les techniques analytiques ont fait l'objet d'une seconde partie dans ce chapitre.

I.2. Généralités sur les méthodes de synthèses

I.2.1. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale, depuis sa première utilisation vers 1840, jusqu'à nos jours, et au cours des différents siècles, plusieurs définitions lui ont été proposées, telles que celles des messieurs Murchison, Morey et Niggli, et Rabenau:

➤ **Murchison ~1840**

Action de l'eau à haute température et haute pression, provoquant des changements dans la croûte terrestre et menant à la formation d'une grande variété de minerais et de roches.

➤ **Morey et Niggli ~1913**

En synthèse hydrothermale, les réactifs sont soumis à l'action de l'eau à des températures généralement proche mais souvent considérablement au-dessus de la température critique de l'eau dans une enceinte fermée.

➤ **Rabenau ~1985**

Il a défini la synthèse hydrothermale comme les réactions hétérogènes ayant lieu en milieu aqueux et se déroulant au-dessus de 100°C et 1 bar.

Ces définitions n'ayant toujours pas fait l'unanimité dans la communauté scientifique, de nouveaux mots sont apparus, tels que «**solvothermale**» qui regroupe les synthèses réalisées avec des solvants, autres que l'eau dans des conditions supercritiques ou proche de celles supercritiques, ou encore des mots, tels que «**glycothermale**», «**alcothermale**» ou encore «**ammonothermale**» en fonction du solvant utilisé lors des synthèses [1].

I.2.1.1. Inconvénients de la synthèse hydrothermale

Sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent: les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu, etc. Du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la

synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques.

Un travail important doit être alors mené pour obtenir des produits purs avec des rendements aussi élevés que possible et avec des réactions reproductibles [2].

I.2.2. Synthèse par réaction à l'état solide

On désigne par le terme général de réaction solide-solide toute réaction dont l'écriture chimique globale se met sous la forme:



Où S_1 , S_2 et S_3 sont des corps solides et le produit P est un solide ou un gaz.

Le domaine recouvert par de telles réactions est extrêmement vaste et varié, car nombreux sont les composés susceptibles de réagir entre eux à l'état solide ou d'être obtenus par une réaction solide-solide.

Les réactants S_1 et S_2 peuvent être des oxydes, des halogénures, des carbonates, des sulfures métalliques et même des composés ternaires.

Le produit S_3 de la réaction est souvent un composé ternaire (oxyde ou sel double).

Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients:

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée [3].

I.2.3. Synthèse par chimie douce

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux [4].

Malgré son origine très ancienne, la science des matériaux est une discipline récente, dans laquelle la chimie, en particulier les procédés de synthèse, joue un rôle important. Dans cette méthode, il est important de contrôler les paramètres: pH, concentration et température.

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres, il est nécessaire de contrôler la morphologie et la distribution de tailles [5].

I.2.3.1. Principales définitions de la cristallisation

➤ **Cristallisation:** procédé au cours duquel des cristaux solides sont formés à partir d'une autre phase, généralement une solution liquide ou une fusion.

➤ **Cristaux:** particules solides dans lesquelles les constituants des molécules, d'atomes ou d'ions, sont disposés au sein d'une certaine structure fixe et rigide, avec répétition d'un motif ou d'un réseau tridimensionnel. Un exemple est illustré dans la figure I.1.

➤ **Précipitation:** il est malaisé de définir le terme précipitation. Pour certains, il s'agit tout simplement d'un procédé de cristallisation très rapide, éventuellement incontrôlé. Pour d'autres, ce terme est attribué à la formation de cristaux résultant d'une réaction chimique [6].



Figure I.1: La morphologie des cristaux Laser [6].

I.2.4. Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé du terme sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100nm. Le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années [7].

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer par chauffage (à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux.

En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe [8].

I.3. Synthèse et caractérisation des iodates monométalliques

I.3.1. Iodate de mercure anhydre $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$

Le matériau $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ non Centro-symétrique avec un groupe spatial $P2_1$ a été synthétisé [9]. Ce composé est très stable thermiquement (520°C) et présente une efficacité ONL visuellement comparable à celle de l'iodate de lithium. Cette phase génère un signal GSH très intense.

HgCl_2 et KIO_3 sont dissous dans 70ml d'eau à température ambiante. La solution limpide résultante donne un précipité blanc cristallin après 30 minutes qui est séparé par filtration. L'évaporation lente à la température ambiante d'une solution avec la moitié de ces concentrations donne des cristaux minuscules transparents et incolores. Ces cristaux sont toujours jumelés. Des monocristaux appropriés peuvent être obtenus par évaporation à 70°C d'une solution aqueuse diluée le taux d'évaporation: 30ml/jour). Travailler avec HIO_3 à la place de KIO_3 donne les mêmes résultats. La formule chimique, $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$, a été déterminée sur la base de la structure cristalline (figure I.2) [9]

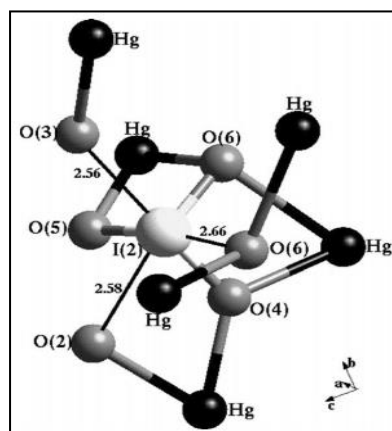


Figure I.2: Coordination de l'iodate de mercure [9].

I.3.2. Iodate de cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

La synthèse d'iodate de cadmium anhydre est connue depuis 1838 par mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et de nitrate de cadmium. Le monocristal de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ à petite dimension (quelques millimètres) croît dans toutes les directions par évaporation d'une solution aqueuse d'acide nitrique (60%) et à 343K. Ce composé est faiblement soluble dans l'eau [10]. La structure résolue est orthorhombique $P2_12_12_1$, avec les paramètres de maille: $a=5,856\text{Å}$, $b=17,470\text{Å}$, $c=5,82\text{Å}$ et une multiplicité de $Z=4$, mentionnée par Bach et Kuppens en 1978 (figure I.3) [11].

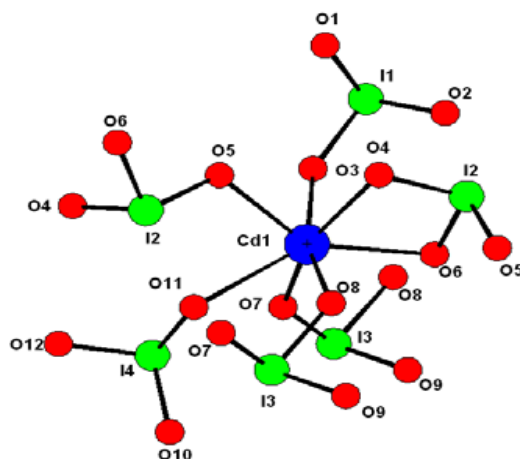


Figure I.3 : Environnement de l'atome central de cadmium [11].

I.3.3. Iodates de zinc et de manganèse $Zn(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$

L'utilisation de $NaIO_3$ ou KIO_3 conduit à la formation de l'iodate de zinc dihydraté $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ si $pH > 2$ et aux composés $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ et $K_2Mn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ si $pH < 2$. Aussi pour obtenir les iodates anhydres de zinc et de manganèse, $LiIO_3$ ou HIO_3 doivent être utilisés. Avec $LiIO_3$, les cristaux sont obtenus avec une meilleure qualité cristalline.

Les conditions optimales de synthèse de ces monométalliques sont: $7 \times 10^{-3} M$ de sel métallique et $1,4 \times 10^{-2} M$ de $LiIO_3$ sont mises séparément en solution dans 50ml et 5ml respectivement d'acide nitrique 7M. Ces deux solutions, portées à $60^\circ C$, sont mélangées puis évaporées très lentement (une semaine) à cette température. Les monocristaux sont obtenus avec un rendement molaire de 70% pour $Zn(IO_3)_2$ et 90% pour $Mn(IO_3)_2$ et se présentent sous forme d'aiguilles à section hexagonale roses pour l'iodate de manganèse (figure I.4) et incolores pour l'iodate de zinc [12]

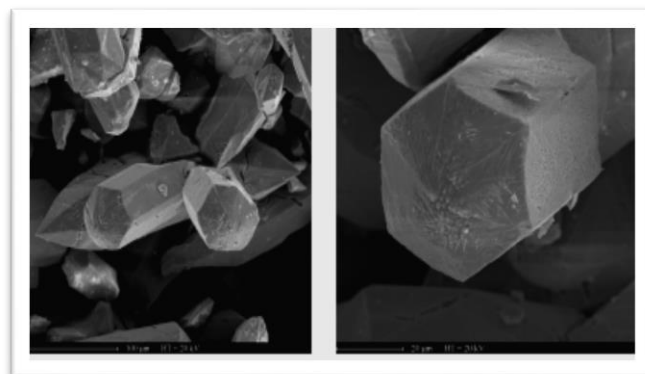


Figure I.4 : Clichés MEB des cristaux de $Mn(IO_3)_2$ [12].

I.3.4. Iodate de sodium NaIO_3

L'ingénierie cristalline de ce matériau efficace pour l'ONL quadratique permet de développer des dispositifs optiques, convertisseurs de fréquences.

Parmi les iodates métalliques, NaI_3O_8 fait partie des très rares matériaux présentant une très large fenêtre de transparence qui s'étend du proche UV au début de l'IR.

NaI_3O_8 cristallise dans le groupe d'espace P et est donc non centro-symétrique, condition indispensable aux propriétés non linéaires. L'étude structurale révèle un nouvel oxo anion (I_3O_8^-) (figure I.5) de l'iode (V), issu de la condensation en milieu acide concentré de trois anions iodate (IO_3^-). C'est le premier anion polyiodate caractérisé il contient trois paires libres d'électrons polarisables, favorables à l'obtention de coefficients de susceptibilité non linéaire élevés.

NaI_3O_8 est obtenu sous forme de monocristaux millimétriques. Ce fait est essentiel puisqu'il devrait permettre l'obtention de cristaux de taille suffisante pour mener l'étude des propriétés optiques sur monocristal et ainsi envisager un éventuel développement de dispositifs optiques [13].

I.3.5. Iodate de lithium LiIO_3

Parmi les iodates métalliques, LiIO_3 est jusqu'à présent le seul qui a été largement étudié, puisque l'obtention de monocristaux de taille importante a permis la caractérisation complète des ses propriétés ONL [14].

LiIO_3 peut exister sous plusieurs formes cristallines dont au moins trois sont parfaitement connues: α et β sont les phases stables à température ambiante et γ est une phase intermédiaire métastable, apparaissant dans certaines conditions autour de 247°C lors de la séquence de transitions $\alpha \Leftrightarrow \gamma - \beta$ [15].

I.4. Méthodes de caractérisations des matériaux

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation d'iodates métalliques dont les méthodes suivantes:

I.4.1. Diffraction des rayons X sur poudres

Cette technique est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir, d'une part, des informations structurales: symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire, et des informations texturales d'autre part: dimensions des

crystallites, tensions internes du réseau et ainsi que de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n :

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \dots \dots \dots (I.1)$$

λ : longueur d'onde des rayons X. ; d : distance interréticulaire,

L'appareillage utilisé pour mener une analyse par rayon X sur poudre est appelé «**DIFFRACTOMETRE SUR POUFRE**» et les résultats sont obtenus sous forme de graphes appelés «**DIFRACTOGRAMMES**».

I.4.1.1. Analyse des spectres de diffraction des rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé:

- a. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- b. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la microstructure: taille des cristallites et le taux de déformation (défauts de structure présents dans l'échantillon).
- c. L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline.

I.4.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques infrarouges.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- Qualitatives: les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [17].

La figure I.7 est une photo d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.



Figure I.7: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.

I.5. Phénomène du polymorphisme observé dans les iodates métalliques

La notion de *polymorphisme* a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth (1788) à propos du carbonate de calcium CaCO_3 qui cristallise sous trois formes différentes: la vaterite (maille hexagonale), l'aragonite (maille orthorhombique) et la calcite (forme stable, maille rhomboédrique).

- La vaterite, polymorphe rare.
- L'*aragonite*, polymorphe de haute température et haute pression.
- La *calcite*, polymorphe stable en conditions ambiantes [18].

I.5.1. Exemples de polymorphismes des iodates métalliques

I.5.1.1. Iodate de lithium LiIO_3

L'iodate de lithium est un exemple typique du phénomène de polymorphisme. Il existe sous plusieurs phases cristallines dont trois ont été très largement étudiées: les phases α et β , stables à température ambiante et la phase γ , phase intermédiaire apparaissant autour de 520K lors de la transition de α à β [19].

Les courbes d'analyses thermiques différentielles (ATD) qui sont effectuées par S. Matsumura sont présentées sur la figure I.8 pour les trois phases anhydres précédemment cités.

La courbe d'ATD est celle de la poudre de l'échantillon hexagonal monphasé α chauffée jusqu'à 350°C, puis refroidie. Deux pics sont observés sur le chauffage. Le premier consiste en un ensemble de deux ou plusieurs pics endothermiques à environ 247°C, et le second est un petit pic exothermique à environ 285°C. Aucun pic n'apparaît dans le cycle de refroidissement. L'échantillon après la mesure a été identifié comme étant la phase β .

De ces résultats, on peut conclure que le pic endothermique à environ 247°C est associé à une transition de la phase α à une autre phase intermédiaire, et le pic exothermique à 285°C une transition de cette phase intermédiaire à la phase β . Cette phase intermédiaire est appelée phase γ [20].

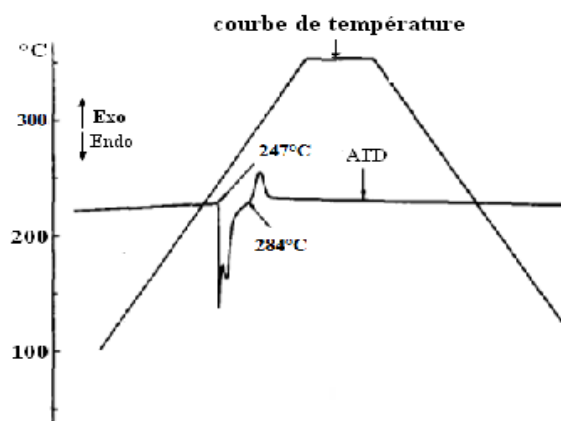


Figure I.8: Courbes ATD d'iodates du lithium [20].

I.5.1.2. Iodate d'indium $\text{In}(\text{IO}_3)_3$

La phase α cristallise sous la forme de baguettes incolores à section hexagonale (figure I.9.a) et la phase β sous forme de blocs à faces hexagonales (figure I.9.b)

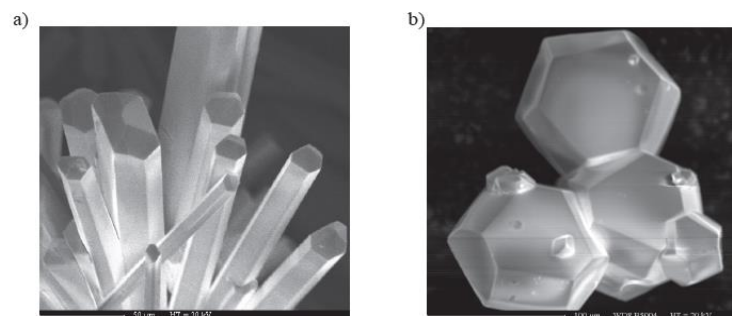


Figure I.9 : Clichés MEB de a) $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et b) $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ [21].

La figure I.10 présente les diffractogrammes de poudre des deux phases anhydres α - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ et β - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$. Ces deux diffractogrammes étant différents, ils mettent en évidence le polymorphisme de l'iodate d'indium [21].

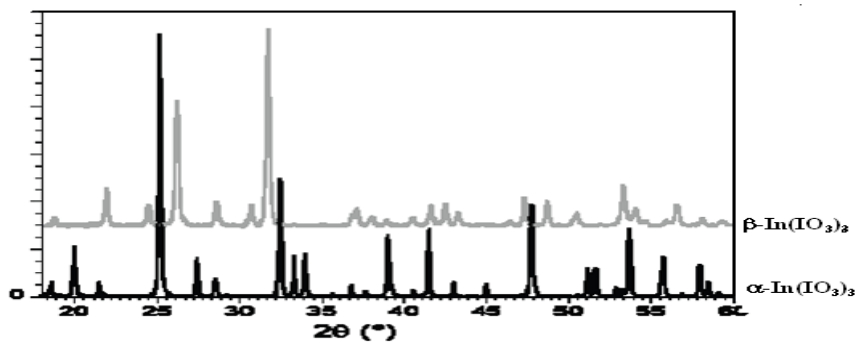


Figure I.10: Diffractogrammes de poudre de α - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ et β - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ enregistrés à la longueur d'onde $\text{K } \alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) du cuivre [21].

Références bibliographiques

- [1]: D.Phanon. **Ingénierie cristalline Pour l'optique non linéaire quadratique: iodates métalliques**. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 2006.
- [2]: R. Liminga, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein. **Crystal structure of the transition metal iodates**. Journal of Chemical Physics, Volume 67, American Institute of Physics 1977.
- [3]: A.Gacemi. **Ingénierie de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique Les halogenothiocyanates**. Thèse de Doctorat, Université de Hadj Lakhdar-Batna ,2006.
- [4]: Y.Mugnie. **La synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques aux nano composites et à la nanomedecine**. Thèse de Doctorat, Université de Savoie, 2014.
- [5]: C. Jérôme. **Synthèses d'une nouvelle classe de diphosphines ferrocéniques optiquement pures Utilisation en Catalyse asymétrique**. Thèses de Doctorat, Université de Lille ,2004.
- [6]: J. L. Egéa. **Synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques**. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie 2007.
- [7]: M. Cournil. **Evolution des systèmes solide-solide. Synthèse du métitanate de baryum**. These de Doctorat, Université de Grenoble1980.
- [8]: J. Michel. **Etude et optimisation des propriétés optiques et morphologiques d'un luminophore du type $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$** . Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint Etienne ,1995.
- [9]: M.B.Taouti. **Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux Lasers Convertisseurs de fréquence**. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 France, Université Hadj Lakhdar-Batna-Algérie, 2008.
- [10]: R. MAHFOUDI. **Etude du phénomène du polymorphisme dans certains iodates métalliques**, thèse de magister, Université Amar Telidji Laghouat 2011.
- [11]: R. MAHFOUDI. **Etude du phénomène du polymorphisme dans certains iodates métalliques**, thèse de magister, Université Amar Telidji Laghouat ,2011.
- [12]: M.BENHADDED. **Application du laser dans le domaine de l'optique non linéaire**, thèse de magister, Université Mentouri Constantine 2011.

- [13]: D. Phanon, I. Gautier. **New Material for Infrared Nonlinear Optics: NaI₃O₈ salt containing a New Octaoxotriiodate(V) Anion issued from Condensation of IO₃⁻Iodate.** (2007).
- [14]: S. Guillaume. **Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser.** Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [15]: S. YAN. **Synthèses et études structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (v): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.** Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [16]: P. Douglas, A. L. Hector, W. Levason, M. E. Light, M. L. Matthews, M. Webster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 630 ; 479-483 ; (2004).
- [17]: <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/gbdocspedagogiques.html>
- [18]: J.M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier, J. Bouillot, M. Durand-Le Foch **J. Solid State Chem.**, 56 ; 33, (1985).
- [19]: Herlach, *Helv. Phys. Acta*, , 3-44, 305, (1961).
- [20]: S. Matsumura, 6, pp. 469-478 ; Pergamon Press, Inc. Printed in the United States , (1971).
- [21]: Phanon; Thèse de doctorat; Université Joseph Fourier, (2006).

Chapitre II

*Synthèse et Caractérisation
des
Iodates de Lanthane*

II.1. Introduction

Les méthodes de synthèse explorées ces dernières années sont des méthodes chimiques. Les qualités recherchées pour le produit final sont contrôlées par des paramètres chimiques (nature des réactifs, solvants, paramètres cinétiques) en plus de paramètres physiques dont on cite principalement la température [1].

Le but de ce chapitre est de synthétiser et caractériser des iodates de lanthane sous plusieurs paramètres: température, changement de la source des iodates et de la source du sel de lanthane (chlorures ou nitrates).

La synthèse des iodates a été réalisée soit en solution aqueuse d'acide nitrique (7N) soit par voie hydrothermale selon le schéma de principe illustré dans la figure II.1.

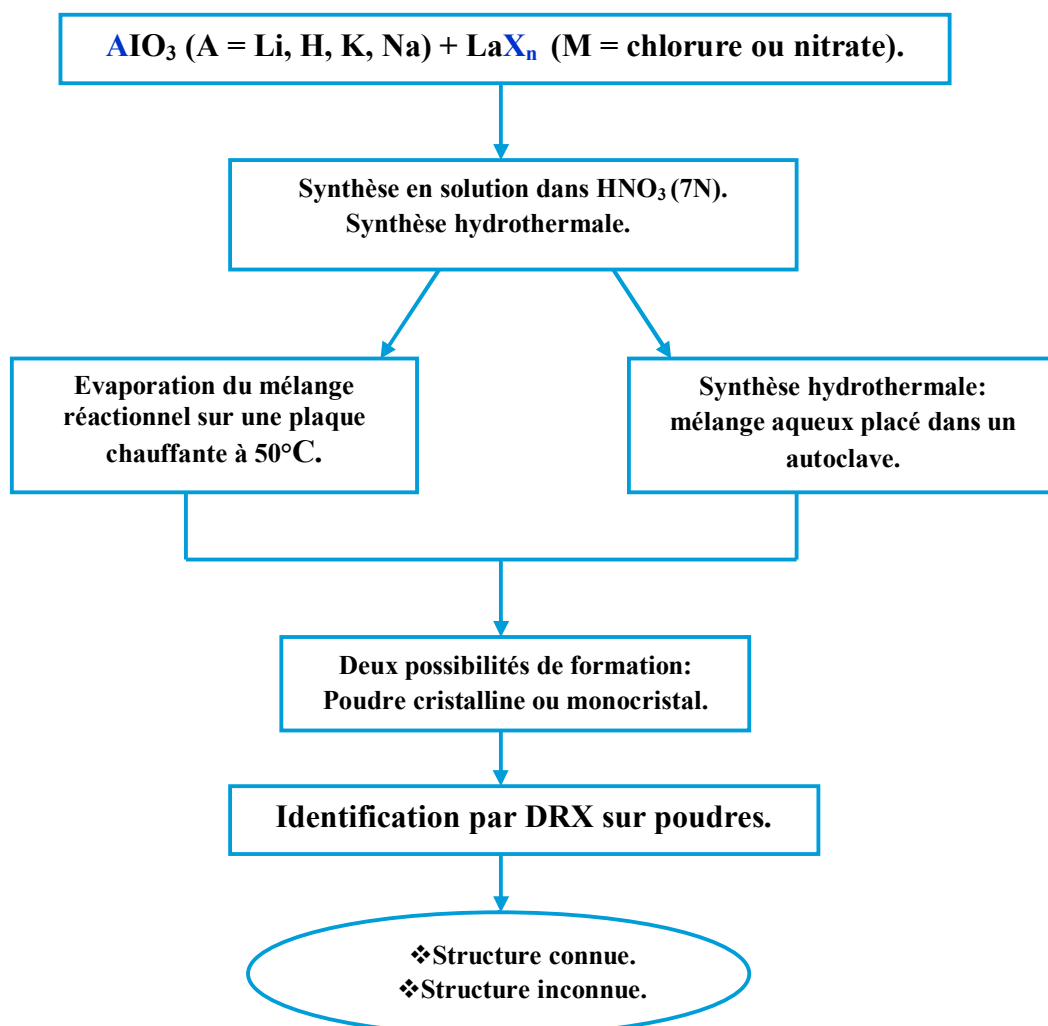


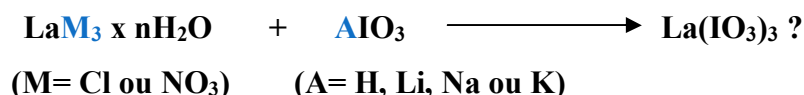
Figure II.1: Schéma de principe des synthèses effectuées.

II.2. Synthèses et caractérisations des iodates de lanthane

II.2.1. Synthèse par chimie douce

II.2.1.1. Effet de la source du lanthane et du rapport molaire

Quatre différentes séries de tentatives de synthèses des iodates de lanthane ont été effectuées comme suit:



1. Réaction du chlorure de lanthane heptahydraté avec les différentes sources d'iodates et un rapport molaire $[\text{AIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ égal à 5.
2. Réaction du chlorure de lanthane heptahydraté avec les différentes sources d'iodates et un rapport molaire $[\text{AIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ égal à 3.
3. Réaction du nitrate de lanthane hexahydraté avec les différentes sources d'iodates et un rapport molaire $[\text{AIO}_3] / [\text{La(NO}_3)_3]$ égal à 5.
4. Réaction du nitrate de lanthane hexahydraté avec les différentes sources d'iodates et un rapport molaire $[\text{AIO}_3] / [\text{La(NO}_3)_3]$ égal à 3.

La tentative de synthèse du composé $\text{La(IO}_3)_3$ se fait en solubilisant, dans 40mL de la solution aqueuse d'acide nitrique (7N), les quantités appropriées de réactifs (tableaux II.1, II.2, II.3 et II.4). Le bécher, contenant la solution, est chauffé à environ 50°C et est recouvert d'un verre de montre permettant l'évaporation lente de la solution jusqu'à presque la moitié du volume.

Tableau II.1: Les principales masses pour un rapport $[\text{AIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ de cinq.

	Solution (1.1)		Solution (1.2)		Solution (1.3)		Solution (1.4)	
Réaction	LaCl ₃ ·7H ₂ O+LiIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+HIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+KIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+NaIO ₃	
Masse (g)	0.185	0.4591	0.185	0.442	0.185	0.5346	0.185	0.5048

Tableau II.2: Les principales masses pour un rapport $[\text{AIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ de trois.

	Solution (2.1)		Solution (2.2)		Solution (2.3)		Solution (2.4)	
Réaction	LaCl ₃ ·7H ₂ O+LiIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+HIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+KIO ₃		LaCl ₃ ·7H ₂ O+NaIO ₃	
Masse (g)	0.8252	0.5509	0.8252	0.5330	0.8252	0.7303	0.8252	0.5452

Tableau II.3: Les principales masses pour un rapport $[AlO_3] / [La(NO_3)_3]$ de cinq.

	Solution (3.1)		Solution (3.2)		Solution (3.3)		Solution (3.4)	
Réaction	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + LiIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + HIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + KIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + NaIO_3$	
Masse (g)	0.2186	0.4591	0.2186	0.4397	0.2186	0.5404	0.2186	0.4974

Tableau II.4: Les principales masses pour un rapport $[AlO_3] / [La(NO_3)_3]$ de trois.

	Solution (4.1)		Solution (4.2)		Solution (4.3)		Solution (4.4)	
Réaction	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + LiIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + HIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + KIO_3$		$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + NaIO_3$	
Masse (g)	0.4373	0.5509	0.4373	0.5330	0.4373	0.6484	0.4373	0.5996

Les poudres obtenues de ces réactions sont filtrés, lavés trois fois à l'eau distillée et laissé pour sécher à température ambiante.

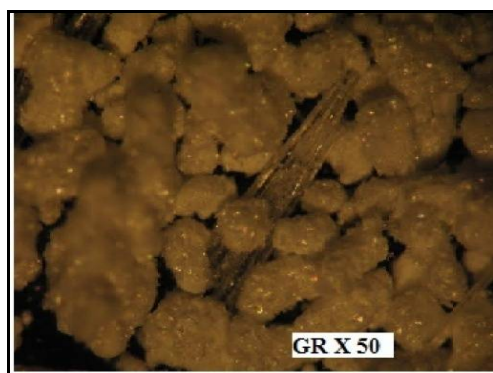
Des photos de ces cristaux sont ensuite prises, et leurs analyses par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et par infrarouge (IR) sont effectuées.

II.2.1.2. Morphologie des composés synthétisés par chimie douce

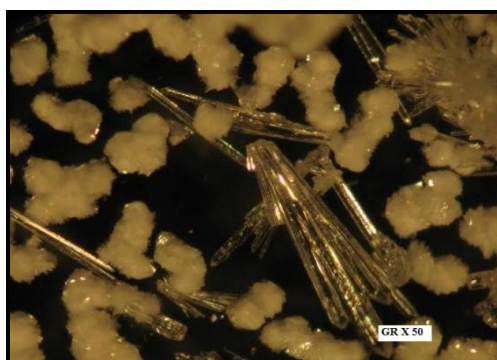
Les images ont été réalisées à l'aide d'un stéréo-microscope tri-oculaire type ZEISS munit d'un adaptateur et une capacité d'agrandissement maximale de X50 (figure II.2). Ce microscope est disponible au département de Biologie, faculté de Technologie, université de Laghouat.

Les figures II.3 et II.4 présentent la morphologie des composés obtenus par chimie douce ainsi que les agrandissements utilisés.

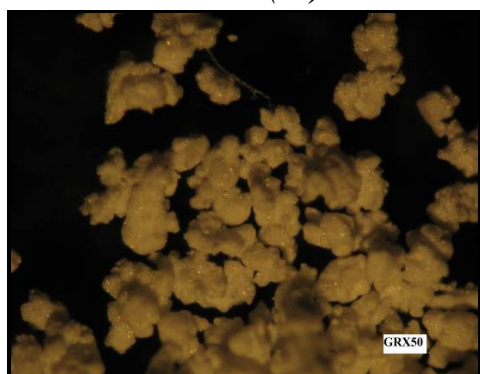
**Figure II.2:** Microscope type ZEISS.



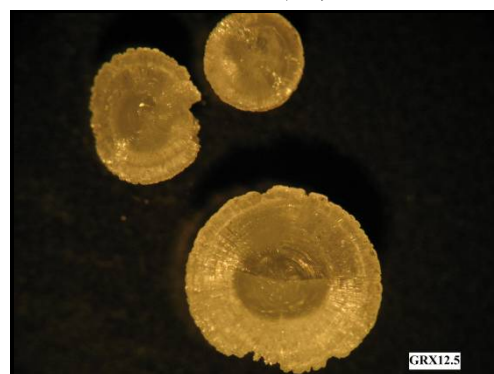
Solution (1.1)



Solution (1.2)

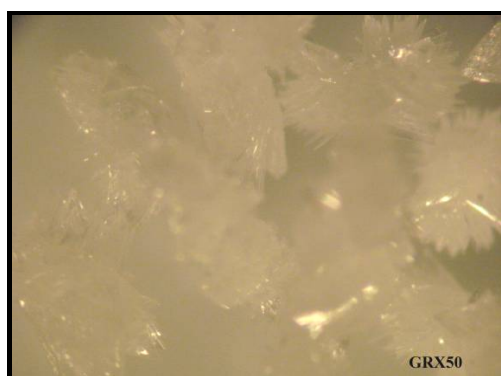


Solution (1.3)



Solution(1.4)

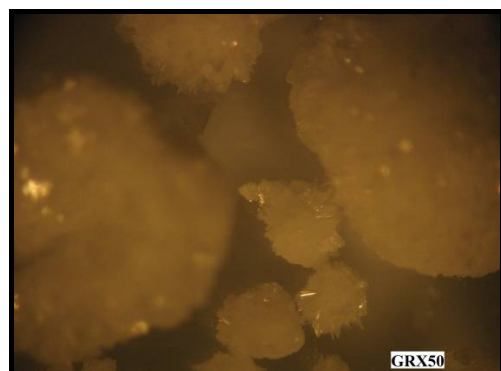
Série (1)



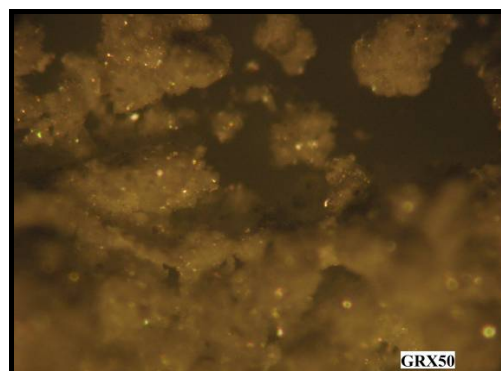
Solution(2.1)



Solution(2.2)



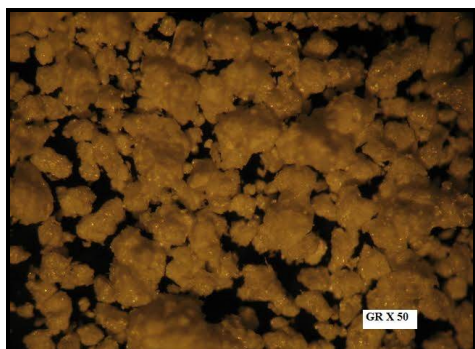
Solution(2.3)



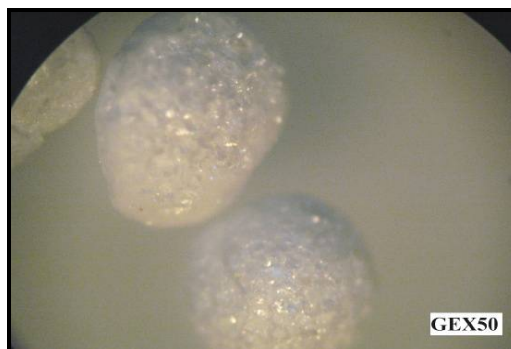
Solution(2.4)

Série (2)

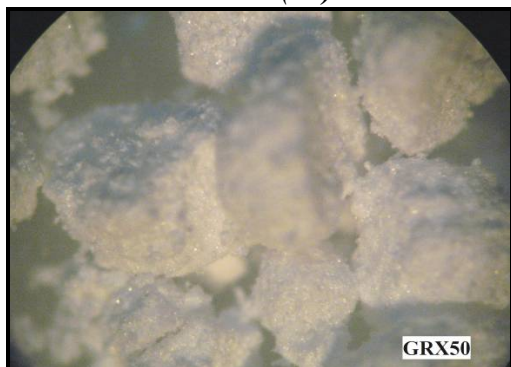
Figure II.3: Morphologie des composés obtenus par chimie douce: séries (1) et (2).



Solution(3.1)



Solution(3.2)

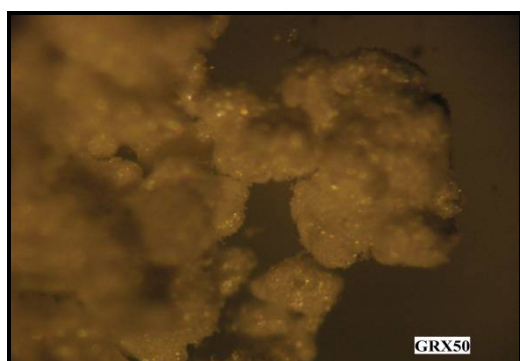


Solution(3.3)

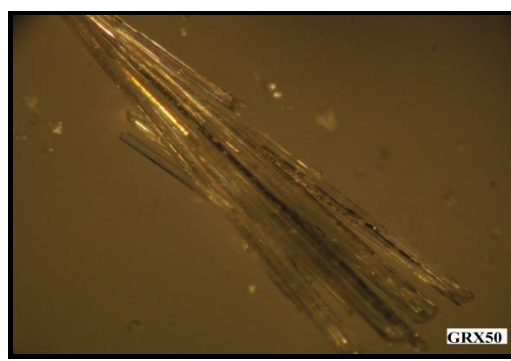


Solution(3.4)

Série (3)



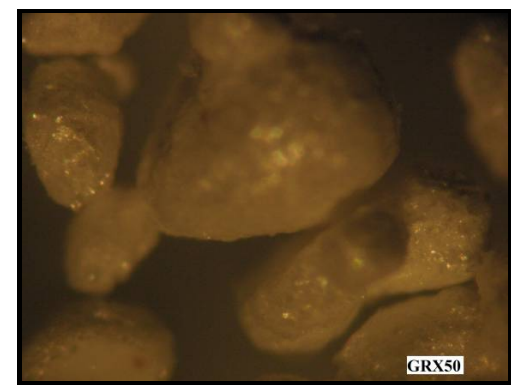
Solution(4.1)



Solution(4.2)



Solution(4.3)



Solution(4.3)

Série (4)

Figure II.4: Morphologie des composés obtenus par chimie douce: séries (3) et (4).

Toutes les phases obtenues sont des composés probablement cristallisés.

a.) Série (1): les produits (1.1) et (1.2) présentent des polyphases (aiguilles transparentes et poudres blanches) tandis que (1.3) et (1.4) sont des monophasés (poudres blanches et sphérulites transparentes respectivement).

b.) Série (2): sont des cristaux transparents; des aiguilles agglomérées sous forme d'oursins pour les composés (2.1) et (2.4), et des poudres pour les produits (2.2) et (2.3).

c.) Série (3): les cristaux (3.1) et (3.3) sont des poudres blanches, le composé (3.2) est sous forme d'aiguilles et le produit (3.4) est sphéruliteux.

d.) Série (4): Il s'agit de poudre blanche, aiguilles transparentes, petites aiguilles monocristallines transparentes, sphérulites et poudre blanche avec des agglomérats pour les cristaux (4.1), (4.2), (4.3) et (4.4) respectivement.

II.2.1.3. Analyses par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractographe type PHILLIPS X-PERT $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (figure II.5) disponible à l'université de Laghouat.



Figure II.5: Diffractomètre de type Philips X-PERT.

Les résultats de diffraction des produits (3.1), (3.2), (3.3) et (3.4) sont présentés dans la (figure II.6)

Les phases restantes n'ont pas été analysées par DRX pour la raison de non disponibilité du diffractogramètre

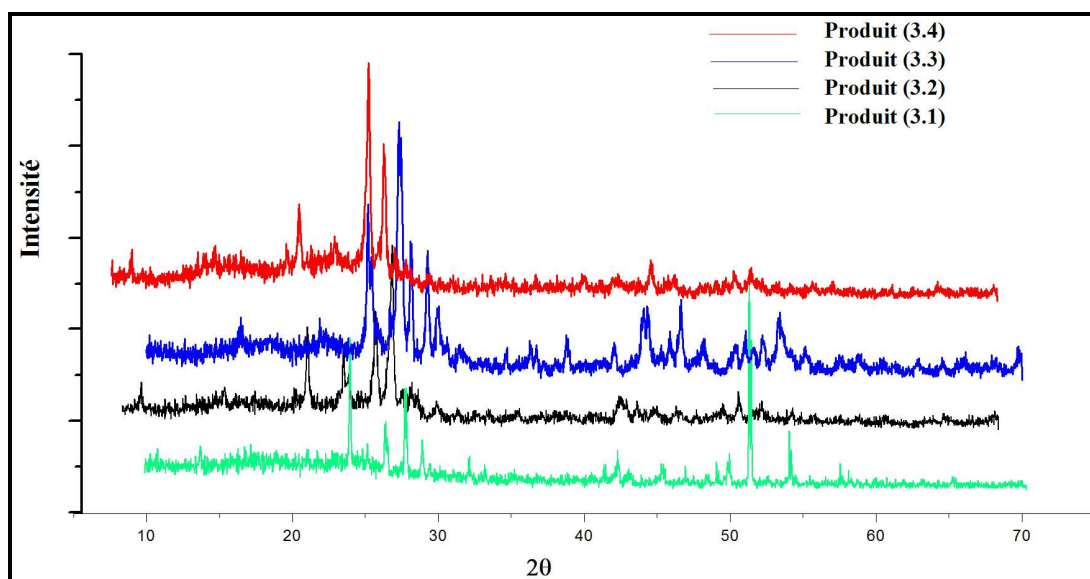


Figure II.6: Diffractogrammes de poudre des produits de la série 3.

Des composés iodates de lanthane ont été déjà synthétisés par M.B.TAOUTI [2]. Ces phases (de référence) sont: $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1.33}$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ (α et β) (figure II.7).

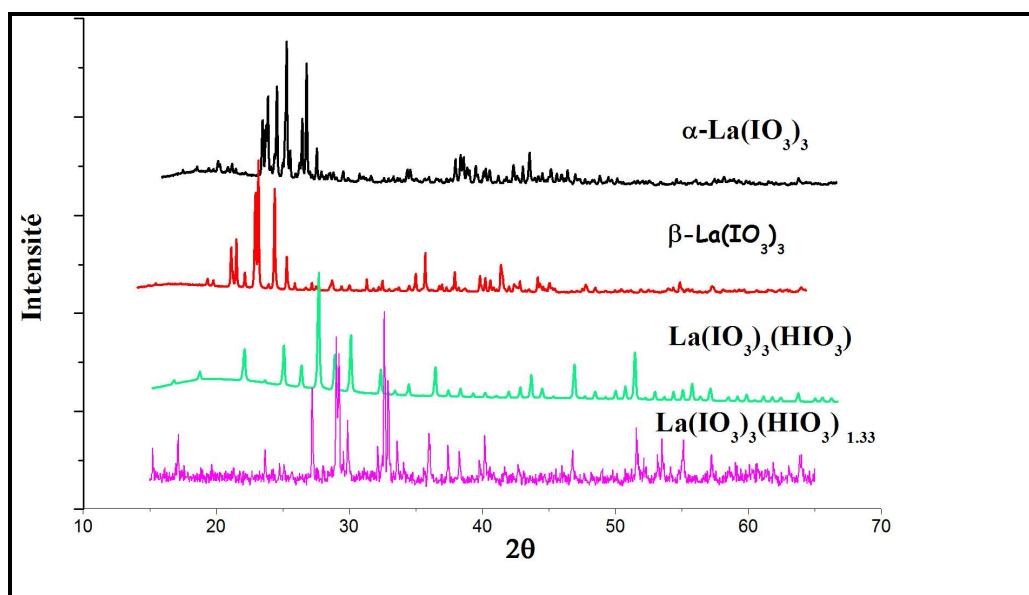


Figure II.7: Diffraction patterns of reference lanthanum iodate compounds [2].

En comparant nos produits avec ces phases, on a remarqué qu'aucune identification ne peut être faite.

II.2.1.4. Spectroscopie Infrarouge «Fenêtre de transparence»

Les études d'absorption ont été effectuées dans le domaine infrarouge 4000 à 500 cm^{-1} sur un spectromètre en utilisant la technique du FTIR. Le spectre a été enregistré à partir d'échantillons conservés sans précautions particulières (température ambiante sous air). Les spectres obtenus de la série (1) sont montrés dans la (figure II.8).

Pour la série (1), les spectres montrent des bandes d'absorption observées après 860 cm^{-1} qui sont liées à l'ensemble des différentes vibrations des groupements iodates.

Le pic à 2352 cm^{-1} est celui de CO_2 et les bandes entre 4000 et 3000 cm^{-1} sont celles de H_2O (cas des composés hydratés).

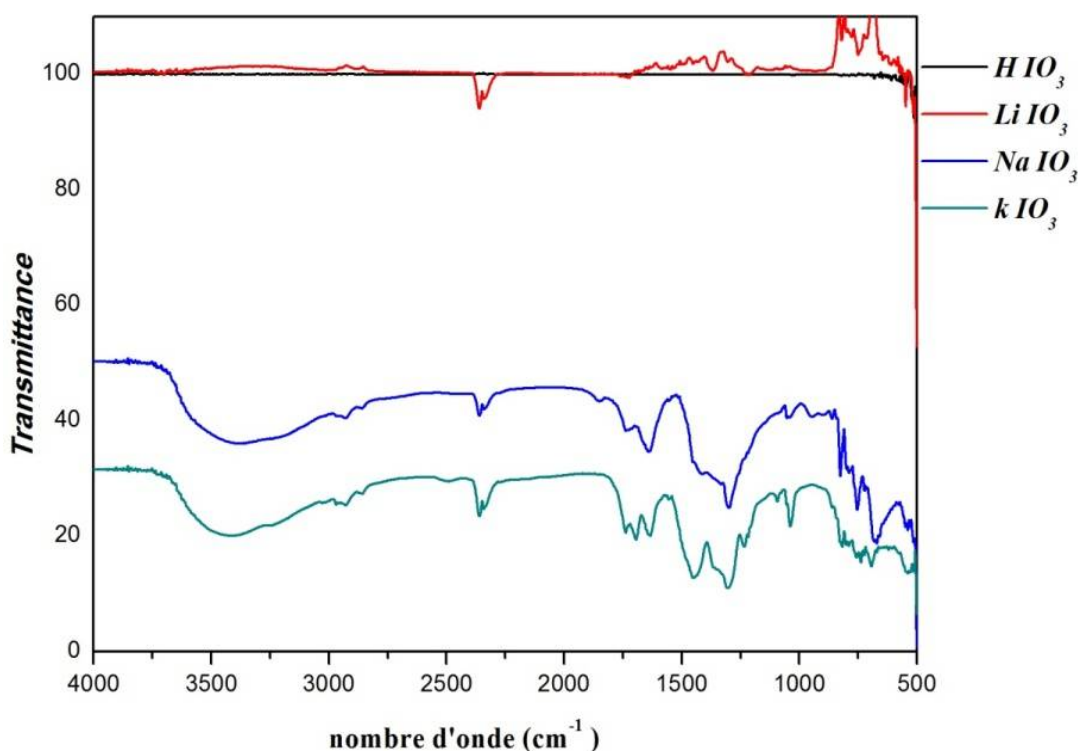


Figure II.8: Spectres infrarouge de la série (1).

II.2.2. Synthèse par voie hydrothermale

II.2.2.1. Effet de la source de l'iodate de lanthane



1. Réaction du chlorure de lanthane heptahydraté avec l'acide iodique et un rapport molaire $[\text{HIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$ égal à 5.



2. Réaction du nitrate de lanthane hexahydraté avec l'acide iodique et un rapport molaire $[\text{HIO}_3] / [\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ égal à 5.

Le Tableau II.5 présente les masses exactes des réactifs des deux séries de synthèse.

Tableau II.5: Les principales masses pour un rapport $[\text{HIO}_3] / [\text{LaM}_3]$ de cinq.

	Solution (5.1)		Solution (5.2)	
Réaction	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{HIO}_3$		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HIO}_3$	
Masse (g)	0.185	0.442	0.2186	0.4397

Le protocole de synthèse est illustré dans l'organigramme de la figure II.9.

La (figure II.10) représente la bombe de minéralisation (ou l'autoclave) utilisée au cours des synthèses par voie hydrothermale.

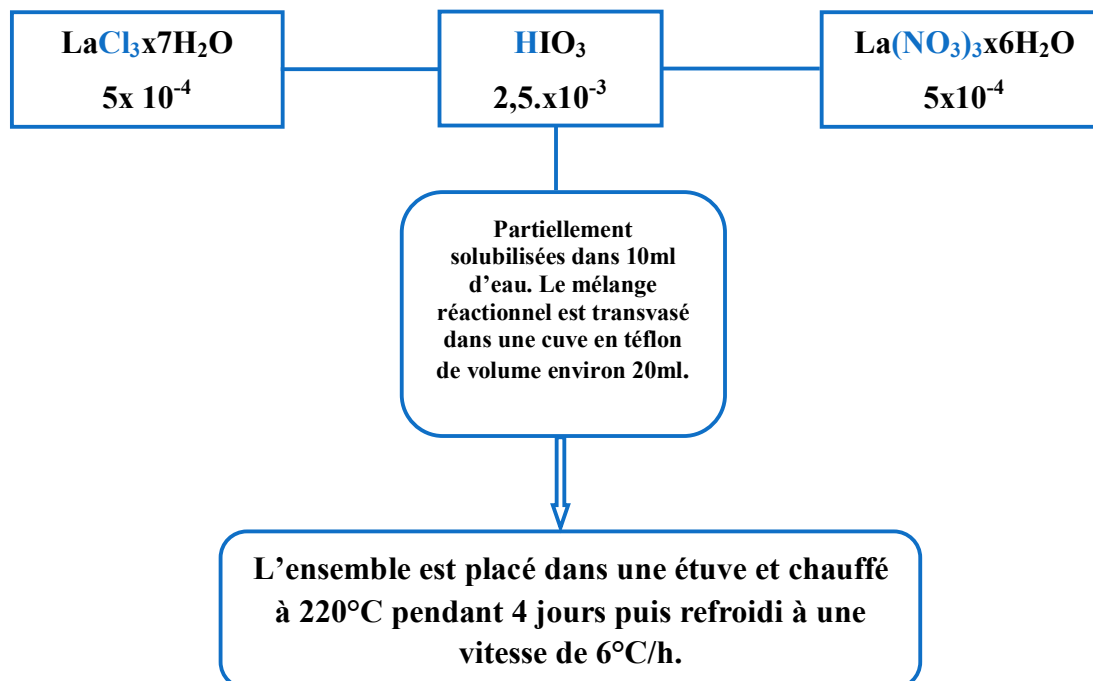


Figure II.9: Schéma de synthèse des produits des solutions (5.1) et (5.2).



Figure II.10: Bombe (autoclave) de minéralisation.

La figure II.11 ci-dessous représente la morphologie des cristaux issus de la synthèse hydrothermale.

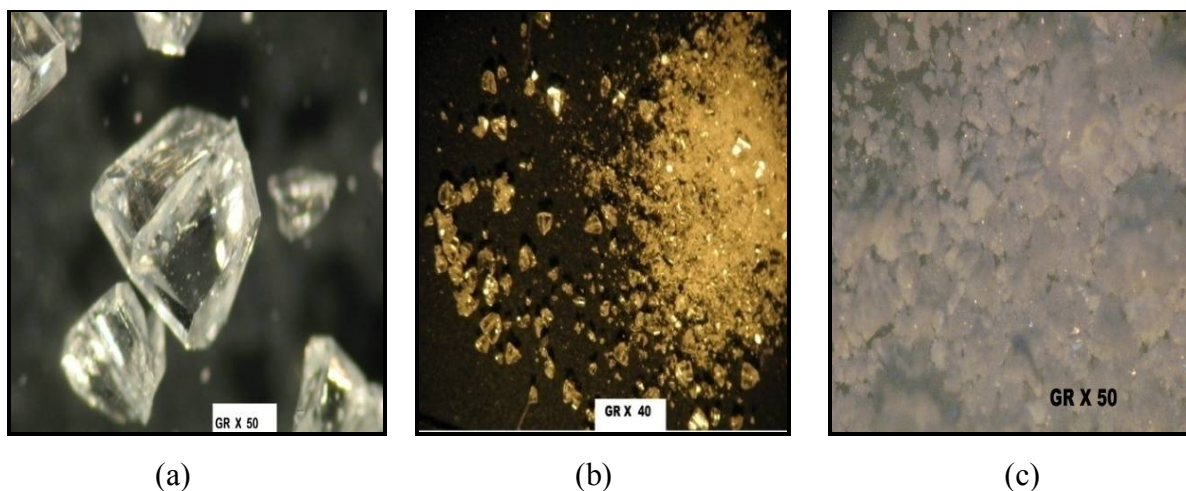


Figure II.11: La morphologie des composés obtenus par synthèse hydrothermale: (a) et (b) produit de la solution (5.1) et (c) produit de la solution (5.2).

II.2.2.2. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du produit (5.1) qui présente un spectre simple, montre que le composé est bien cristallisé (figure II.12).

Nous avons fait une étude comparative avec les phases déjà synthétisé par M.B. Taouti [2] et même avec la source de chlorure de lanthane LaCl_3 (figures II.13).

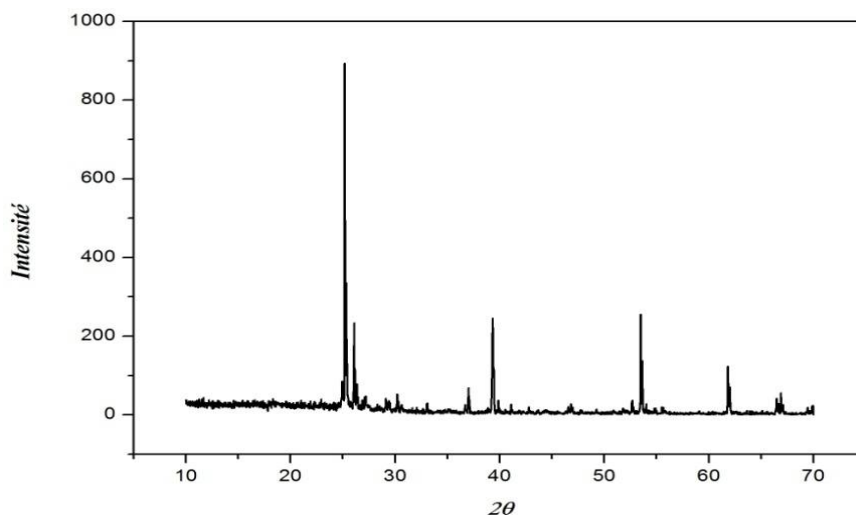


Figure II.12: Diffractogramme du produit (5.1).

4

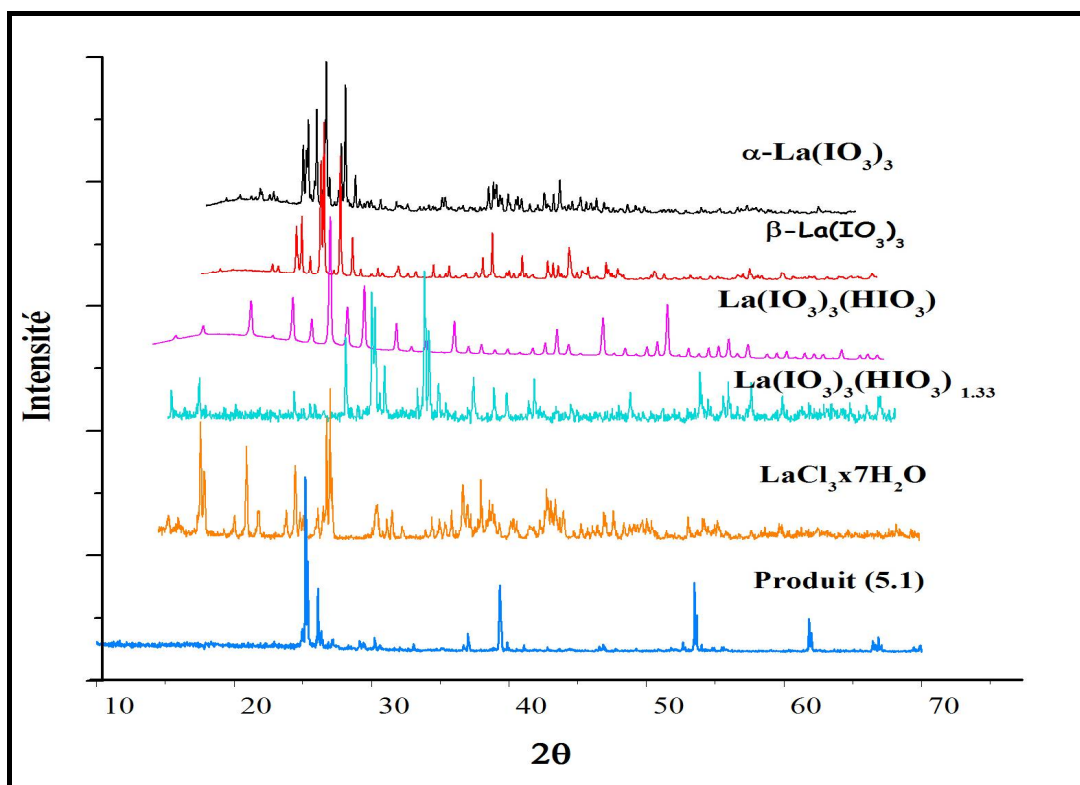


Figure II.13: Diffractogrammes du produit (5.1), des phases de référence et du chlorure de lanthane heptahydraté.

Notre phase (5.1) n'est aucune de ces phases de référence.

En comparant notre phase avec les phases de référence, on a trouvé que le produit (5.2) est la phase α -La(IO₃)₃

Le diffractogramme de poudre de la phase α expérimental a été enregistré sur un diffractomètre à la longueur d'onde K α 1 du cuivre monochromatique ($\lambda=1.5406$ Å) (figure II.14).

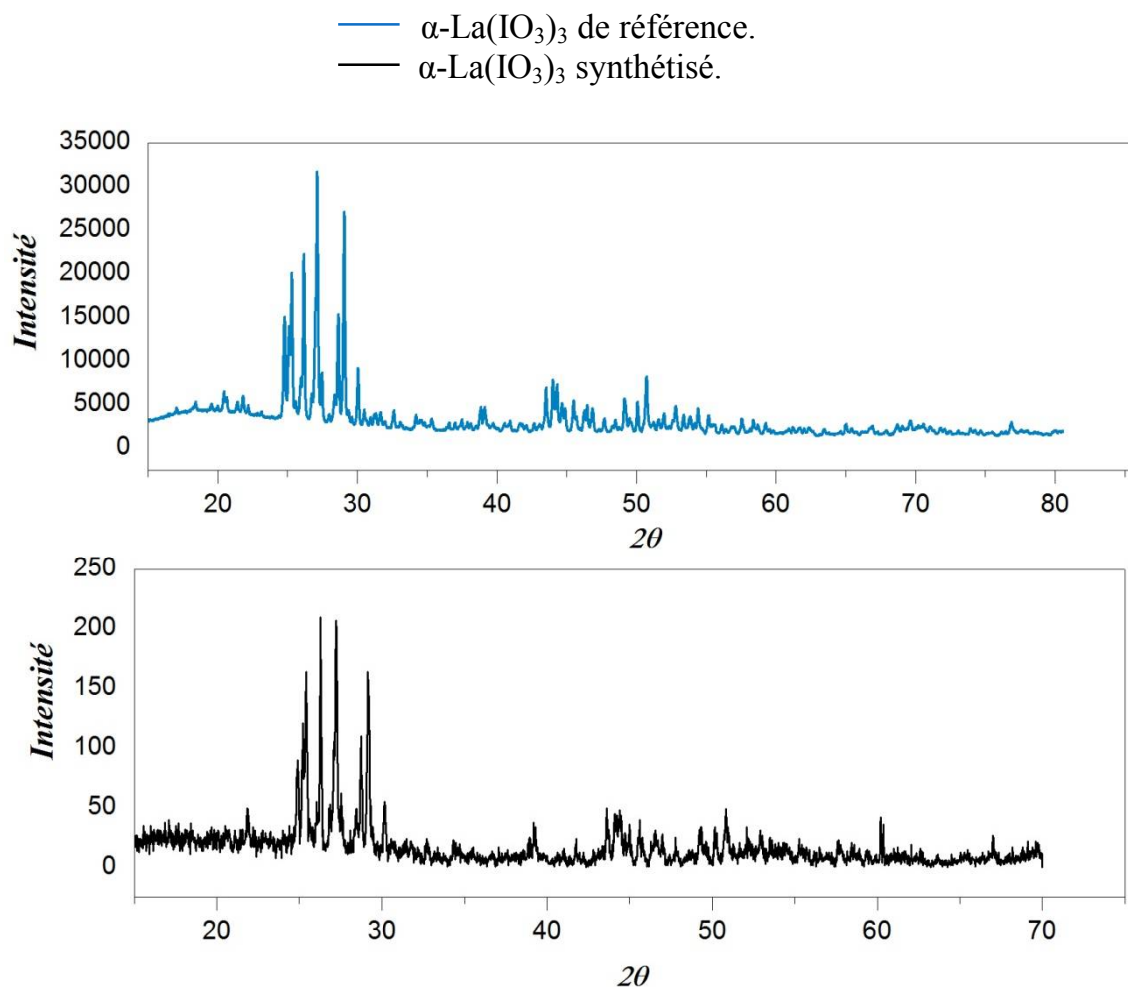


Figure II.14: Diffractogrammes de la poudre (5.2) et α -La(IO₃)₃ de référence.

II.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge

Les études de l'absorption, des composés de la solution (5.1) et α -La(IO₃)₃ synthétisé ont été effectuées dans le domaine infrarouge allant de 4000 à 500cm⁻¹.

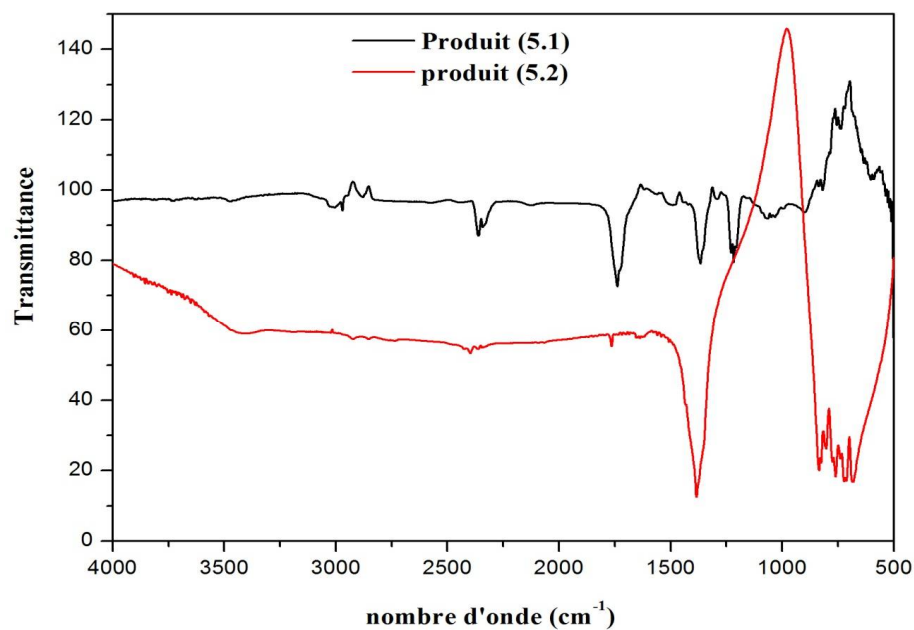


Figure II.16: Spectre infrarouge des phases (5.1) et (5.2).

Après traitement thermique dans un four tubulaire pendant deux heures à la température de 80°C on a obtenu le spectre suivant:

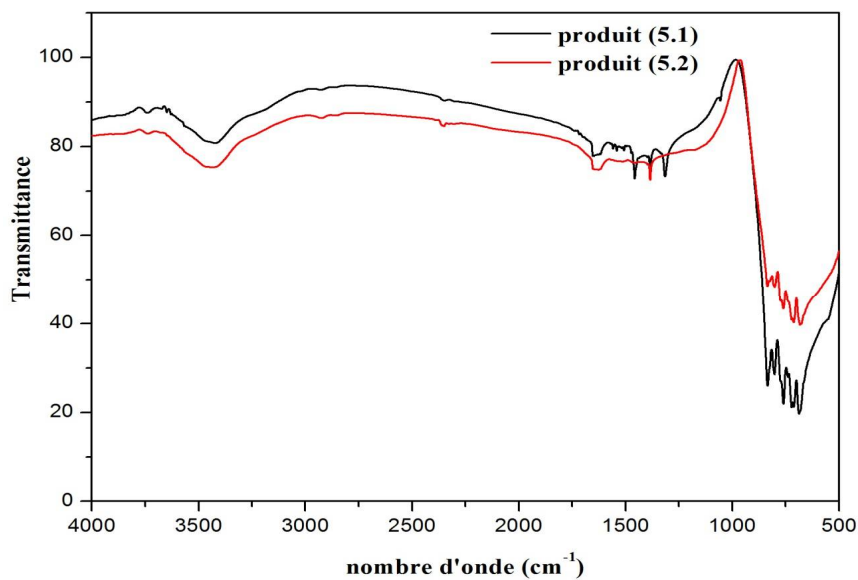


Figure II.17: Spectre infrarouge des composés (5.1) et (5.2) synthétisés après traitement thermique.

Référence bibliographique

[1] :R. MAHFOUDI.Etude du phénomène du polymorphisme dans certains iodates métalliques, thèse de magister, Université Amar Telidji Laghouat 2011.

[2] : M.B.Taouti. Synthèses et caractérisations structurales d'Iodates métalliques, matériaux Lasers Convertisseurs de fréquence. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 France, Université Hadj Lakhdar-Batna-Algérie 2008.

Chapitre III

Etude Structurale

hIII.1. Introduction

Dans ce chapitre on a fait une étude structurale menée par le logiciel GRETEP pour les produits α et β de l'iodate de lanthane. Cette étude s'avère importante vu la forte relation entre la structure de la matière et ses diverses propriétés.

III.2. Logiciel GRETEP

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes (facteur de température anisotropique), ou par des sphères (facteur isotropique). Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers ShelX, les fichiers PowderCell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que les fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier. Il permet:

- ✓ D'éditer ou modifier le contenu des atomes de l'unité asymétrique, supprimer des atomes par bloc ou par des éléments.
- ✓ De sélectionner les différents codes de symétrie [1]

III.3. Etude structurale de la phase α -La(IO₃)₃

Les conditions de α -La(IO₃)₃ sont présentées dans le tableau III.1

Tableau III. 1: Données cristallographiques de α -La(IO₃)₃.

Formule	α -La(IO ₃) ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	663.61
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc (n°9)
a (Å)	12.492
b (Å)	7.072
c (Å)	27.727
β (°)	120.
$\alpha = \gamma$ (°)	90

Les positions atomiques et distances entre atomes, les angles de liaisons sont Les reportées respectivement dans les tableaux III.2, III.3 et III.4

Tableau III.4: Coordonnées atomiques de α -La(IO₃)₃

Atome	X	Y	Z
La1	0,33347	0,12930	-0,03383
La2	0.58492	-0.03163	0.10403
La3	0.64012	0.61742	0.24498
I1	0.25372	0.60371	-0.13324
I2	0.58633	0.36888	0.36239
I3	0.90755	0.40897	0.33926
I4	0.95103	0.56015	0.21902
I5	0.46407	0.47466	0.12877
I6	0.15906	0.61135	-0.01043
I7	0.26253	0.01495	0.08169
I8	0.48310	0.64645	-0.01089
I9	0.77075	0.09255	0.21749
O11	0.28990	0.35620	-0.11940
O12	0.21250	0.59880	-0.20070
O13	0.12170	0.60000	-0.11730
O21	0.54470	0.53420	0.31200
O22	0.68010	0.50200	0.40880
O23	0.47290	0.39610	0.39070
O31	0.76820	0.48190	0.31920
O32	0.96460	0.60650	0.31180
O33	0.92400	0.48140	0.40340
O41	0.81370	0.63130	0.21770
O42	0.94870	0.31350	0.23900
O43	0.93410	0.51810	0.15220
O51	0.46780	0.40390	0.19250
O52	0.56110	0.31490	0.11170
O53	0.55710	0.66750	0.14950
O61	0.20830	0.38480	-0.02460
O62	0.22320	0.62930	0.05230
O63	0.03030	0.52060	0.00430
O71	0.18210	0.01510	0.01780
O72	0.24150	0.25690	0.09830
O73	0.38630	0.04690	0.05940
O81	0.45090	0.40030	-0.01180
O82	0.34510	0.74780	-0.03000
O83	0.49770	0.68320	0.05520
O91	0.65480	-0.06850	0.20130
O92	0.77580	0.13680	0.15450
O93	0.69330	0.28970	0.23150

Tableau III.2: Les principales distances interatomiques dans la phase α -La(IO₃)₃

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La1	O33	2,395	La2	O91	2,670
La1	O22	2,407	La2	O62	2,714
La1	O81	2,414	La2	O63	2,731
La1	O61	2,438	La2	O92	2,770
La1	O63	2,584	La3	O41	2,443
La1	O73	2,596	La3	O93	2,461
La1	O82	2,703	La3	O21	2,478
La1	O71	2,720	La3	O31	2,518
La2	O52	2,483	La3	O91	2,554
La2	O72	2,493	La3	O12	2,559
La2	O53	2,534	La3	O53	2,658
La2	O83	2,545	La3	O42	2,739
La2	O43	2,550	La3	O51	2,779
La2	O73	2,593			

Tableau III.3: Angles de liaisons dans le composé α -La(IO₃)₃.

Atomes	Angle	Atomes	Angle
O ₆₁ -La ₁ -O ₂₂	47.04	O ₉₃ -La ₃ -O ₂₁	42.97
O ₂₂ -La ₁ -O ₇₁	58.90	O ₂₁ -La ₃ -O ₅₁	79.79
O ₇₁ -La ₁ -O ₇₃	58.60	O ₅₁ -La ₃ -O ₄₂	70.86
O ₇₃ -La ₁ -O ₈₂	54.13	O ₄₂ -La ₃ -O ₅₃	73.58
O ₈₂ -La ₁ -O ₆₃	53.43	O ₅₃ -La ₃ -O ₈₃	63.29
O ₆₃ -La ₁ -O ₃₃	52.43	O ₅₃ -La ₃ -O ₉₁	62.98
O ₃₃ -La ₁ -O ₈₁	42.63	O ₉₁ -La ₃ -O ₁₂	69.98
O ₅₂ -La ₂ -O ₉₂	51.04	O ₁₂ -La ₃ -O ₄₁	85.58
O ₅₂ -La ₂ -O ₄₃	54.64	O ₇₁ -La ₃ -O ₃₁	79.30
O ₇₃ -La ₂ -O ₄₃	58.83	O ₃₁ -La ₃ -O ₉₃	67.67
O ₇₂ -La ₂ -O ₈₃	75.26		
O ₅₃ -La ₂ -O ₈₃	60.74		
O ₈₃ -La ₂ -O ₆₃	65.13		
O ₆₃ -La ₂ -O ₇₂	65.91		
O ₇₂ -La ₂ -O ₆₂	92.91		
O ₆₂ -La ₂ -O ₉₂	67.91		

III.3.1. Concept de «Bond Valence Sum»

Afin de préciser la meilleure coordinence pour notre cation (La^{+3}) avec chaque atome d'oxygène, le concept de «Bond Valence Sum» a été utilisé.

Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors, connaissant sa valence, il est possible de déterminer sa coordinence. La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante:

$$V_M = \sum v_{M-O}$$

Où, v_{M-O} est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante:

$$v_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O})/b]$$

Avec:

R_{M-O} : valeur de la distance M-O standard (en Å) déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature.

d_{M-O} : longueur de la liaison M-O (en Å).

b : constante universelle prise généralement égale à **0,37** [2].

III.3.2. Environnement du lanthane

L'atome de lanthane **La1** est relié à neuf atomes d'oxygène, huit dont la distance La1-O est comprise entre 2,395 et 2,720 Å et la 9^{ème} distance La1-O11 est de 2,822 Å.

La2 est coordonné à dix atomes d'oxygène, les distances La2-O sont comprises entre 2,483 et 2,770 Å, alors que l'atome de lanthane **La3** est relié à neuf atomes d'oxygènes, dont les distances La3-O varient de 2,443 à 2,779 Å

Afin de préciser la meilleure coordinence pour ces cations, le concept de «Bond Valence Sum» a été utilisé. Les résultats sont résumés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Calcul de la valence des différents lanthanes dans la structure de la phase α -La (IO₃)₃.

Atomes		
	$R_{La-O} = 2,172 \text{ \AA}$	$b = 0,37 \text{ \AA}$
La1	si CN=8	$V_{La}=3,19$
	si CN=9	$V_{La}=3,37$
La2	si CN=8	$V_{La}=2,77$
	si CN=9	$V_{La}=2,99$
	si CN=10	$V_{La}=3,18$
La3	si CN=8	$V_{La}=2,95$
	si CN=9	$V_{La}=3,15$

La coordinence du lanthane **La1** est de 8, la géométrie du lanthane est intermédiaire entre l'antiprisme d'Archimède déformé ou un **prisme trigonal bicapé**. Dans le prisme trigonal bicapé, l'angle dièdre entre les deux faces trigonales (O82-O33-O22) et (O73-O81-O61) est de 7,28°, Dans l'antiprisme d'Archimède, l'angle des plans carrés définis par (P1:O71-O73-O63-O82) et (P2:O22-O61-O81-O33) est égal à 8.3 (figure III.1).

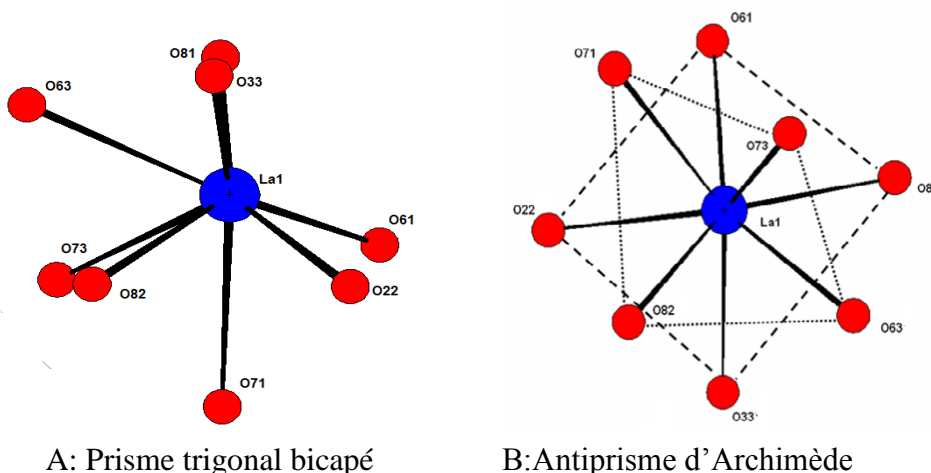


Figure III.1: Sphère de coordination de l'atome La1 en coordinence de huit.

Six atomes d'oxygène appartenant à six anions iodates différents (deux anions I(6) O₃⁻, deux anions I(8) O₃⁻, un anion I(2) O₃⁻ et un anion I(3) O₃⁻) coordonnent de façon monodente le lanthane La1. L'anion I(7) O₃⁻ est chélatant (figure III.2).

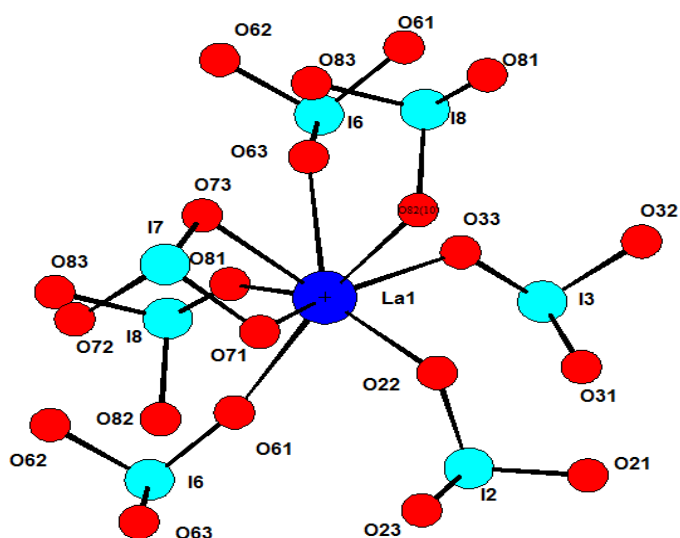


Figure III.2: Environnement de l'atome La1 entouré de sept anions iodates voisins.

L'atome La1 compte huit atomes lanthane voisins par l'intermédiaire de ponts iodates (figure III.3).

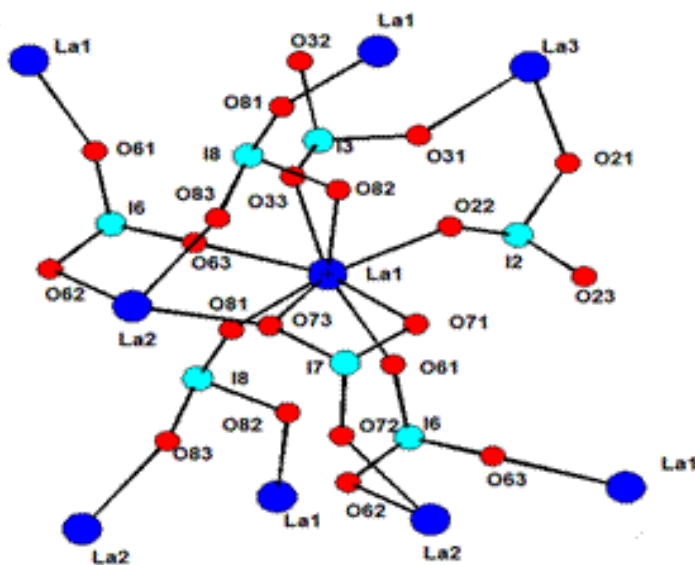


Figure III.3: Environnement de l'atome La1 devant des atomes de lanthanes voisins.

La géométrie autour de **La2** est très difficile à définir, cas de La2, avec CN=10 (figure III.4).

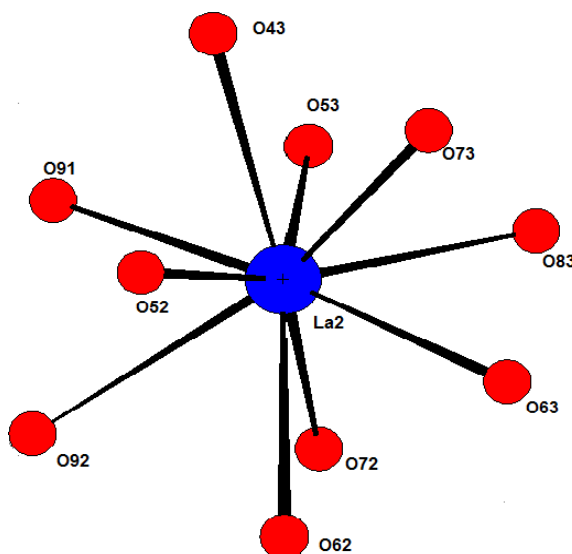


Figure III.4: Environnement de l'atome La1 entouré de sept anions iodates voisins.

L'atome **La2** est relié de façon monodente à dix oxygènes provenant de huit anions iodates différents. Les anions I(6) O_3^- et I(9) O_3^- sont chélatants (figure III.5).

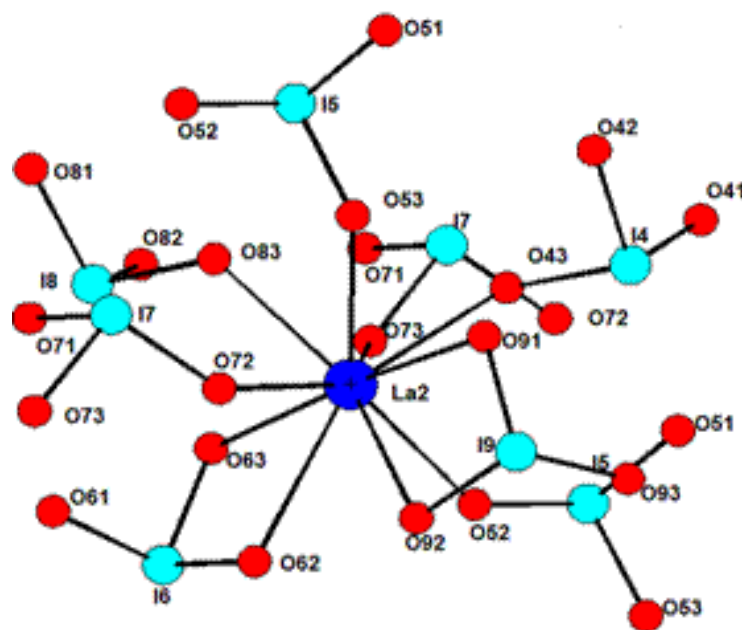


Figure III.5: Dessin montrant le mode de coordination des huit anions iodates sur l'atome La2 conduisant à un nombre de coordinence de 10.

L'atome **La2** est relié à dix atomes lanthanides voisins par simples ou doubles ponts iodates

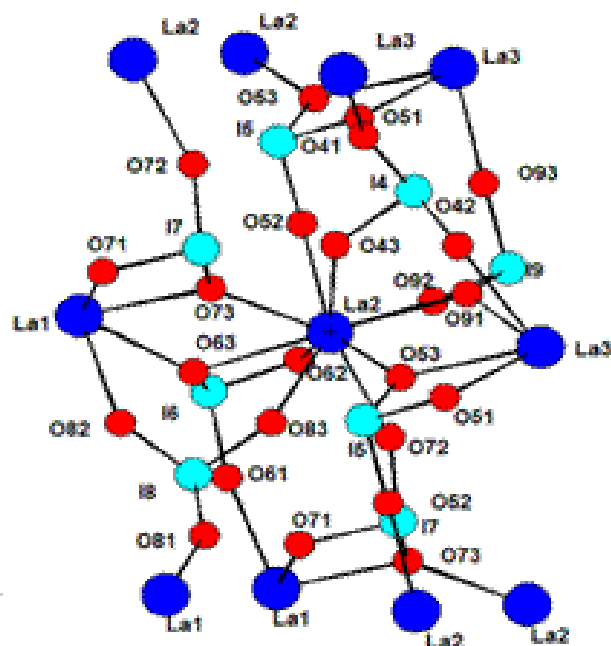


Figure III.6: Environnement de l'atome La2 vis-à-vis des atomes des lanthananes voisins.

L'atome **La3** peut être décrit comme un prisme trigonal tricapé où les trois atomes capants correspondent aux distances intermédiaires La3-O (2,518 et 2,554 Å) et à la plus longue (2,779Å). Les atomes (O53-O93-O41) et (O42-O21-O12) définissent les deux plans trigonaux avec un angle de $6,3^\circ$ cas de La3, avec CN=9 (figure III.7).

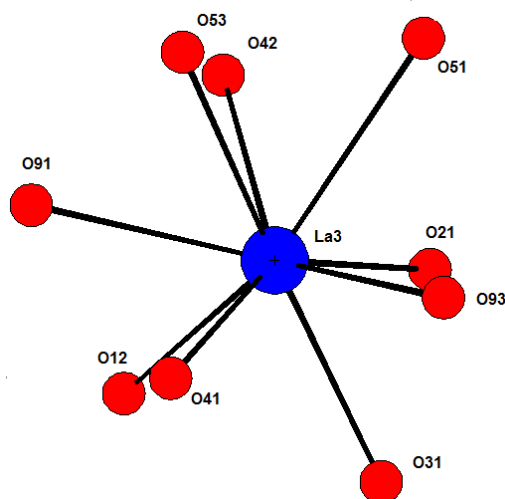


Figure III.7: Sphère de coordination du lanthane La3.

Huit atomes d'oxygènes appartenant à huit anions iodates différents coordonnent de façon monodente le lanthane **La3**. L'anion I(5) O_3^- est chélatant (figure III.8).

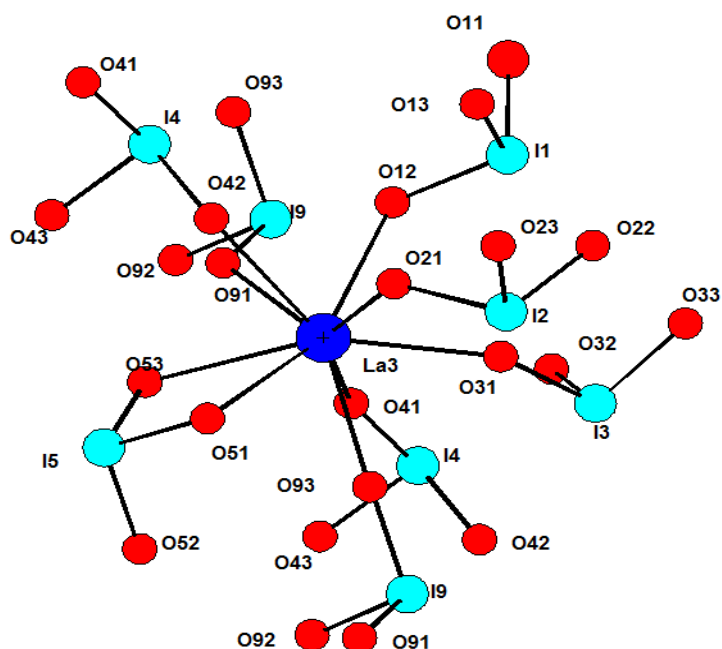


Figure III.8: Environnement de l'atome La3 entouré de huit anions iodates voisins.

L'atome **La3** est relié qu'à huit atomes de lanthanes voisins (figure III.9).

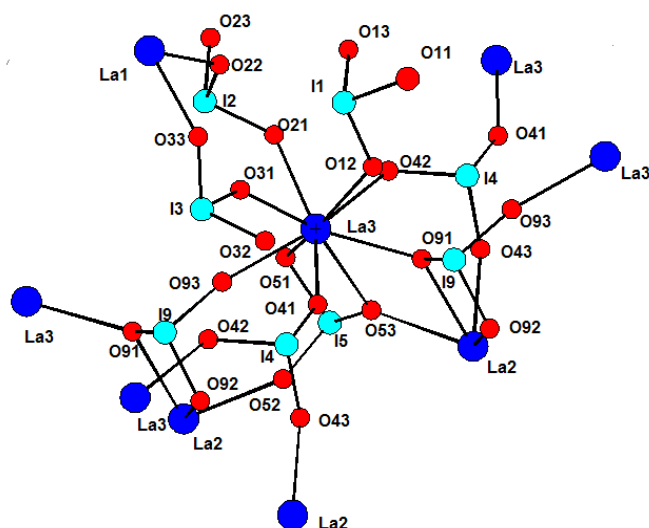


Figure III.9: Environnement de l'atome La3 vis-à-vis des atomes des lanthanes voisin

III.3.4. Structure cristalline de α -La(IO₃)₃

L'étude structurale de ce composé révèle une structure tridimensionnelle très complexe et très compacte. Les polyèdres de coordination **La1**, **La2** et **La3** sont connectés aux

travers des ponts iodates. Les polyèdres se connectent suivant la direction [010] (figure III.10).

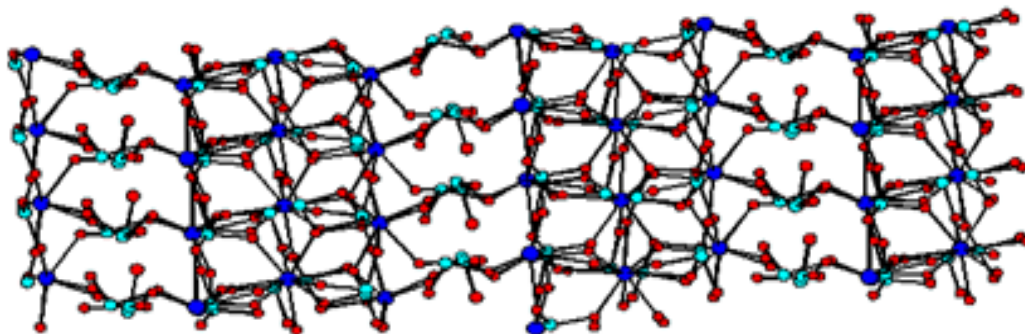


Figure III.10: Structure du composé α -La (IO₃)₃ en projection sur le plan (010).

III.4. Étude de la phase β -La(IO₃)₃

Le composé β -La(IO₃)₃ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace noncentrosymétrique P2₁ (N°4) avec les paramètres de maille suivants: $a = 7.2539(4)$ Å, $b = 8.5360(5)$ Å, $c = 13.5018(7)$, $\beta = 97.499(2)$ avec un $Z = 4$. L'unité asymétrique est constituée de deux entités indépendantes La(IO₃)₃.

Le tableau III.6 présente les paramètres de maille et le groupe d'espace.

Tableau III.6: Données cristallographiques de β -La(IO₃)₃.

Formule	β-La(IO₃)₃
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2₁ (N°4)
a (Å)	7.2539
b (Å)	8.5360
c (Å)	13.5018
β (°)	97.499

Les tableaux III.7 et III.8 représentent les distances interatomiques et les coordonnées atomiques respectivement du composé β -La(IO₃)₃

Tableau III.7: Coordonnées atomiques du composé β -La(IO₃)

Atome	X	Y	Z
La1	0.6836	0.8018	0.4000
La2	0.3322	0.2996	0.1079
I1	0.77960	0.54570	0.14410
I2	0.66020	0.25870	0.36570
I3	0.17130	0.99050	0.39090
I4	0.2154	0.5528	0.3441
I5	0.3684	0.8479	0.1447
I6	0.8422	0.0721	0.1313
O11	0.794	0.613	0.274
O12	0.806	0.722	0.060
O13	0.531	0.543	0.142
O21	0.642	0.277	0.233
O22	0.907	0.284	0.390
O23	0.646	0.097	0.432
O31	-0.022	0.901	0.338
O32	0.372	0.969	0.334
O33	0.182	1.059	0.520
O41	0.125	0.445	0.236
O42	0.250	0.377	0.411
O43	0.460	0.578	0.365
O51	0.588	0.901	0.216
O52	0.214	1.007	0.161
O53	0.410	0.880	0.017
O62	0.660	0.210	0.104

Tableau III.7: Distances interatomiques (Å) dans le composé β -La(IO₃).

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La1	O11	2.55	La2	O12	2.45
La1	O23	2.57	La2	O13	2.53
La1	O31	2.54	La2	O21	2.64
La1	O33	2.47	La2	O61	2.38
La1	O42	2.61	La2	O62	2.50
La1	O43	2.51	La2	O63	2.54
La1	O51	2.64	La2	O53	2.76
La1	O32	2.72	La2	O41	2.74
			La2	O52	2.77

La sphère de coordination de **La1** est constituée de huit atomes d'oxygène provenant de huit groupements iodate formant **un prisme trigonal bicapé déformé** (Figure III.11.a)

Dans ce prisme l'angle dièdre entre les deux faces triangulaires (O32 O51 O23) et (O11 O42 O43) est de 22° . Les distances La1-O sont comprises entre 2.13 Å et 2.84 Å.

Le polyèdre de coordination de **La2** est difficile de définir (figure III.11.b), constitué de neuf atomes d'oxygène. Les distances La2-O sont comprises entre 2.503 Å et 2.936 Å. Le calcul de BVS pour les deux atomes de lanthane La1 et La2 donne les valeurs respectives 2.73 et 3.10.

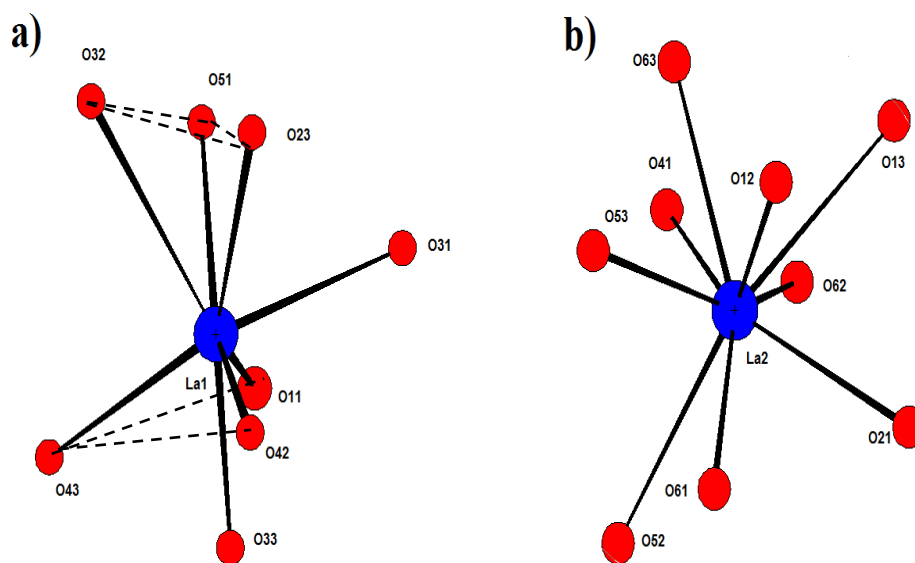


Figure III.11: Environnement de atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) dans β -La(IO₃)₃.

Les huit atomes d'oxygène connectés à **La1** proviennent de huit groupements iodate (1 I(1)O₃, 1 I(2)O₃, 3 I(3)O₃, 2 I(4)O₃ et 1 I(5)O₃) coordonnés de façon monodente (figure III.12). De même, neuf groupements iodate (2 I(1) O₃, 1 I(2)O₃, 1 I(4)O₃, 2 I(5)O₃ et 3 I(6)O₃) sont coordonnés de façon monodente à **La2**.

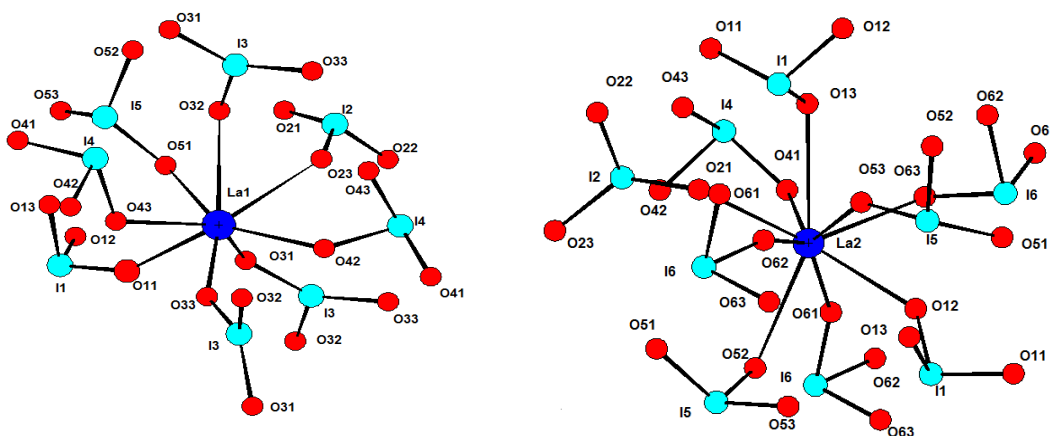
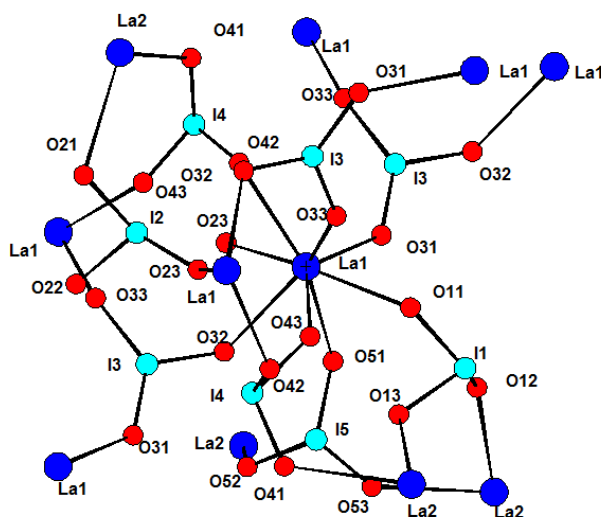


Figure III.12: Environnement des atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) (groupements iodate).

Les atomes de lanthane **La1** et **La2** possèdent chacun dix voisins liés par l'intermédiaire de ponts iodate : 6 La1 et 4 La2 pour **La1** et inversement 4 La1 et 6 La2 pour **La2**. Les polyèdres de coordination des atomes de lanthane ne se partagent aucun sommet ; les distances intermétalliques La...La sont longues et comprises entre 5.872 Å et 7.254 Å (Figures III.13 et III.14).



Figures III.13: Environnement de l'atome de lanthane La1 et ses proches voisins (β -La(IO₃)₃).

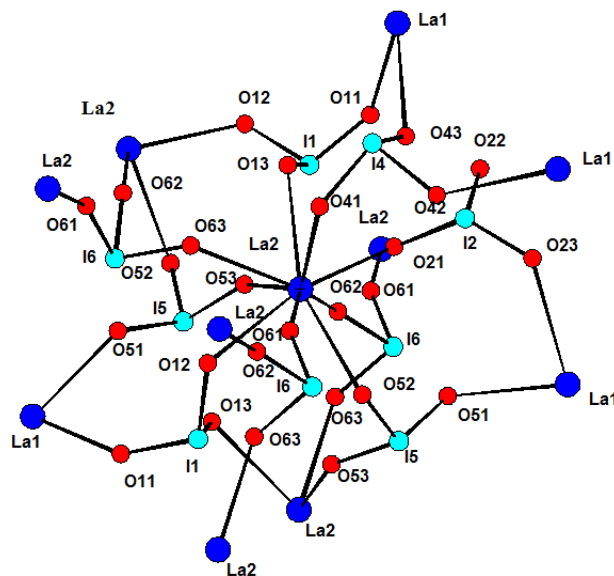


Figure III.14: Environnement de l'atome de lanthane La2 et ses proches (β -La(IO₃)₃)

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle. La projection dans le plan [100].

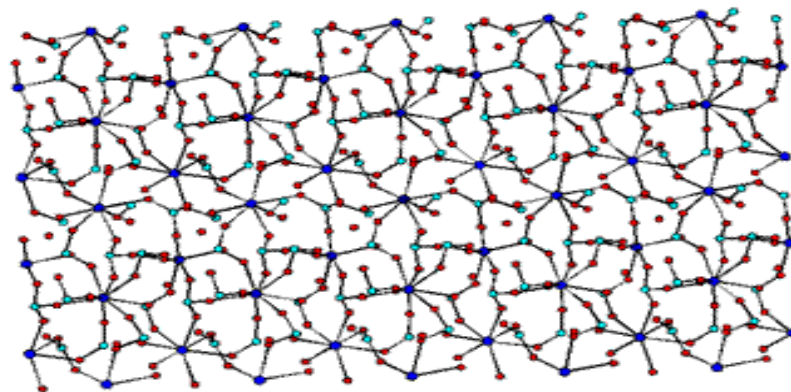


Figure III.15: Projection de la structure dans le plan (100) pour $(\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3)$.

III.5. Comparaison structurale entre les deux phases $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$

Les structures cristallines de ces deux phases $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ présentent un certain nombre de similitudes. Sous l'effet de la température on trouve la phase bêta.

Le tableau III.8 ci-dessous présente les points communs mais aussi les différences entre ces deux phases.

Le tableau III.9: Comparaison entre $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.

Composé	$\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$	$\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$
Forme	Monoclinique	Monoclinique
G. E.	Cc (n°9)	P2 ₁ (N°4)
Méthode Analyse	DRX poudre	DRX poudre
a (Å)	12.492	7.2539
b (Å)	7.072	8.5360
c (Å)	27.727	13.5018
β	102.0°	97.499°
BVS (La)	3.19, 3.18 et 3.15	2.73 et 3.10
La-O (Å)	2,395 - 2,720 et 2,48 - 2,77 et 2,44 à 2,77	2.13 - 2.84 et 2.50-2.93
Coordinnence La	[9], [10] et [8]	[8] et [9]
Géométrie La	Prisme trigonal bicapé Antiprisme d'Archimède Prisme trigonal Tricapé	un prisme trigonal bicapé déformé

Les similitudes observées dans ces deux phases sont:

- Les atomes de lanthane ont un système monoclinique et possèdent une géométrie prismatique trigonale plus fortement déformée dans le cas de la phase $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.
- Les groupements iodate possèdent une géométrie très semblable.

Références bibliographiques

[1] : GRETEP: J. Laugier, B. Bochu ; LMGP Grenoble ; France (2003).

[2] : S. YAN. **Synthèses et études structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (V): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.**
Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusions

Le travail de ce mémoire, porte essentiellement sur la synthèse et la maîtrise de phases observées dans la famille des iodates de lanthane.

Les composés d'iodates étudiés dans ce travail sont synthétisés par lente évaporation dans l'acide nitrique concentré (chimie douce) et par synthèse hydrothermale.

Les résultats obtenus tout au long de la réalisation de ce mémoire nous ont permis de connaître l'influence des conditions opératoires conduisant à la préparation des différentes phases à savoir:

- Source des iodates.
- Source du sel métallique.
- Concentration des réactifs.
- Temps et température de la réaction de synthèse.

Les études sur l'iodate de lanthane montrent un polymorphisme important de $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ (α - $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, β - $\text{La}(\text{IO}_3)_3$). Les caractérisations par DRX sur poudre et la description structurale démontrent la différence entre ces phases.

Le développement de nouvelles technologies engendre un besoin en monocristaux. Les iodates métalliques sont parfaitement maîtriser et la richesse de la chimie des matériaux montre qu'on est encore loin d'avoir fait le tour de toutes les possibilités quant à l'élaboration de nouveaux matériaux par substitution d'éléments permettant de moduler les propriétés chimiques et physiques.

Résumé: Le sujet de ce mémoire porte sur l'élaboration d'iodates de lanthane par chimie douce et par voie hydrothermale. On a trouvé que les conditions opératoires influent considérablement sur la structure des composés obtenus identifiés par DRX sur poudre. Les phases α -La(IO₃)₃ et β -La(IO₃)₃ non centrosymétriques ont permis l'obtention de modèles structuraux cohérents.

Mots clés: /iodates de lanthane /DRX sur poudre /étude structurale.

Abstract: The aim of this work is to elaborate lanthanum iodates by soft chemistry and hydrothermal synthesis. We found that changing operating conditions gives different compounds identified by XRD powder. The asymmetric phases α -La(IO₃)₃ and β -La(IO₃)₃ allowed us to obtain consistent structural models.

Keywords: /lanthanum iodates/ XRD powder/ structural study.

المخلص: العمل المقدم في هذه المذكرة يتركز على اعداد ايودات اللينتان التي تم الحصول عليها عبر البلورة بالكيمياء اللطيفة (chimie douce) و تفاعل مائي حراري (hydrothermale). وقد تبين لنا أن شروط العمل لها تأثير معتبر على بنية الطور المتحصل عليه من خلال حيود الاشعة السينية X على المسحوق. دراسة الهيكلة للأطوار ألفا و بيتا لأيودات اللينتان اللاتناظرية تسمح بالحصول على نماذج هيكلية متناسقة.

الكلمات المفتاحية: ايودات اللينتان / حيود الاشعة السينية X على المسحوق / دراسة البنية.