

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par:

Ben Arab Fatima Zohra

THÈME

Détermination de la structure cristalline de CdIO_3Cl par la diffraction des rayons X sur poudre versus diffraction des rayons X sur monocristal

Soutenu publique mentdevant le jury composé de :

Lefkaier IbenKhaldoun	<i>Professeur</i>	<i>UATL</i>	<i>Président</i>
Benghia Ali	<i>MCB</i>	<i>UATL</i>	<i>Examineur</i>
Kaouka Alaeddin	<i>MCA</i>	<i>ENSL</i>	<i>Examineur</i>
Benmoulai Hebboul Zoulikha	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2020-2021

Je dédie ce travail

A la mémoire de mes grands parents

A ma mère

Par la grande bonté , sans te plaindre tu ne cesses de donner sans attendre recevoir en retour ; tu ne diffères guère du soleil qui transmet généreusement et infiniment sa douce chaleur.

A toi qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie.

A mon père,

Tu as toujours sacrifié pour moi et tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli.

Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le chemin que tu m'as tracé.

A la source de ma joie Ranim

A mes frères et mes sœurs

Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.

A toute ma famille

A tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé

Remerciement

Tous les éloges et les remerciements à notre DIEU Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la patience et la force pour mener ce travail jusqu'à sa fin.

Ce travail n'aurait pas été riche et n'aurait pas été possible sans l'aide et l'encadrement du madame Benmoulai Hebboul Zoulikha ,maitre de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat je la remercie pour sa qualité exceptionnelle d'encadrement, de patience et de précision alors que je prépare ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciement à Monsieur LEFKAIEB Iben Khaldoun Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, et à Monsieur BENGHIA Ali maitre de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et à Monsieur Kaouka Alaeddin maitre de conferences à l'écol normale supérieure de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'être l'examinateur de ce travail.

من اقوال سيدنا علي كرم الله وجهه

لَا تَسْتَمِ مِنْ إِعْطَاءِ الْقَلِيلِ، فَإِنَّ الْجِرْمَانَ أَقَلُّ مِنْهُ

Sommaire

Introduction générale	9
Références bibliographiques	9
Chapitre I: La diffraction des rayons X	
I- Historique sur les rayons X	11
II- Diffraction des rayons X et la loi de Bragg	11
III- Les méthodes utilisées pour l'étude structurale des cristaux	13
A- La diffraction des rayons X sur poudres	13
1- Principe de la méthode	13
2- Type de diffractomètre sur poudre	14
2-1 Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano	14
B- Diffraction X sur monocristal	16
2- Principe de diffraction	17
Chapitre II: Résolution structurale de CdIO_3Cl sur monocristal	
II- Introduction	19
II-1 Synthèse et caractérisation du monocristaux CdIO_3Cl	19
II-2 Résolution structurale	21
II-3 Description de la structure	24
II-4 Etude structurale du composé CdIO_3Cl	26
Chapitre III: Résolution structurale de CdIO_3Cl par diffraction sur poudre	
III-1 Introduction	31
III-2 Les techniques utilisées	31

a-	High score	31
b-	Material studio-module Reflex	31
III-3	Rappel sur Synthèse et caractérisation du composé CdIO_3Cl à l'état pur	32
III-4	Résolution structurale sur poudre	34
III-4-1	Méthode Highscore	35
a-	Indexation des pics -détermination de la maille	35
III-4-2	Material studio module Reflex	41
III-5	Conclusion	45
	Références bibliographiques	46
	Conclusion générale	48

Annexe

I-	La méthode de Scherrer	I
I-1	Principe de Scherrer	I
II-	Présentation du Materials Studio	I
III-	Méthode de Rietveld	IV
IV-	Les résultats de la deuxième méthode Reflex	V
IV-1	Le résultat de 1ère itération	V
IV-2	Le résultat de 3 ^{ème} itération	V

Liste des figures

Chapitre I: Diffraction des rayons X

Figure 1	Spectre des ondes électromagnétiques	11
Figure 2	Schéma de principe de la diffraction	12
Figure 3	Principe de la loi de Bragg	12
Figure 4	Orientation préférentielle des grains	14
Figure 5	Les angles dans le montage de Bragg-Brentano	15
Figure 6	Le diffractomètre X'pert pro (montage en réflexion)	15
Figure 7	Diffractomètre à transmission	16

Chapitre II: Résolution structurale de CdIO_3Cl sur monocristal

Figure II-1	Une vue prise par microscope optique après 7 jours	20
Figure II-2	Morphologie des échantillons élaborés et analyse EDX de l'échantillon obtenu.	20
Figure II-3	Courbe de DSC de CdIO_3Cl en montée (a) et descente (b) de température	21
Figure II-4	Environnement d'Iode	27
Figure II-5	Environnement du cadmium	27
Figure II-6	Cycle de connexion de l'atome Cd	28
Figure II-7	Cycle de connexion de l'atome Cd intra chaîne	28
Figure II-8	Environnement du chlore	29
Figure II-9	a- Enchainement des polyèdres de coordination dans la structure de CdIO_3Cl b-Projection de la structure de CdIO_3Cl sur le plan (100)	29

Chapitre III: Résolution structurale de CdIO_3Cl par diffraction sur poudre

Figure III-1	Image Meb/Analyse EDS de l'échantillons élaboré $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ et $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	33
Figure III-2	Courbe DSC du mélange	33

Figure III-3	Les spectres de poudre (DRX) expérimental et calculé du composé CdIO ₃ Cl	34
Figure III-4	Le principe utiliser pour faire la résolution sur poudre	35
Figure III-5	Capture d'écran du résultat de la première étape	36
Figure III-6	Capture d'écran du résultat de la deuxième étape	36
Figure III-7	Les résultats de traitement et de l'analyse	37
Figure III-8	Le résultat obtenus après la résolution par Tréor	38
Figure III-9	Le résultat obtenus après la résolution par Dicvol	38
Figure III-10	Le résultat obtenus après la résolution par Dicvol04	39
Figure III-11	Le résultat obtenus après la résolution par McMaille	39
Figure III-12	Résultat de la 1ère itération	44
Figure III-13	Résultat après 3 ^{ème} itération	45

Liste des tableaux

Chapitre II: Résolution structurale de CdIO₃Cl par DRX sur monocristal

Tableau II-1	Données cristallographiques et affinement structural de CdIO ₃ Cl	22
Tableau II-2	Coordonnées atomiques du composé CdIO ₃ Cl	23
Tableau II-3	Facteurs de déplacement anisotropes des atomes de CdIO ₃ Cl	23
Tableau II-4	Les distances interatomiques dans le composé CdIO ₃ Cl	24
Tableau II-5	Les angles dans le composé CdIO ₃ Cl	25

Chapitre III: Résolution structurale de CdIO₃Cl par diffraction sur poudre

Tableau III-1	Les différents pics indexés	39
Tableau III-2	Les résultats obtenus par les deux méthodes	46

La liste des abréviations

DRX: Diffraction des Rayons X

MEB: Le Microscope Electronique à Balayage

DSC: La calorimétrie à balayage différentiel

EDX- EDS : Energy Dispersive X-ray spectroscopy- La spectrométrie à dispersion d'énergie

I: Intensité

λ : Longueur d'onde des rayons X.

hkl: Les indices de Miller

Beq: Le facteur d'agitation thermique isotrope

Introduction
Générale

Introduction générale

La DRX sur poudre et monocristal sont les deux principales méthodes dans le domaine de la recherche sur les structures cristallines de matériaux. DRX sur monocristal est considérée comme la technique la plus puissante pour élucider les structures cristallines[1]. Pour les structures avec moins de 100 atomes dans l'unité asymétrique, les techniques monocristallines réussissent avec précision de déterminer les paramètres de la maille [2]. Cependant, de nombreux matériaux ne peuvent pas être préparés sous forme de monocristal de taille ou de stabilité suffisante pour étude et l'utilisation DRX sur monocristal. Même si le monocristal peut être obtenu, la croissance cristalline peut prendre beaucoup de temps. Par conséquent, appliquer les techniques de DRX sur poudre deviennent incontournables à l'étude des propriétés structurales de certains matériaux. Bien que la détermination de la structure par DRX sur poudre peut ne pas être aussi précis que celui de la radiographie monocristalline, des améliorations seront probablement obtenues grâce au le développement d'instruments et d'algorithmes [2]. Au début des années 2000 les chercheurs Harris et coll [3], Evans et al [4]. Et tremayne [5], ont fourni un aperçu important sur l'importance de la résolution structurale par la technique DRX sur poudre. En 2009 la structure cristalline de la matière organique chlorure de jatrorrhizine ($C_{20}H_{20}ClNO_4$) a été déterminée en utilisant à la fois les données de DRX sur poudre et les données de DRX sur cristal par Lei et al. [6]. Le matériau à ligand mixte Chlorure Iodate $CdIO_3Cl$ a été préparé pour la première fois en 2001 [7], mais malheureusement la technique de la résolution sur poudre n'était pas encore développée. Puis en 2014 sa structure a été déterminée en utilisant la technique de DRX sur cristal par G.G.Mao [8]. La méthode de diffraction sur poudre est l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux. Elle a été prouvée aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel. En 1969 l'apparition de la méthode de Rietveld a été un pas substantiel dans le domaine de la diffraction sur poudre. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Dans ce présent mémoire nous allons présenter la résolution structurale sur poudre, dite la méthode Rietveld, en utilisant le logiciel High score et pour la première fois Material Studio (Module Reflex). Le manuscrit est divisé en trois chapitres. le premier est un petit rappel sur la diffraction des rayons X et la loi de Bragg. Le second chapitre concerne l'étude structurale de $CdIO_3Cl$ par DRX sur monocristal. Le dernier chapitre traite de l'étude structurale de $CdIO_3Cl$ par DRX sur poudre. Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

-
- [1] K D M, Tremayne M, Kariuki B M. Contemporary advances in the use of powder X-Ray diffraction for structure determination. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1626–1651
- [2] David W I F, Shankland K, McCusker L B, et al. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. Oxford: Oxford University Press, 2006
- [3] Harris K D M, Cheung E Y. How to determine structures when single crystals cannot be grown: Opportunities for structure determination of molecular materials using powder diffraction data. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 526–538
- [4] Evans J S O, Evans I R. Beyond classical applications of powder diffraction. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 539–547
- [5] Tremayne M J. The impact of powder diffraction on the structural characterization of organic crystalline materials. *Phil Trans R Soc Lond A*, 2004, 362: 2691–2707
- [6] Lei X R, Yang J H, Lin X, et al. Crystal structure determination of Jatrorrhizine chloride. *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 3244–3248
- [7] Hebboul Z. *Elaboration et caractérisation de nouveaux iodates bimétalliques pour l'optique non linéaire*. Thèse d'ingénieur, Centre universitaire de Laghouat Algérie (2001).
- [8]. Yang B.P., Mao J. G., *J. Solid State Chem.* 219(2014)185-190.

Chapitre I:
La diffraction des
rayons X

I- Historique sur les rayons X

Les rayons X ont été découverts en novembre 1895 par W. C. Röntgen[1]. Les rayons X figure 1 sont des ondes électromagnétiques, de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'onde, appelés photons. Ils se diffèrent par leurs gammes de fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon[2]. Le figure 1 montre le spectre des différentes ondes électromagnétiques.

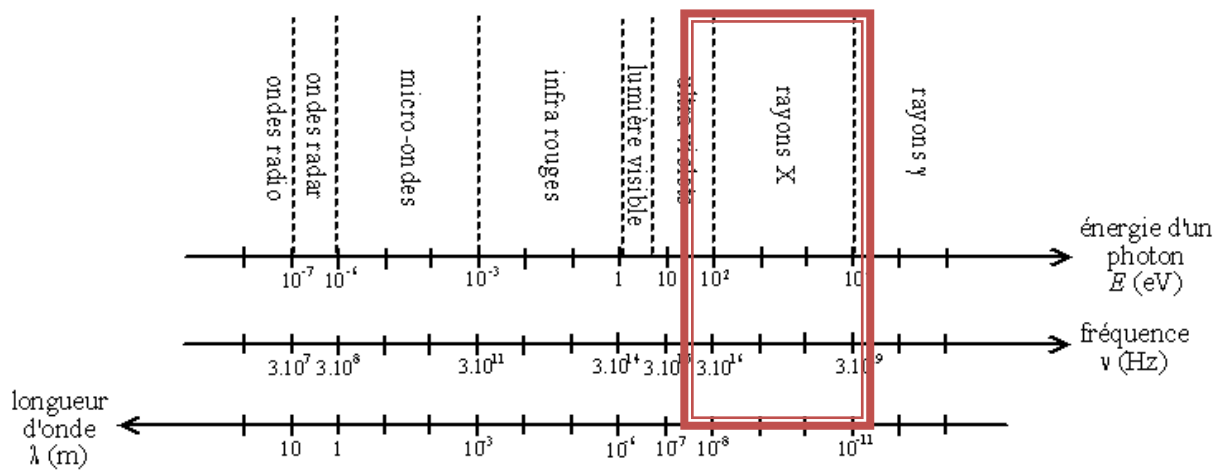


Figure 1 : Spectre des ondes électromagnétiques

II- Diffraction des rayons x et la loi de Bragg

La méthode de choix pour l'étude des systèmes cristallins est DRX. En effet la longueur d'onde λ des radiations X est du même ordre de grandeur que les distances entre motifs dans un cristal. Un faisceau de rayons X est envoyé sur le cristal. Les ondes sont en partie transmises et en partie diffusées par le cristal.

Les ondes dispersées se chevauchent de manière constructive que s'il y a réflexion de l'onde sur le plan, autrement dit que s'il y a égalité entre l'angle d'incidence et l'angle de diffusion. En effet, considérons deux rayons incidents parallèles diffusés par deux motifs adjacents, sur le même plan (figure 2).

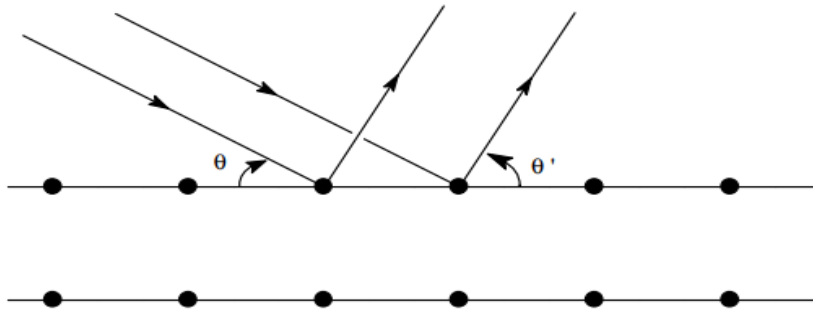


Figure 2:Schéma de principe de la diffraction

La différence de marche entre deux rayons parallèles est : $\delta = d \cdot (\cos \theta - \cos \theta')$ si d est la distance séparant deux motifs. Pour que la différence de marche soit égale à $k\lambda$ quelle que soit la distance entre les deux motifs impliqués dans la diffusion, il faut que $\theta = \theta'$ et $n=0$.

Les interférences constructives ont donc lieu dans une direction qui correspond à la réflexion du signal incident sur le plan réticulaire.

Désormais, considérons la réflexion de deux rayons incidents sur deux plans réticulaires parallèles (figure 3) distants de d .

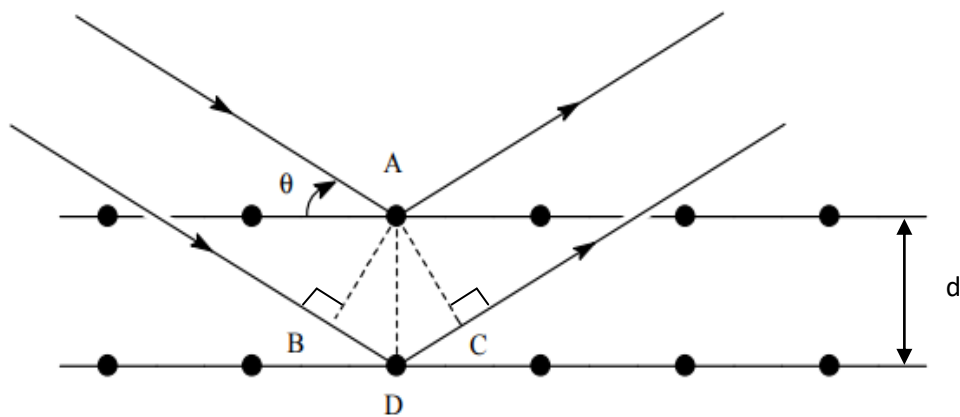


Figure 3:Principe de la loi de Bragg

Par construction nous avons $\widehat{BAD} = \widehat{DAC} = \theta$ (angles à côtés perpendiculaire)

La différence de marche entre les deux rayons est : $\delta = BD + DC$ avec $BD = DC = d \sin \theta$ soit : $\delta = 2d \sin \theta$

Il y a interférences constructives si $\delta = n \lambda$ soit pour $2d \sin \theta = n \lambda$. Cette relation est dite « relation de Bragg ».

avec:

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)
- n = ordre de réflexion (nombre entier)
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Si $n=1$, il s'agit d'une réflexion au premier ordre, si $n = 2$ au second ordre et ainsi de suite

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices [3].

III- Les méthodes utilisées pour l'étude structurale des cristaux

L'analyse par drX ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. c'est parce que les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [2].

On distingue deux méthodes :

A- La diffraction des rayons x sur poudres

B- La diffraction des rayons x sur monocristal

A- La diffraction des rayons X sur poudres

1- Principe de la méthode

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence q compatible avec la relation de Bragg . Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution, d'axe $\vec{k_0}$ et de demi-angle au sommet 2θ (voir le principe de Scherrer dans l'annexe). L'étape la plus importante pour obtenir les meilleurs résultats est la préparation de l'échantillon, et pour cela, il faut prendre en compte trois paramètres[4,5]:

a-La statistique de comptage: elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

b- La taille des grains: l'utilisation de poudre homogène et des petites pilules pour éviter l'absorption partielle et l'extinction [6], Pour un échantillon moyennement absorbant, les grains sont des grains de taille inférieure ou égale à $10 \mu\text{m}$.

c- L'orientation des grains: une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction (figure 4).

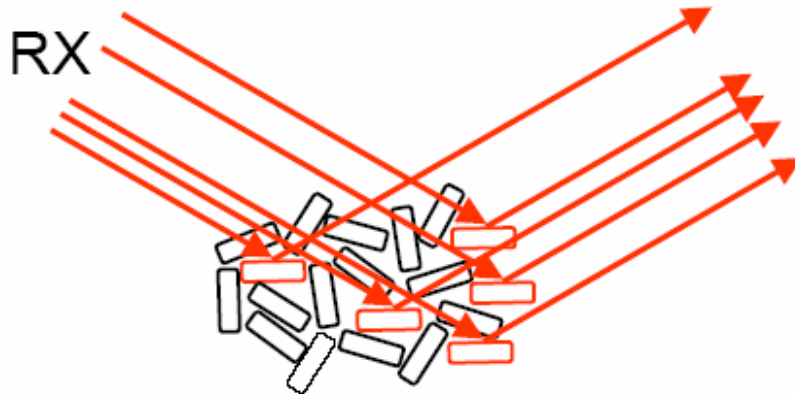


Figure 4: Orientation préférentielle des grains

2-Type de diffractomètre sur poudre

2-1 Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano θ - θ

Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre, rayonnement $K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$. De conception récente, le Philips X'Pert permet d'avoir une bonne résolution, idéale pour la détermination des paramètres de maille. La poudre est placée directement sur un porte-échantillon tournant disposé verticalement. Ce diffractomètre permet de travailler à des températures allant de celle de l'azote liquide jusqu'à 1250°C , grâce aux chambres TTK450 et HTK1250. L'atmosphère de la chambre ainsi que la pression peuvent également être contrôlées. Le traitement des données se fait à l'aide du logiciel Diffrac-AT [CAU88] ou directement par le programme Fullprof [ROD93 et ROD98] [7], le diffractomètre X'pert pro offre une flexibilité remarquable pour passer d'un montage à l'autre (réflexion, transmission, etc....) (figure 5) [8].

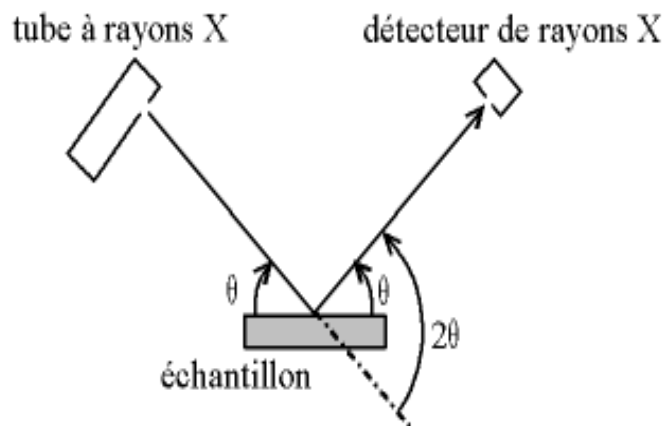


Figure 5: Les angles dans le montage de Bragg-Brentano

a -Mesure en réflexion:

Cette configuration a été essentiellement utilisée pour l'identification des phases. Pour les mesures résolues en température (mesure des paramètres de maille et suivi des modifications structurales en fonction de la température), les échantillons sont placés dans la chambre HTK 450 de 'Anton Paar'. Cette chambre permet des mesures entre 100 et 723 K. Le montage en réflexion est montré sur la Figure 6 [8].

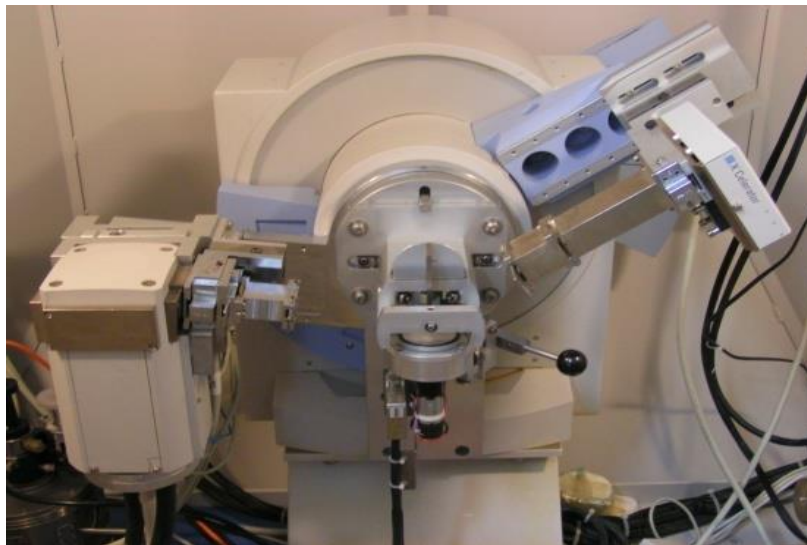


Figure 6: Le diffractomètre X'pert pro (montage en reflexion)

b- Mesure en transmission

Les mesures en transmission sont utilisées pour des études structurales plus fines. L'échantillon est placé dans un tube Lindeman de 0,5 à 1 mm de diamètre en rotation continue autour d'un axe. Cette configuration a pour but de diminuer les éventuels effets de l'orientation préférentielle, courante dans ces matériaux lamellaires. L'utilisation d'un miroir

hybride (miroir de Göbel plus deux monocristaux de silicium, en optique primaire) permet de travailler avec la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) sans trop de perte d'intensité. La détection est également réalisée par le détecteur X'Celerator. Une bonne mesure dure typiquement de 8 à 12 heures[8].



Figure 7: Diffractomètre à transmission

B- Diffraction des rayons X sur monocristal :

La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques[9,10].

B-1 Principe de diffraction: - Diffractomètre Nonius Kappa CCD

Une étude préliminaire par faisceaux de rayons X permet de déterminer les paramètres de maille, le groupe de Laüe et le mode de réseau des cristaux étudiés et leurs qualité cristalline. Pour cela, est centré le cristal dans le faisceau des RX perpendiculairement à celui-ci. Un Φ scan et un Φ - χ scan sont effectués tous les 90° sur le cristal orienté aléatoirement [11].

Les études par DRX sur monocristal s'effectuent sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Bruker-Nonius équipé d'une caméra CCD[12](figure4). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

Les rayons X sortent du tube vertical. Le cristal est placé au centre et fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique qui fait tourner le cristal dans toutes les orientations, dans la direction du faisceau de rayons X.

Une caméra vidéo permet de contrôler que le cristal s'il est bien centré.

L'existence d'un puit qui sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal et d'un système de refroidissement qui permet de refroidir le cristal.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des intensités. Il est composé de cellules (cristaux de Gd_2O_2S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible.

Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité d'une image composée de 620 x 576 pixels de 0,11 x 0,11mm, soit une surface de 6,8 x 6,3 cm pour le détecteur[13].

[1] Rousseau, J. J. (2000) cristallographie géométrique et radiocristallographie Edition Dunon.

[2] Bekhbekh Souhila, Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique, mémoire magister, Université Mentouri Constantine.

[3] Hela Ferjani, Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III), Thèse, Université de Tunis El-Manar.

[4] J. Pannetier, Powder diffraction techniques., cours de la formation doctorale Hercules. Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies.

[5] N. Tancret, Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre application à quelques oxydes, Thèse, Université de Lille (1995)

[6] Caglioti G., Paoletti A., Ricci F P., Nuclear Instruments, 3, 223 (1958)

[7] Jean-Philippe Rapin, Synthèse et étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites calciques hydratés de formule $[Ca_2M(OH)_6]^{+}$ [X, nH₂O avec X = Cl, Br, I, ClO₄, Ih CrO₄ et Ih SO₄ et M = Al et Fe, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I.

[8] Adel mesbah, I) Cristallographie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion de Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphthalate et thiophène) de Métaux de Transition, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I

[9] M. Tournarie, C.R. Acad. Sci. Paris, 242 (1965) 2161.

[10] A.J.C. Wilson, X-rays Optics, London: Methuen & Co LTD. (1962).

[11] H.M. Rietveld, Acta Cryst., 6 (1967) 266.

[12] Bruker (2013). APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[13] Ghallab Rochdi, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium, mémoire magister, Université de Constantine I.

Chapitre II:
Résolution structurale
de CdIO₃Cl Par DRX
sur monocristal

II-Introduction

Un grand nombre de composés iodates ont été synthétisés avec des groupements H_2O ou $[\text{OH}]^-$ mais ne présentent aucun intérêt pour l'optique non linéaire à cause de leurs fenêtres de transparence étroites et de leurs faibles stabilités thermiques par rapport au flux laser [1-6].

Par contre les chlorures métalliques sont connus pour leurs fenêtres de transparence étendus vers l'infrarouge lointain, et leurs stabilités thermiques, aussi la présence de cet anion chlorure avec le groupement iodate peut favoriser la formation des composés très originaux [7-11].

L'iodate $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ est connu et bien caractérisé [12], Ce matériau n'a pas trouvé d'application, notamment à cause de leur faible bande de transparence beaucoup plus étroite que celle du $\alpha\text{-LiIO}_3$ en raison des liaisons O-H existantes.

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces matériaux et les méthodes de leurs élaborations. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude de chloro-iodate de cadmium CdIO_3Cl . Ce composé CdIO_3Cl a été préparé par Hebboul[13], pour la première fois en 2001 dans le laboratoire sciences fondamentales de l'université de laghouat , puis caractérisé par la même personne en 2012 au laboratoire CNRS Grenoble France mais sans qu'il soit publié.

En 2014 la structure a été résolue par Bing-Ping Yang [14], en donnant une morphologie d'un prisme. La méthode utilisée par l'auteur pour élaborer ce cristal est la synthèse par voie hydrothermale où les réactifs de départ sont CdCl_2 et I_2O_5 dans le milieu H_2O . Nous décrivons dans ce présent chapitre deux méthodes d'élaboration pour obtenir ce composé :- la première méthode est une synthèse par double décomposition et la deuxième méthode une synthèse par substitution d'un des deux groupements $[\text{IO}_3^-]$ du polymorphe $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ par un chlorure $[\text{Cl}^-]$. Cette dernière est décrite dans le troisième chapitre.

II-1- Synthèse et caractérisation du monocristaux CdIO_3Cl

La première méthode consiste à dissoudre le KIO_3 dans l'acide nitrique 16N, la même chose pour le CdCl_2 dont le rapport molaire est (2 :1), puis le mélange réactionnel est mené à l'ambient. À la première minute, la solution devient opaque. Une vue par le microscopique optique après 24h montre la formation des aiguilles de très petites tailles, mais après 7 jours on remarque une amélioration sur la taille des cristaux sous forme des aiguilles en sphérulite (figure II-1) [15].

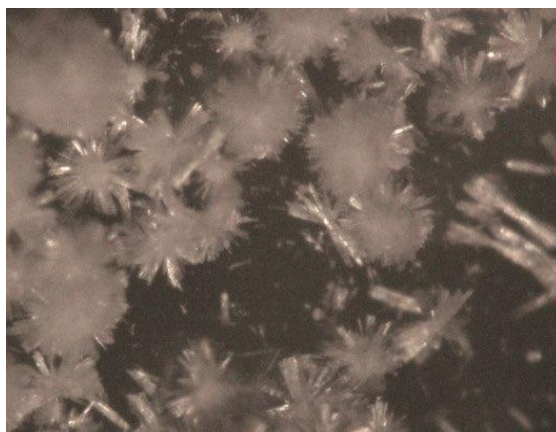
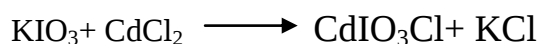


Figure II-1 : Une vue prise par microscope optique après 7 jours [15].

Le temps au bout duquel on voit l'apparition des cristaux en solution dépend fortement de la concentration en acide nitrique. Ainsi, une solution faiblement concentrée en acide nitrique nécessite une évaporation presque à sec alors qu'une solution plus concentrée, comme le 7M, permet une cristallisation quand la moitié du solvant s'est évaporé. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à 60°C dans une étuve.

Le rendement molaire de la réaction suivante avoisine les 90% :



Le cliché MEB de la figure (I-2-a) montre l'aspect cristallin du composé CdIO_3Cl obtenu par ce procédé. Le cristal a une morphologie d'aiguille. L'analyse élémentaire EDS a donné des compositions qui confirment la composition nominale [15].

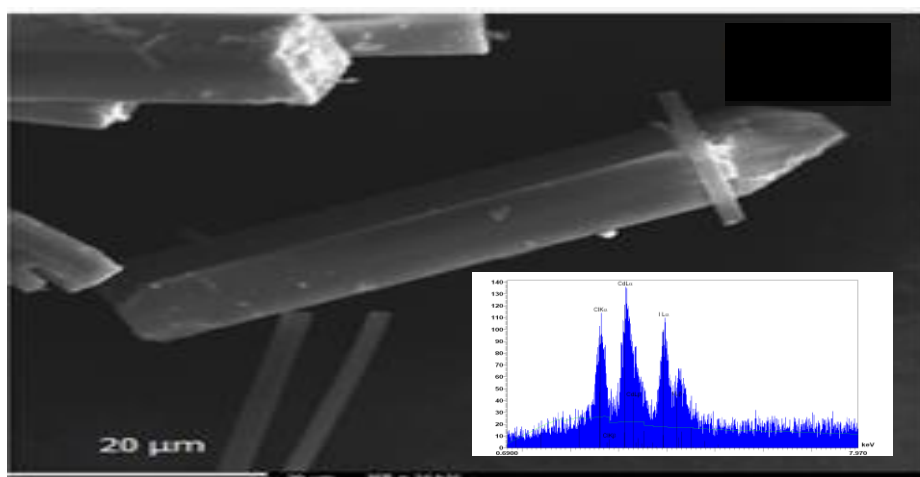


Figure II-2 : Morphologie des échantillons élaborés et analyse EDX de l'échantillon obtenu [15].

Le chloriodate de cadmium a été analysé par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sur un appareil NETZSCH DSC 404S, dans la plage de température de 30°C à 450°C sous un flux continu d'argon avec un incrément de température de 5°C/min. Lorsqu'on soumet le matériau à une montée et une descente en température (Figure I-3), on observe en chauffant (la courbe a) la présence d'un seul pic large endothermique à 150°C mais avec une énergie négligeable 26.24 j/g. peut être attribuer à une impureté

Au delà 350°C, on remarque une descente de l'allure jusqu'à 450°C qui peut être due au début de la fusion car en refroidissant (la courbe b) on observe aucun pic [15].

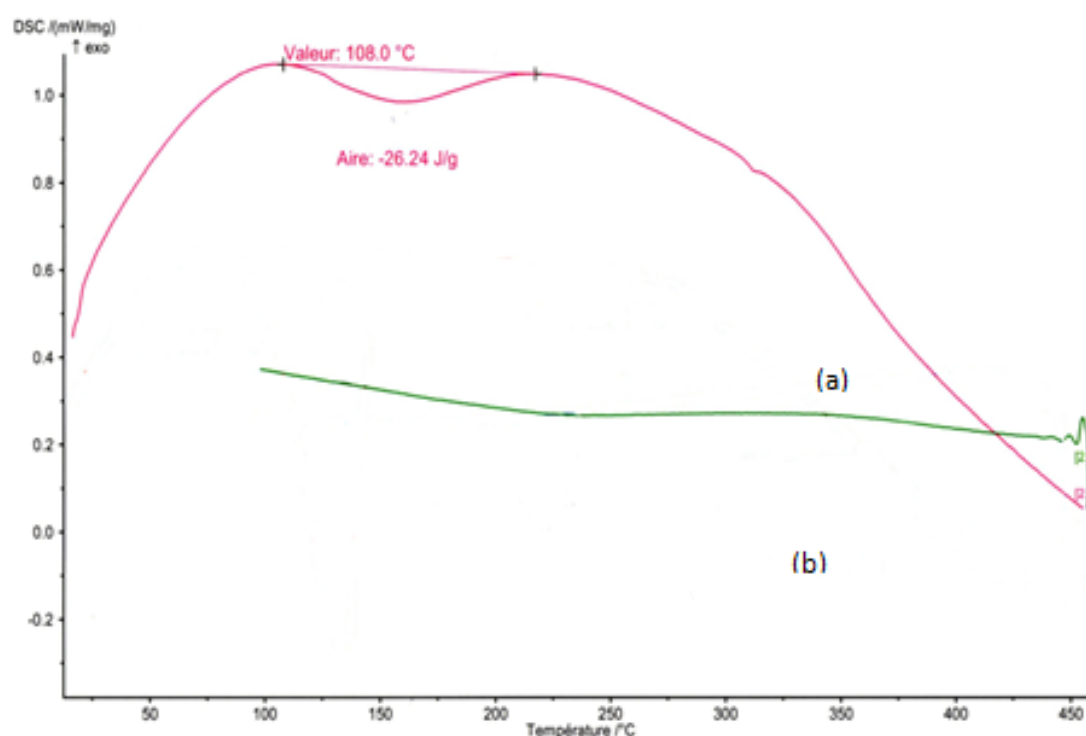


Figure II-3: Courbe de DSC de CdIO_3Cl en montée (a) et descente (b) de température [15].

II-2 Résolution structurale

Une aiguille monocristalline obtenue par le procédé 1 de dimensions $0.09 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$ a été choisie puis montée sur une tête goniométrique. Les conditions de la collecte des intensités et les paramètres d'affinement de la structure sont donnés dans le (tableau I-2).

Le CdIO_3Cl cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace CmCa (N°64) avec les paramètres de maille suivants : $a = 7.270(0) \text{ \AA}$, $b = 15.995(0) \text{ \AA}$, $c = 7.1980(0) \text{ \AA}$, $V = 837.009 \text{ \AA}^3$, $Z=8$ [15].

Tableau I-1: Données cristallographiques et affinement structurale de CdIO₃Cl [15].

Formule	CdIO ₃ Cl
Forme - Couleur	aiguille incolore
Dimension du cristal (mm ³)	0.09x0.03x0.03
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	322.75
Système cristallin	orthorhombique
Température (K)	293
λ (Ag) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	<i>CmCa</i> (64)
<i>a</i> (Å)	7.270(0)
<i>b</i> (Å)	15.995(0)
<i>c</i> (Å)	7.1980(0)
<i>V</i> (Å ³)	837.01
<i>Z</i>	8
<i>D_x</i> (g.cm-3)	5.122
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	6.897
<i>F</i> (000)	1136
Domaine de balayage en θ (°)	3.00-21.38
Limites d'indice (<i>h k l</i>)	-9≤9; -20≤20 ; -9≤9;
Réflexions mesurées	16006
Réflexions indépendantes	522
Nombre de paramètres affinés	33
<i>R_{int}</i>	0.0457

R1	0.0385
ωR2	0.0888
Qualité de l'affinement (S)	1.247
_ρmax/_ρmin (e.Å⁻³)	1.406/ -1.565

Les coordonnées atomiques, le facteur d'agitation thermique isotrope $\text{Beq}(\text{\AA}^2)$ sont présentés dans le tableau I-2 tandis que les facteurs de déplacement anisotropes sont présentés dans le tableau I-3

Tableau I-2: Coordonnées atomiques du composé CdIO_3Cl [15].

atome	x	y	z	$\text{Beq}(\text{\AA}^2)$
Cd	0.2500	0.1023	0.2500	0.96
Cl	0.5000	0.2083	0.1656	1.36
I	0.5000	0.0972	0.7241	0.66
O1	0.5000	-0.0136	0.7803	0.91
O2	0.3068	0.0973	0.5651	1.05

Tableau I-3 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes de CdIO_3Cl [15].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd	0.009100	0.016000	0.011300	0	0.000200	0
Cl	0.013400	0.009700	0.028600	0	0	0.001700
I	0.008000	0.008000	0.008800	0	0	-0.000700
O1	0.009000	0.003000	0.022000	0	0	-0.004000
O2	0.010000	0.020000	0.0110000	-0.001	0.001	0.003000

II-3 Description de la structure

Pour la description, nous utilisons le logiciel Vesta

Vesta est un logiciel qui permet de construire des cristaux et d'étudier les différents systèmes cristallins. Il permet aussi de réaliser des mesures de distance inter atomique et d'angle entre les atomes [16].

Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux I-4, I-5.

a-Mesure de la distance entre deux atomes

-Sélectionner dans la barre d'outil de gauche 

-A l'aide de la souris, faire un clic gauche sur le premier atome à sélectionner, il apparaîtra entouré d'une cercle jaune et barré d'une croix jaune.

-Faire de même avec le second atome

La distance entre les deux atome apparait dans la fenêtre sous l'image dans l'onglet "Output"

Tableau I-4 : les distances interatomiques dans le composé CdIO₃Cl

Atome(1)	Atome(2)	Distance (Å°)
Cd _(a)	Cl _(a)	2.558
Cd _(a)	Cl _(b)	2.559(2)
Cd	O1	2.316(4)
Cd	O2	2.307(6)
I	O1	1.817(7)
I	O2	1.812(6)
Cl _(a)	O1	3.138
Cl _(a)	O2	3.660
Cl _(a)	O2	3.299
Cl _(a)	Cl _(b)	3.833
Cl _(a)	I _(I)	4.395
Cl _(a)	I _(II)	4.950

I_(III)	Cl_(a)	4.923
I_(IV)	Cl_(a)	6.104

b-Mesure de l'angle formé entre trois atomes

-Sélectionner dans la barre d'outil de gauche 

-A l'aide de la souris, faire un clic gauche sur le premier atome qui apparaîtra entouré d'un cercle jaune et barré d'une croix jaune.

-Faire de même avec l'atome 2, puis avec l'atome 3

La valeur de l'angle apparaît dans la fenêtre sous l'image dans l'onglet "Output"

Tableau I-5: les angles dans le composé CdIO₃Cl

Atome(1)	Atome(2)	Atome(3)	Angle(°)
O2	Cd	O2	176.0(3)
O1	Cd	O2	86.0(3)
O1	Cd	O2	91.5(3)
O1	Cd	Cl_a	79.99(16)
O1	Cd	Cl_b	170.3(2)
O2_a	Cd_a	Cl_a	85.20(16)
O2_b	Cd_a	Cl_a	97.43(16)
Cl	Cd	Cl	97.01 (10)
O1	Cd	O1	104.4(3)
O2	Cd	Cl	85.20(16)
O1	I	O2	98.1(2)
O2	I	O2	101.7(4)
Cd	Cl	Cd	90.53(9)

I	O1	Cd	125.20(19)
I	O1	Cd	125.20(19)
Cd	O1	Cd	103.4(3)
I	O2	Cd	139.4(3)
I	O1	Cd	125.20(19)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèse

II-4 Etude structurale du composé CdIO_3Cl

Dans la structure CdIO_3Cl , l'atome d'iode adoptent l'environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes avec l'oxygène O_1 et deux avec l'oxygène O_2 , de longueurs moyennes 1,8187 Å, et 1,812Å respectivement.

1-Environnement de l'iode

L'environnement de l'iode **I** dans un groupe d'iodate est formé généralement par trois liaisons fortes (longueur de liaison moyenne: 1.81Å), correspondant à une configuration AX_3E , et trois liaisons faibles supplémentaires (longueurs de liaison 2.6Å à 2.9Å); cette coordination est décrite comme octahedral ou l'atome **I** est déplacé du centre le long de l'axe d'ordre 3. La valence de l'iode à partir des longueurs de liaisons observées, nous permet d'obtenir la somme de la valence égale à 4.73 si nous négligeons les deux oxygènes les plus lointains, et 5.00 si nous incluons ces derniers. Le groupe **I(1)** O_3 , est lié à deux atomes Cd, il est bidenté avec deux Cd et monodenté avec le troisième figure II-4



Figure II -4: Environnement d'iode

2-Environnement de cadmium

Les quatre groupements $\text{IO}_3(\text{I})$, $\text{IO}_3(\text{II})$, $\text{IO}_3(\text{III})$ et $\text{IO}_3(\text{IV})$ sont liés de façon monodenté vis-à-vis l'atome de cadmium par l'intermédiaire des atomes d'oxygène (figure II -5).

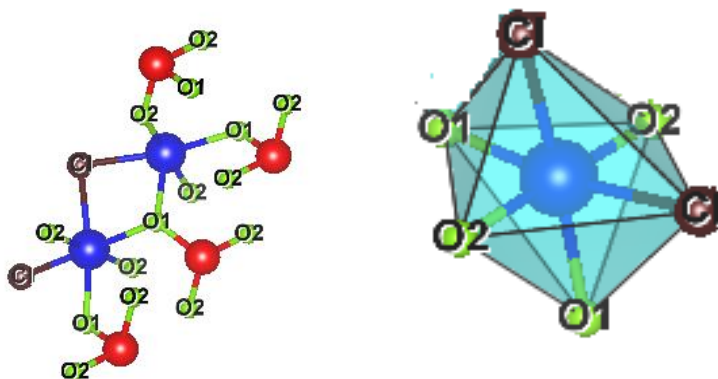


Figure II -5: Environnement du cadmium

Les six atomes $\text{Cl}_{(\text{a})}$, $\text{Cl}_{(\text{b})}$, $\text{O1}_{(\text{I})}$, $\text{O1}_{(\text{IV})}$, $\text{O2}_{(\text{II})}$, et $\text{O2}_{(\text{III})}$ coordonnés à l'atome de cadmium $\text{Cd}_{(\text{a})}$ décrivent six sommets d'un octaèdre peu déformé dont la distance Cd-O1 est 2,316 Å et la distance Cd-O2 2,307 Å, les distances Cd-Cl_a et, Cd-Cl_b sont respectivement 2,558 Å, 2,559 Å, les angles O-Cd-O entre 86,04° et 176,03° et l'angle Cl-Cd-O entre 79,98° et 170,31°.

Les deux atomes de cadmium $\text{Cd}_{(\text{a})}$ et $\text{Cd}_{(\text{b})}$ sont liés entre eux trois fois (Figure II -6) par l'intermédiaire de chlore $\text{Cl}_{(\text{b})}$, par l'intermédiaire de l'oxygène $\text{O1}_{(\text{VI})}$ du groupement $\text{IO}_3(\text{IV})$ et par l'intermédiaire de deux oxygènes $\text{O2}_{(\text{a})}(\text{III})$, $\text{O2}_{(\text{b})}(\text{III})$, en pont d'un groupement iodate $\text{IO}_3(\text{III})$, conduisant ainsi à la formation d'un cycle à quatre atomes $\text{Cd}_{(\text{a})}$ - $\text{Cl}_{(\text{b})}$ - $\text{Cd}_{(\text{b})}$ - $\text{O1}_{(\text{IV})}$; et deux cycles de six atomes $\text{Cd}_{(\text{a})}$ - $\text{Cl}_{(\text{b})}$ - $\text{Cd}_{(\text{b})}$ - $\text{O2}_{(\text{b})}(\text{III})$ - $\text{I}_{(\text{III})}$ - $\text{O2}_{(\text{a})}(\text{III})$ et $\text{Cd}_{(\text{a})}$ - $\text{O1}_{(\text{IV})}$ - $\text{Cd}_{(\text{b})}$ - $\text{O2}_{(\text{b})}(\text{III})$ - $\text{I}_{(\text{III})}$ - $\text{O2}_{(\text{a})}(\text{III})$.



Figure II -6 : Cycle de connexion de l'atome Cd

Les octaèdres de coordination des atomes de cadmium CdCl_2O_4 se partagent les arêtes Cl-O1 forment des chaînes parallèles à l'axe [100], conduisant à la distance intermétallique

$\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 3.635 Å. Les connexions intra chaîne se fait par l'intermédiaire des iodes des groupements iodates. Les connexions entre chaînes parallèlement à l'axe [001] sont assurées par l'intermédiaire de deux ponts iodates $\text{O2}_a\text{-I-O2}_b$ conduisant à la formation des cycles à huit atomes la distance $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ = 4.864 Å (Figure II -7).

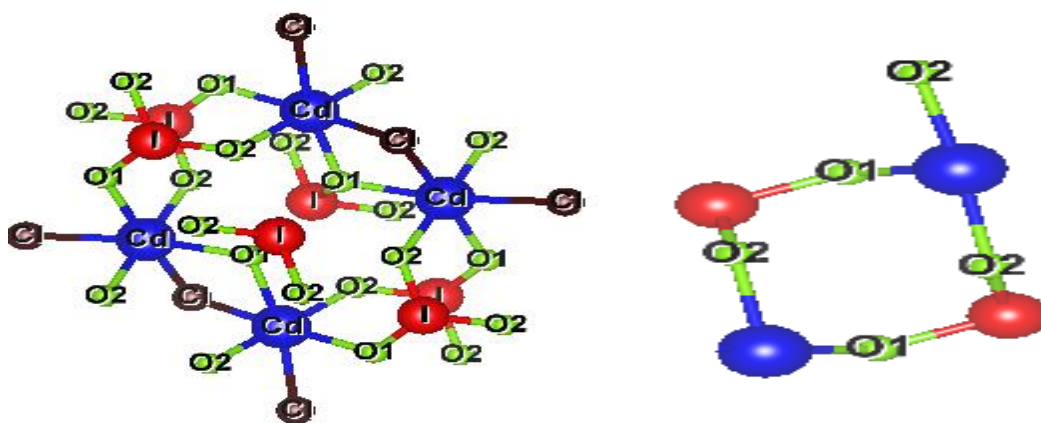


Figure II -7 : Cycle de connexion de l'atome Cd intra chaîne

(Environnement du cadmium montrant les cadmiums les plus proches)

3-Environnement du chlore

Les atomes de chlore situés dans un même plan mènent aux distances $\text{Cl}_a\cdots\text{Cl}_b$ = 3.833Å formant une chaîne en zig-zag avec l'atome de cadmium l'angle Cl-Cd-Cl = 97.01°. (Figure II-8)



Figure II-8: Environnement du chlore

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle (Figure II-9-a) dans laquelle les atomes de cadmium sont connectés aux travers des iodates et des chlorures.

L'étude structurale révèle une organisation bidimensionnelle en feuillets qui s'étendent parallèlement au plan (010).

Les atomes de cadmium situés dans un même plan mènent aux distances intermétalliques $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 7.198Å. Les feuillets s'empilent selon la direction [010] et se connectent les uns par rapport aux autres une fois par l'intermédiaire d'interactions charpente $\text{Cd}\cdots\text{O1-I}$ ($\text{Cd-O1} = 2.316\text{Å}$ mène à une distance inter-feuillets Cd-I égale à 3.677Å et une autre fois par l'intermédiaire d'interactions $\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 4.547\text{ Å}$ mène à une distance inter-feuillets Cd-I égale à 5.142Å (Figure II-9-b).

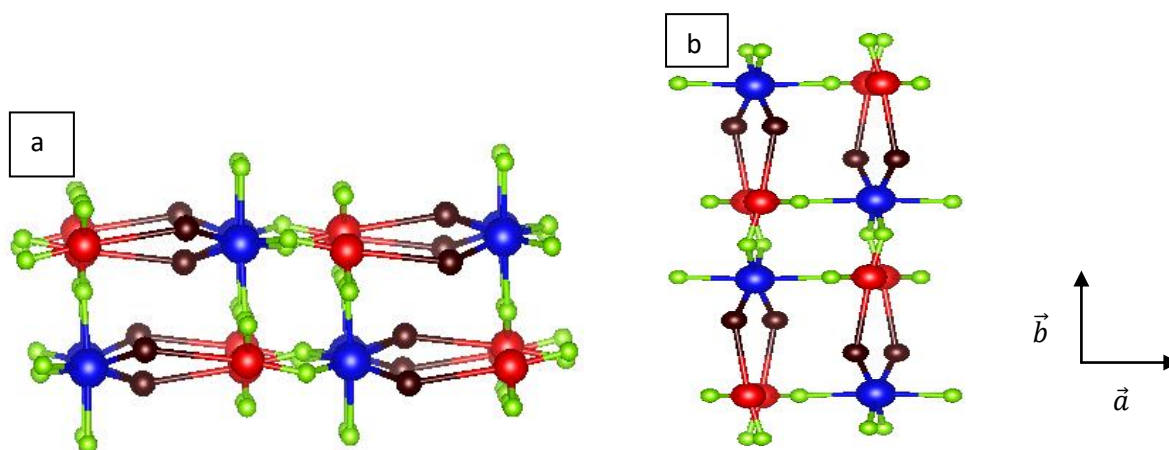


Figure II-9 : **a-** Enchainement des polyèdres de coordination dans la structure de CdIO_3Cl
b- Projection de la structure de CdIO_3Cl sur le plan (100)

Chapitre III:
Résolution structurale
de CdIO_3Cl par
diffraction sur poudre

III-1 Introduction

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. La méthode de Rietveld est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. On commence donc par la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace puis du modèle structurale.

La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimentale (voir l'annexe). Les résultats de la simulation peuvent être rapidement et facilement comparés directement aux données expérimentales. Dans ce présent chapitre on va rappeler avant tous les conditions opératoires pour avoir le matériau CdIO_3Cl dans son état pur puis on fera une résolution structurale sur poudre du composé CdIO_3Cl en utilisant deux méthodes High score et Material studio module Reflex.

III-2 Les techniques utilisées

a-High score

HighScore est le logiciel optimal pour l'identification de phase, l'analyse de phase semi quantitative, le traitement de modèle, l'ajustement de profil. Il contient de nombreuses fonctions de support pour afficher, manipuler et évaluer les données de diffraction. Il peut gérer tous les formats de données Malvern Panalytical XRD et en plus la plupart des modèles de diffractomètre.

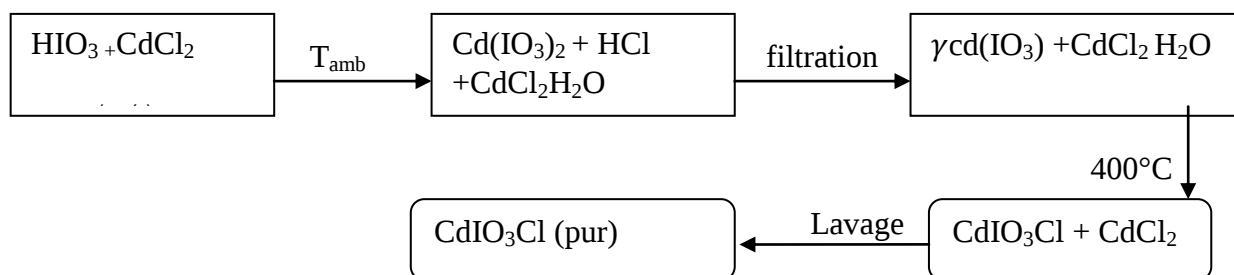
b-Marterial studio-module Reflex

Reflex est un des modules de Marterial studio qui vous permet de simuler et d'analyser les données de DRX, de la diffraction des électrons et des neutrons. Il vous fournit tous les outils nécessaires pour extraire le maximum d'informations des schémas de diffraction des cristaux organiques, inorganiques, organométalliques et biologiques. En plus du raffinement traditionnel de Rietveld, où la structure cristalline est optimisée pour le meilleur ajustement entre les modèles de poudre simulés et expérimentaux, Reflex peut également prendre en compte l'énergie du cristal. Dans cette nouvelle approche de Pawley, la similitude entre les modèles expérimentaux et simulés est optimisée conjointement avec l'énergie potentielle pour produire une structure cristalline qui non seulement correspond au modèle expérimental, mais qui a également une énergie potentielle proche du minimum. Une simulation rapide et interactive augmente radicalement l'efficacité avec laquelle les données de diffraction peuvent

être interprétées. Avec Reflex, les retours des simulations sont graphiques et faciles à comprendre. Les modèles simulés peuvent être mis à jour dynamiquement au fur et à mesure qu'une structure est manipulée, permettant un couplage en temps réel de la modélisation de la structure et de l'expérience. Diverses conditions expérimentales et facteurs de correction peuvent être incorporés pour obtenir le meilleur accord possible entre la simulation et l'expérience[17].

III-3 Rappel sur la synthèse et caractérisation du composé CdIO_3Cl à l'état pur

L'acide iodique HIO_3 (0.148g) et le chlorure de cadmium CdCl_2 (0.48g) sont solubilisés dans 20ml l'eau distillé, puis le mélange réactionnel est mené à l'ambient, après quelques jours on observe la formation d'un mélange de deux phases, des cristaux sous forme de baguette et une poudre blanche. Le mélange ainsi élaboré est mené à température 400°C dans un four à moufle pendant 2H on obtient finalement le composé voulu sous forme de poudre avec quelque trace de résidu de chlorure de cadmium qu'on peut le débarrassé par un simple lavage d'eau distillé. Le schéma suivant résume la procédure adoptée [15].



La figure III-1 montre la morphologie du mélange élaboré, une poudre de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ est collée à des baguettes de $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$. l'analyse est focalisé sur une baguette. L'analyse élémentaire EDS a donné des compositions confirment à la composition nominale, figure III-1). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel High Score plus, l'identification des phases présentés s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier JCPDS -ICDD [19].

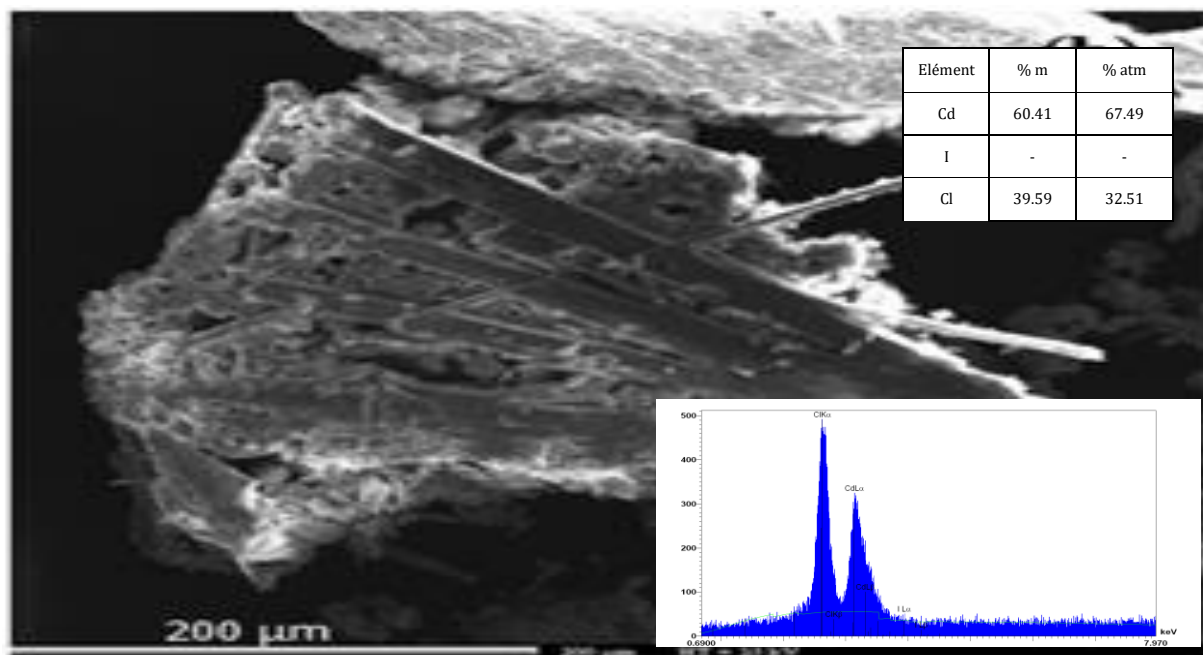


Figure III-1 : Image Meb/Analyse EDS de l'échantillon élaboré $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ et $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ [15].

Le matériau a été analysé par DSC, dans la plage de température de 30°C à 450°C sous un flux continu d'argon avec un incrément de température de 5°C/min.

Cette étude thermique a permis de déterminer la température de substitution de l'un des deux groupements iodate du composé $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ par un chlorure.

Le mélange élaboré soumet à une montée et une descente en température (Figure III-2), en chauffant (la courbe a) la présence de deux pics endothermiques le premier à 77°C due à l'évaporation de l'eau de surface et le deuxième à 359°C le début de formation du composé CdIO_3Cl . En refroidissant (la courbe b) aucun pic a été observé ce qui confirme que le composé CdIO_3Cl est thermiquement stable jusqu'à 450°C [15].

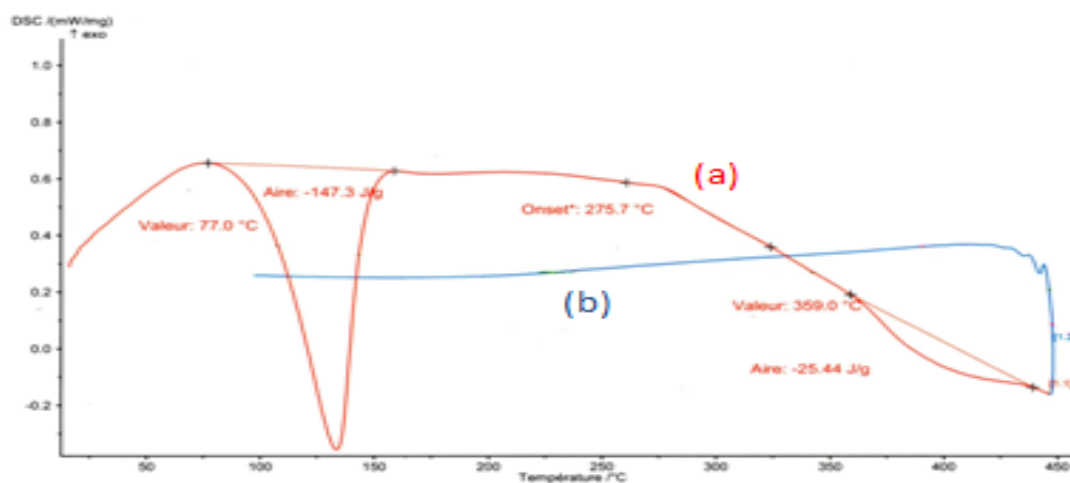


Figure III-2: Courbe DSC du mélange élaboré par ce procédé [15].

L'enregistrement de diagramme de l'échantillon sous forme de poudre a été réalisé aussi à l'institut Néel CNRS Grenoble France, de manière systématique, avec un diffractomètre à transmission Siemens D5000 en configuration $\theta/2\theta$ avec un détecteur à localisation. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Le spectre de poudre de CdIO_3Cl obtenu (figure III-2 a) est comparé au spectre calculé avec le programme Poudrix [18] obtenue à partir des données cristallographiques de l'analyse DRX-Monocristal. La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure, mais avec une légère différence en intensités.

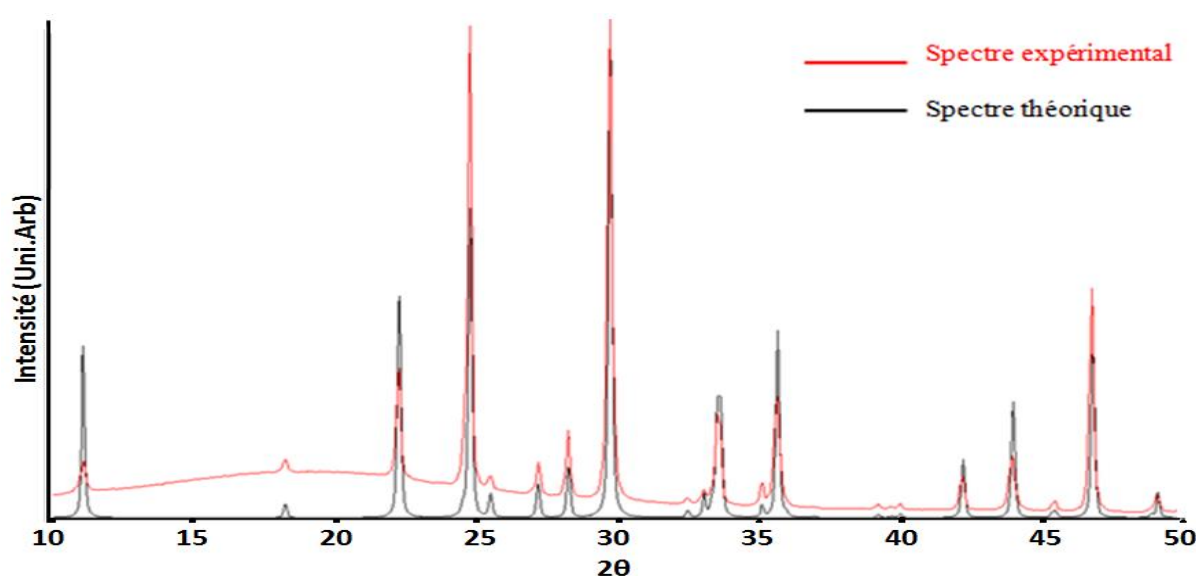


Figure III-3: Les spectres de poudre (DRX) expérimental et calculé du composé CdIO_3Cl [15].

III-4 Résolution structurale sur poudre

La figure III-4 montre le schéma de principe utiliser pour faire la résolution sur poudre, pour les deux méthodes choisies: A- Highscore, B-Material Studio

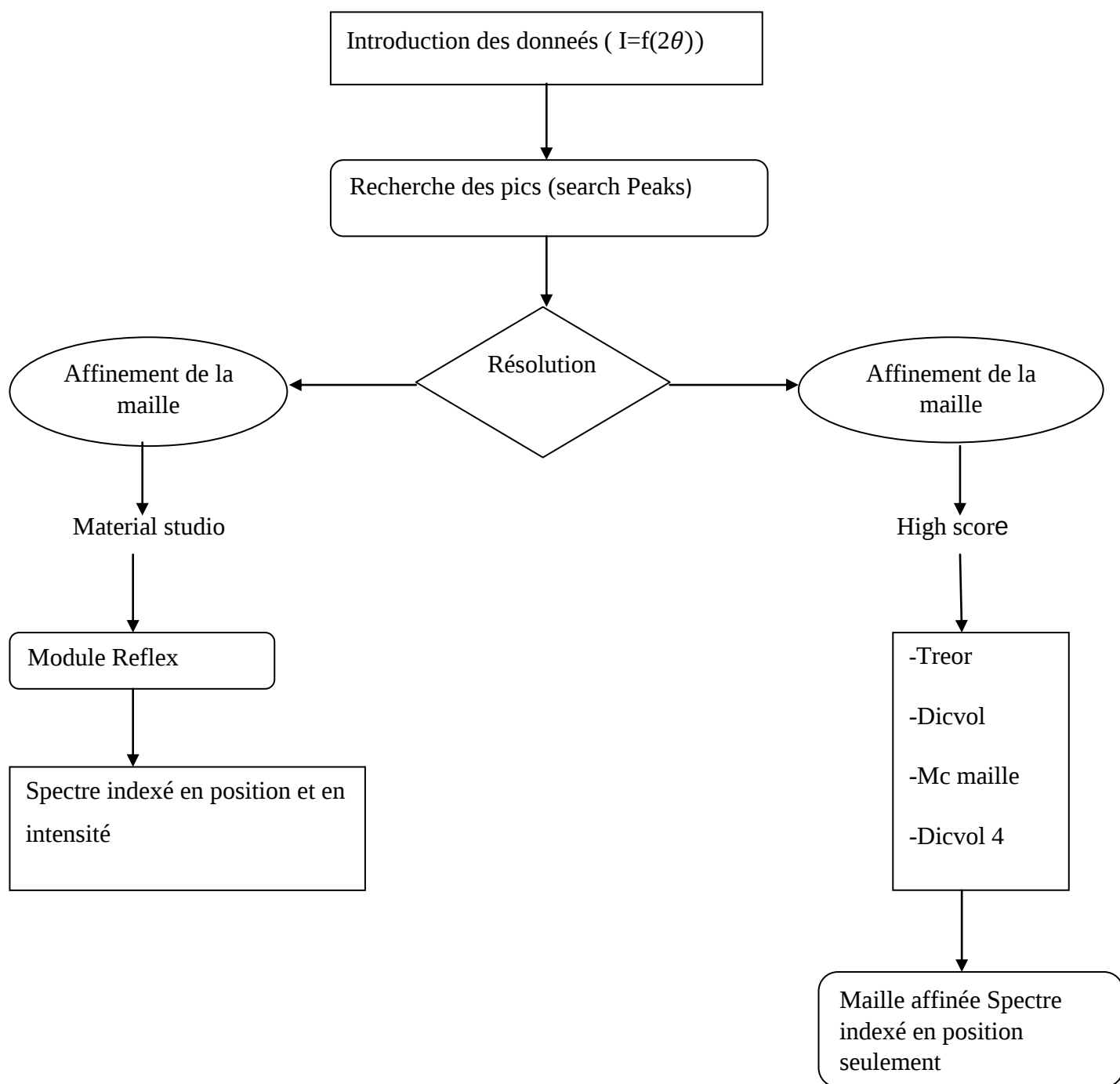


Figure III-4 : Le principe utilisé pour faire la résolution sur poudre

III-4-1 Méthode High score

a- Indexation des pics -détermination de la maille

1- Introduction des données et le traitement

Pour ouvrir un ensemble des données (Figure III-5), on accède à open <File

Si on sélectionne plusieurs fichiers, chacun s'ouvrira dans son propre document séparément.

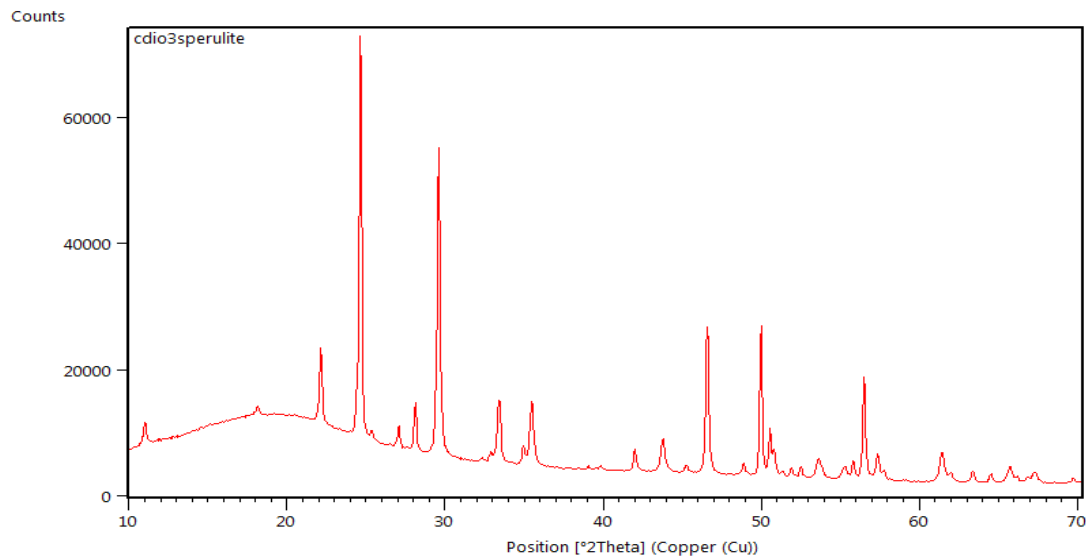


Figure III-5 : Capture d'ecran du résultat de la première étape

2- Rechercher des pics

- Sélectionnons le menu Treatment>SearchPeaks
- Ajuster les paramètres de recherche si nécessaire.
- Cliquer sur le bouton SearchPeaks
- Ajuster les paramètres et cliquez sur Bouton SearchPeaks à nouveau.
- Si les resultats sont ssatisfaisante , on clique sur le bouton Accepter.
- Il n'est pas nécessaire d'identifier tous les petits pics.
- Toute intensité au-dessus de la courbe de fond est prise en compte pour déterminer les meilleures phases pour correspondre aux données.
- Les pics qui sont explicitement identifiés ont plus d'importance dans l'algorithme d'ajustement (figure III-6).

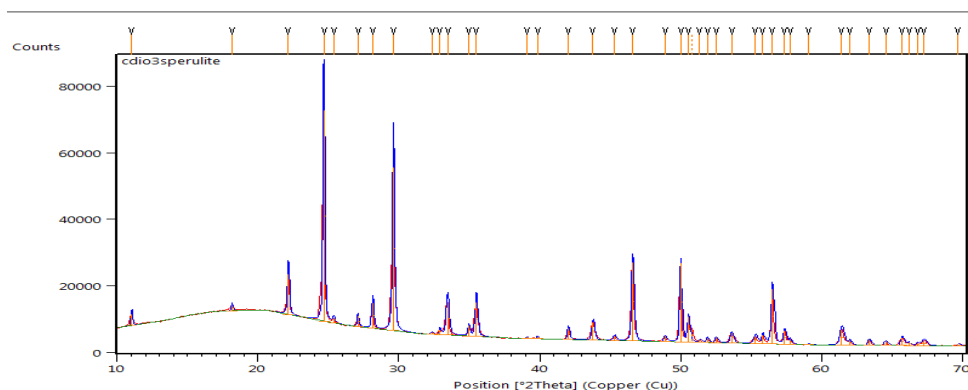
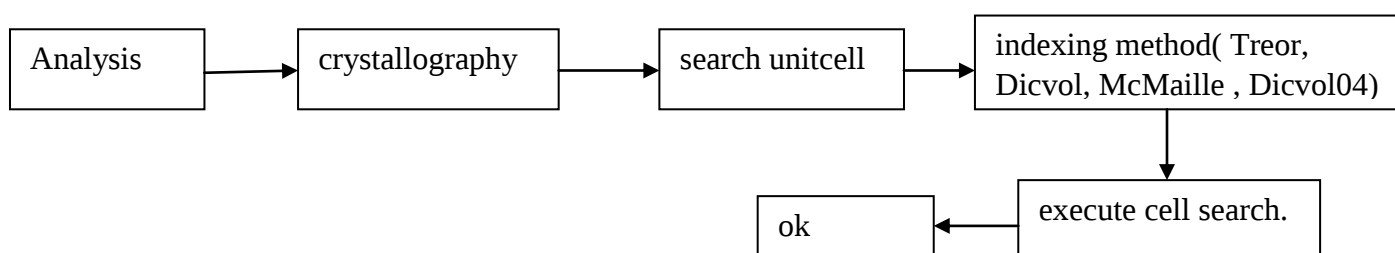


Figure III-6 : Capture d'ecran du résultat de la deuxième étape

3- Traitement et analyse

Cet onglet de restriction peut être utilisé pour spécifier les paramètres de la structure cristalline pour tous les entrées, telles que le système cristallin (cubique, hexagonal,...), la densité (densité théorique basée sur structure cristalline) ou des paramètres de réseau ,les étapes suivi pour le traitement sont :



Les differents résultats sont illustrés dans la figure III-7.

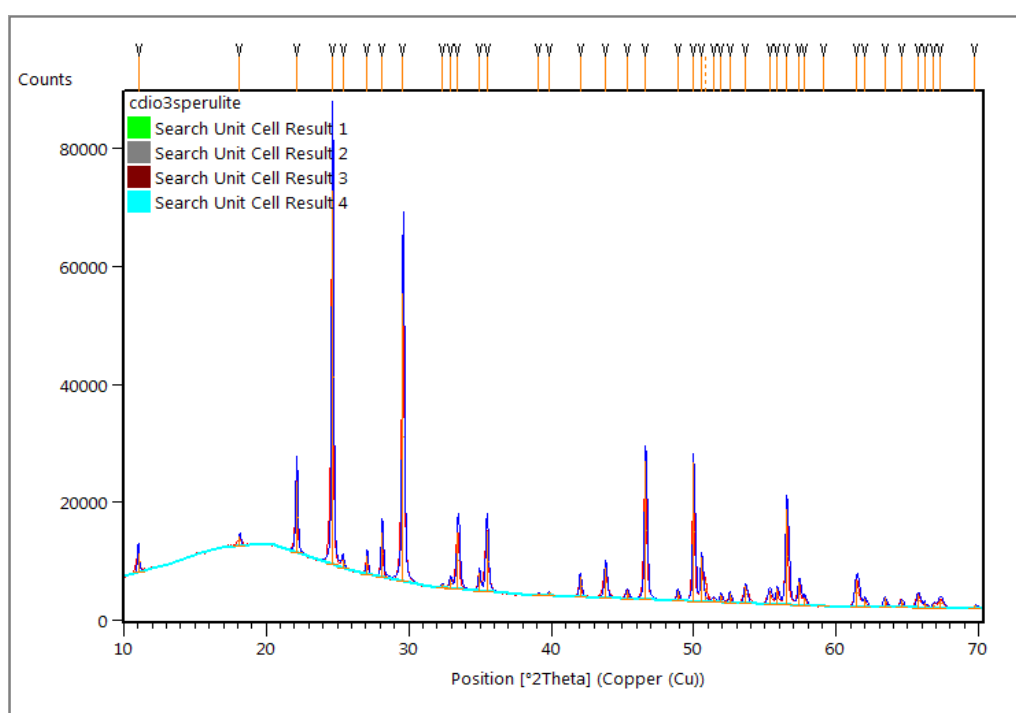


Figure III-7 : Les résultats de Traitement et de l'analyse

Les figures III-8 , III-9, III-10 et III-11 montrent les captures d'ecran des différents résultats obtenus. Le CdIO_3Cl a été indexé au système quadratique orthorombique orthorombique et hexagonal par Tréor, Dicvol, Dicvol04 et McMaille respectivement.

Unit Cell		
a [Å]		7,22302
b [Å]		7,22302
c [Å]		16,05884
alpha [°]		90
beta [°]		90
gamma [°]		90
Volume [Å ³]		837,8211
Assumed Crystal System	Tetragonal	
Crystal System	Unknown	
Automatic Cell Constraints		☒
Indexing		
Indexing Method	Treor	
No. of Indexed Peaks		9
No. of not Indexed P...		1
FOM		20

Figures III-8: Le résultat obtenu après la résolution par Tréor

Unit Cell		
a [Å]		16,03636
b [Å]		7,29082
c [Å]		7,2141
alpha [°]		90
beta [°]		90
gamma [°]		90
Volume [Å ³]		843,4597
Assumed Crystal System	Orthorhombic	
Crystal System	Unknown	
Automatic Cell Constraints		☒
Indexing		
Indexing Method	Dicvol	
No. of Indexed Peaks		0
No. of not Indexed P...		0
FOM		63,1

Figures III-9: Le résultat obtenu après la résolution par Dicvol

Unit Cell		
a [Å]		16,0413
b [Å]		7,2939
c [Å]		7,22024
alpha [°]		90
beta [°]		90
gamma [°]		90
Volume [Å ³]		844,7944
Assumed Crystal System	Orthorhombic	
Crystal System	Unknown	
Automatic Cell Constraints		☒
Indexing		
Indexing Method	Dicvol04	
No. of Indexed Peaks		10
No. of not Indexed P...		0
FOM		39,4

Figures III-10: Le résultat obtenu après la résolution par Dicvol04

a [Å]		7,214
b [Å]		7,214
c [Å]		16,4785
alpha [°]		90
beta [°]		90
gamma [°]		120
Volume [Å ³]		742,6781
Assumed Crystal System	Hexagonal	
Crystal System	Unknown	
Automatic Cell Constraints		☐
Indexing		
Indexing Method	McMaille	
No. of Indexed Peaks		5
No. of not Indexed P...		5
FOM		205,42

Figures III-11: Le résultat obtenus après la résolution par McMaille

Le tableau III-1 montre les différents pics indexés par Dicvol ces valeurs sont les plus proches au celle du monocristal. Les valeurs hkl sont limité par : $0 < h < 10$, $0 < k < 5$ et $0 < l < 5$

Tableau III-1: Les différents pics indexés par Dicvol

2 theta°(Dicvol)	L'intensité %	hkl	2 theta°(monocristal)
11,04044	5,38	200	11,0543
18,15423	2,73	111	18,1942
22,15212	19,22	400	22,2131
24,6620	100,00	002	24,7173
25,3761	2,39	401	25,4608
27,0840	5,22	202	27,1484
28,1345	12,01	112	28,2016

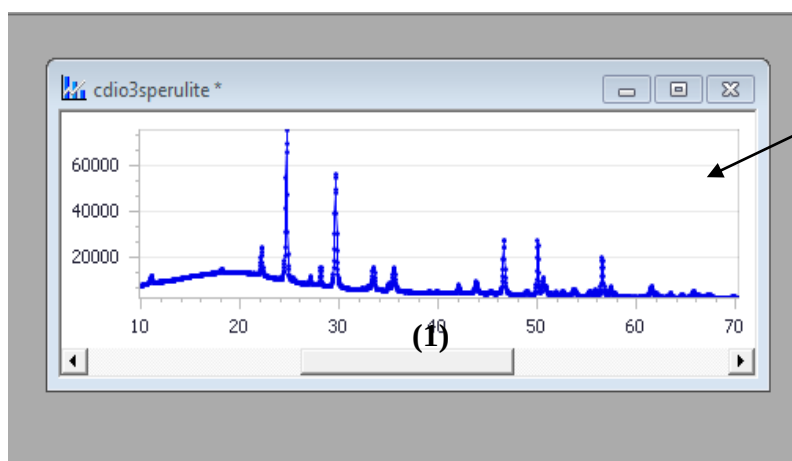
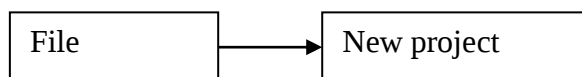
29,6045	77,28	221	29,6887
32,3344	0,93	312	32,4156
32,9090	2,54	511	32,999
33,4512	15,25	600	33,5904
34,9595	5,02	020	35,0582
35,4961	16,29	421	35,6033
39,0630	0,80	203	39,1673
39,8331	1,15	113	39,6121
42,0249	5,54	602	42,1495
43,7874	8,37	621	43,621
45,3011	2,19	132	45,4393
46,5970	37,16	223	46,7257
48,8955	2,89	513	48,7722
49,9990	37,32	040	50,1522
50,5523	12,19	004	50,6892
50,8141	6,62	Non indexé	
51,3666	1,25	240	51,5232
51,9051	2,36	204	52,05
52,5238	2,70	114	52,6678
53,6202	4,82	722	53,8132
55,3117	3,42	440	55,4911
55,8408	4,39	404	55,9918
56,5169	25,97	042	56,6925
57,3780	6,61	414	57,069
57,7834	2,38	242	57,9555
59,0536	0,23	921	59,3222
61,4401	7,32	442	61,6461
62,0106	2,51	604	62,09
63,3944	2,76	10 0 2	63,491

64,5522	2,18	134	64,7347
65,7475	3,80	823	65,972
66,1979	1,54	115	66,4043
66,8145	1,41	741	66,8348
67,2724	2,46	714	67,4315
69,7194	1,09	152	69,9759

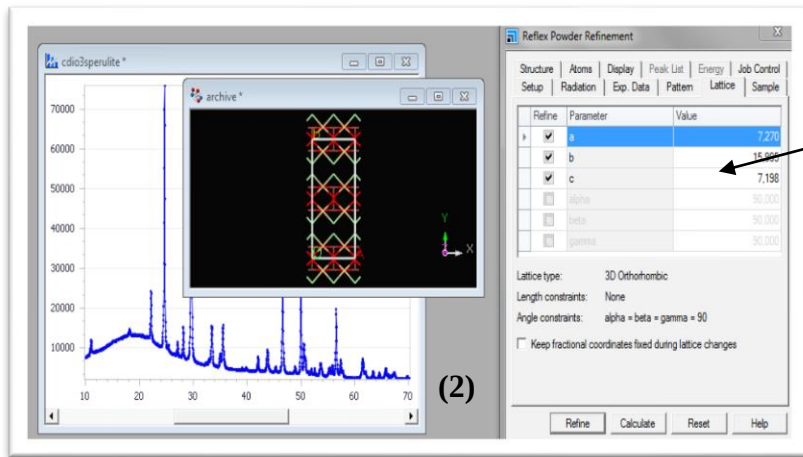
III-4-2 Material studio module Reflex

La deuxième méthode nous a permis non seulement d'indexer les différents pics (recherche de la maille) mais aussi de résoudre la structure donc les positions atomiques et la proposition du groupe spatial. Les étapes suivies sont décrites sous forme de captures d'écran.

-Etape (1): Introduction des données



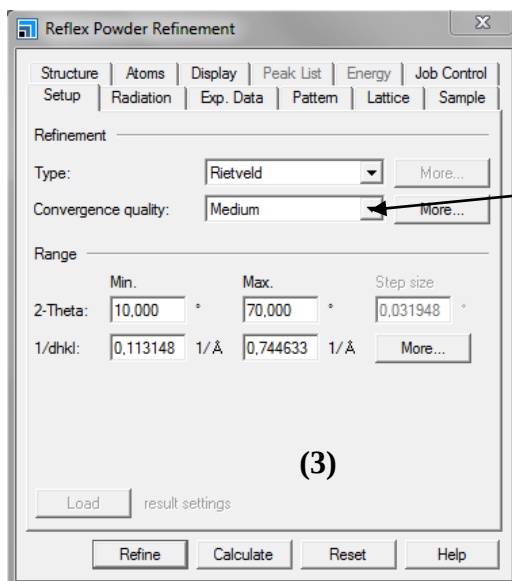
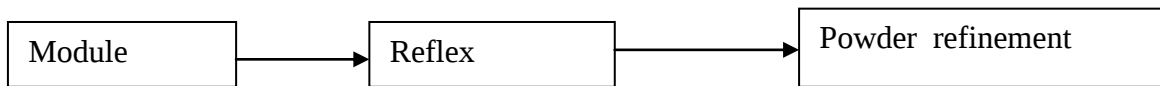
Importer le diffractogramme en (.raw)



Introduire .cif (la structure la plus proche dans notre cas cif CdIO₃Cl monocristal

Etape (2): Les conditions de traitement et les resultats.

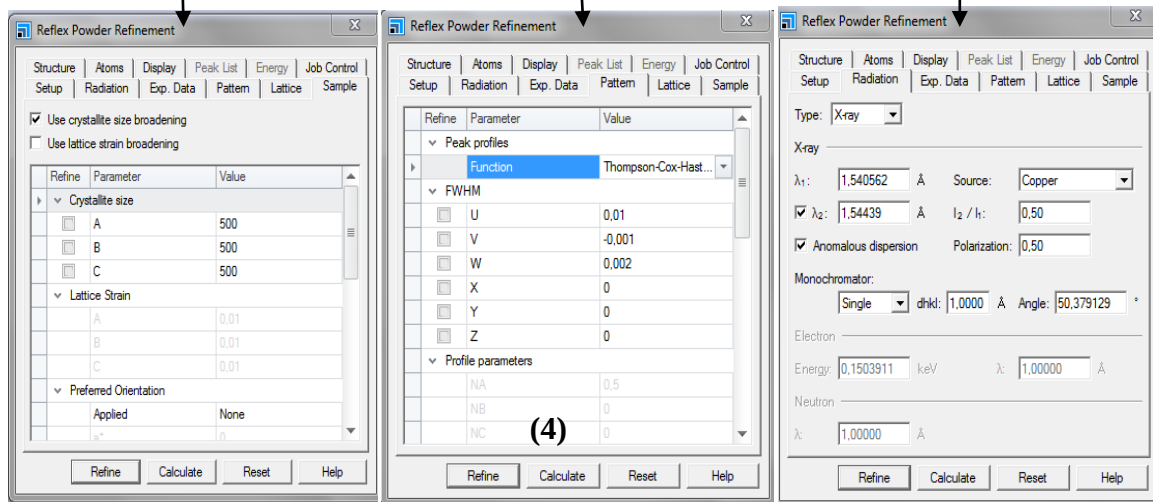
Les choisissons le module Reflex et on suit les instructions.



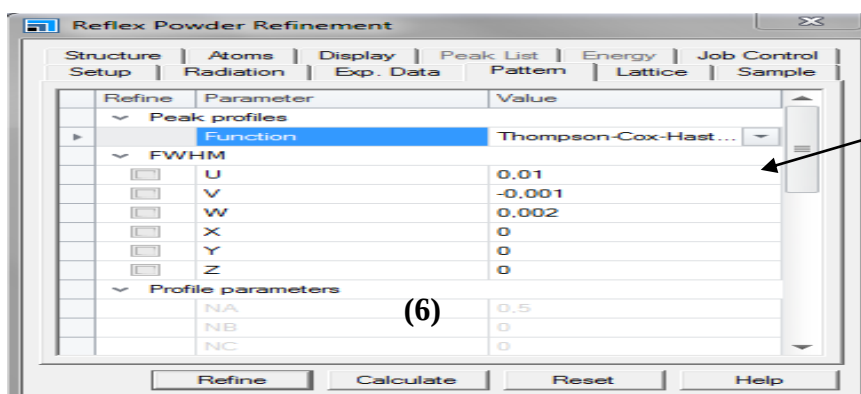
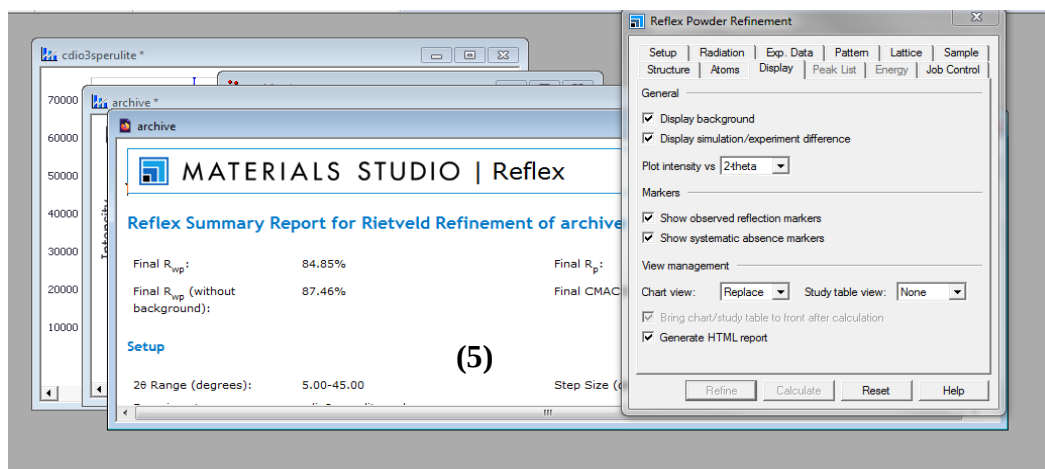
(3)On choisie le raffinement Rietveld, pour affiner la structures cristalline.

- À cette étape La flexibilité est fournie, (large gamme de paramètres de raffinement ,maille unitaire, les positions atomiques, profil de pic et asymétrie, taille des cristallites et élargissement de la déformation, orientation préférée, bruit de fond, décalage du point zéro, intensités,.....)

(4) Il faut introduire les conditions exactes d'analyse specrale du diffractogramme sur poudre (la longueur d'onde $\lambda = 1.54\text{\AA}$,la gamme $2\theta, \dots$)



Cliquer sur calculer. Une fenêtre apparaît avec le calcul d'erreur R_p et R_{wp} . Dans notre cas $R_p=81\%$ et $R_{wp}= 84\%$ en premiere itération.



Les données de la 1^{er} itération

Avant le traitement nous avons une valeur moyenne d'erreur $R_p=81.99\%$ (voire l'annexe). On voit très bien que les intensités simulées ne correspondent pas 100% les valeurs des intensités expérimentales donc on va essayer de minimiser le maximum de la valeur d'erreur R_p .

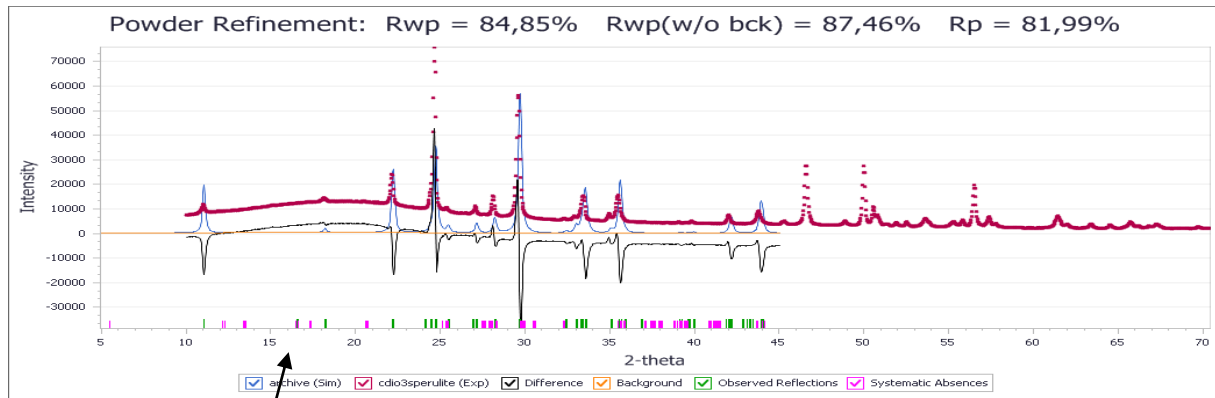
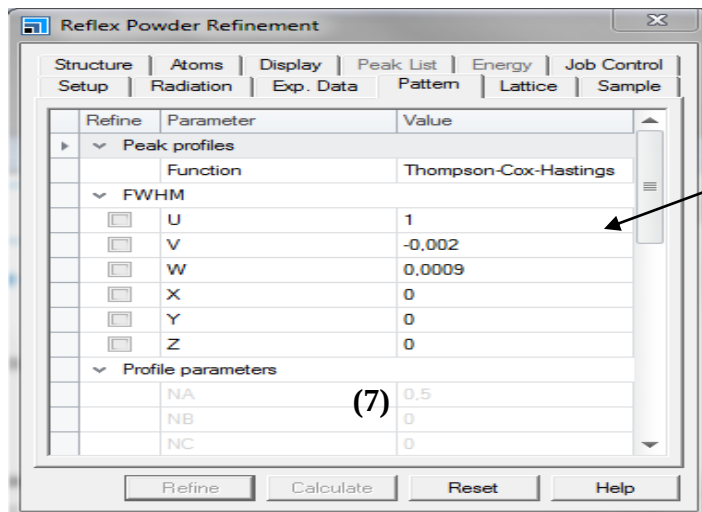


Figure (III-12): Résultat de la 1^{er} itération

Cette figure montre le spectre simulé en violet l'expérimental en bleu. il y a une différence en intensité



Les données de la 3^{eme} itération

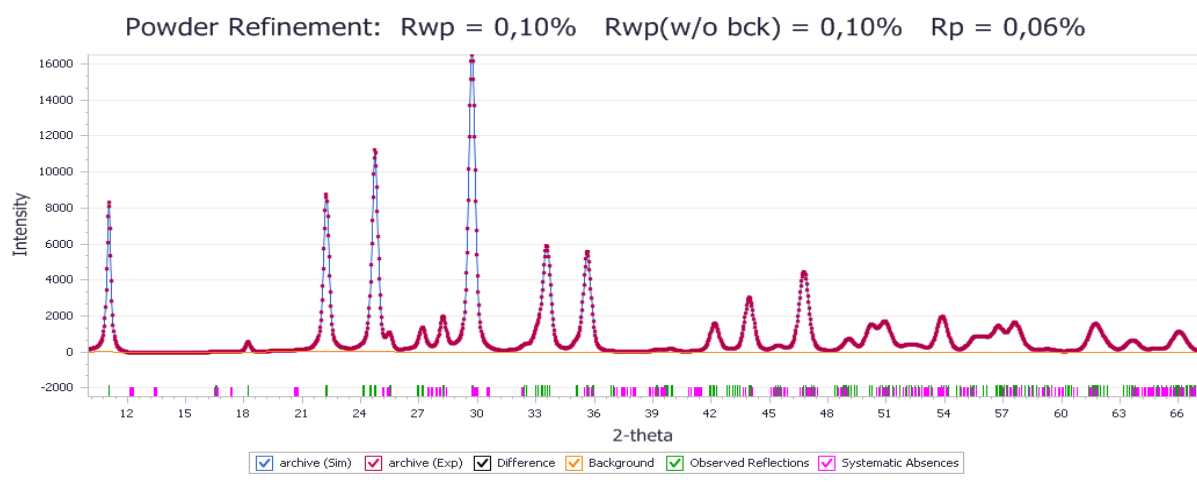


Figure (III-13): Résultat après 3^{ème} itération

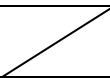
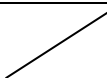
Après trois tentative de simulation la valeur de R_p est 0.06% (voir l'annexe). Les pics illustrés dans la figure (III-13) montrent la superposition eu position et intensité des deux diffractogramme simulé et experimental.

III-5 Conclusion :

La comparaison entre les quatre méthode d'affinement utiliser en highscore pour indexer les 42 pics de la structure $CdIO_3Cl$ montre que la meilleure méthode était Dicvol Tableau III-2 elle est la plus proche des résultats obtenus par monocristal par rapport aux treor, Mc Maille et Dicvol04 on peut dire que c'est le choix optimal pour ce composé.

Le modèle de la structure obtenu par Material studio (Reflex) est parfaitement superposable ($R_p=0.06\%$) avec l'expérimental.

Tableau III-2: Les résultats obtenus par les deux méthodes

	Les paramètres de maille		Les positions atomiques			
Monocrystal (expérience)	a(Å)	7.270		x	y	z
	b(Å)	15.995	Cd	0.2500	0.1023	0.2500
	c(Å)	7.198	Cl	0.5000	0.2083	0.1656
	α	°90	I	0.5000	0.0972	0.7241
	β	°90	O1	0.5000	-0.0136	0.7803
	γ	°90	O2	0.3068	0.0973	0.5651
Material studio (Module Reflex)	a(Å)	7.270	Cd	0.2500	0.1023	0.2500
	b(Å)	15.995				
	c(Å)	7.198	Cl	0.5000	0.2083	0.1656
	α	°90	I	0.5000	0.0972	0.7241
	β	°90	O1	0.5000	-0.0136	0.7803
	γ	°90	O2	0.3068	0.0973	0.5651
	R _{wp}	0.10%				
	R _p	0.06%				
Highscore		Treor	Dicvol		Dicvol04	McMaille
	a(Å)	7,2230302	16,03636		16.0413	7,2141
	b(Å)	7,2230302	7,29082		7.2939	7,2141
	c(Å)	16,05884	7,2141		7.22024	16.4785
	α	°90	°90		°90	°90
	β	°90	°90		°90	°90
	γ	°90	°90		°90	°120
Les valeurs d'erreur		0.45%	0.45%		0.45%	0.45%

- [1] Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N., Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer Series in Optical Sciences, Ed. A. E. Siegman 64 (1991).
- [2] Shklovskaya R.M., Arkhipov S.M., Kidyarov B.I., Poleva G.V., Kuzina V.A., Russ. J. Inorg. Chem. 26(3) (1981) 425-427.
- [3] Shklovskaya R. M., Arkhipov S. M., Kidyarov B. I., Tokareva A. G., Kuzina V. A., Russ. J. Inorg. Chem. 25(4) (1980) 618-620.
- [4] Tarasova G. N., Vinogradov E. E., Kudinov I. B., Russ. J. Inorg. Chem. 26(10) (1981) 1520-1523.
- [5] Shklovskaya R.M., Arkhipov S. M., Isaenko L.I., Kidyarov B.I., Kuzina V.A., Tokareva A.G., Kolobkova L.A., Russ. J. Inorg. Chem. 33(1) (1988) 122-123.
- [6] Bentría B., Benbental D., Bagieu B.M., Mosset A., Z. Anorg. Allg. Chem. 630(2004) 781-782.
- [7] Lanfredi A.M., Tiripicc A., Pellingh M., Acta Cryst. B28 (1972) 1822-1826.
- [8] Bean A.C., Xu Y.W., Danis J.A., Albercht-Schmitt T.E., Scott B.L., Runde W., Inorg.Chem.41(2002) 6775-6779.
- [9] Sharma R.P., Bala R., Sharma R., Ferretti V., Inorg. Chem. Acta 358(2005) 3457-3464.
- [10] Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Crystallogr. Rep.55 (2010) 24-27.
- [11] Zhao W.W., Pan S.L., Dong L.Y., Yang Z.H., Dong X.Y., Chen Z.H., Zhang M., Zhang F.F., J. Mol.Struct.1049 (2013) 288-292.
- [12] Bruce C. Tofield, Glen R. Crane and John G. Bergman J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1974,70, 1488-1495
- [13] Hebboul Z: Elaboration et caractérisation de nouveaux iodates bimétalliques pour l'optique non linéaire. Mémoire d'ingénieur, Centre universitaire de Laghouat Algérie (2001).
- [14] Yang B.P., Mao J. G., J. Solid State Chem. 219(2014)185-190.
- [15] Hebboul Z: Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. Thèse de doctorat , université de Laghouat Algérie (2016).
- [16] <http://eduterre.ens-lyon.fr/>
- [17] Alexander ,L.E.X ray Diffraction Methods in Polymer Science ,Robert E. Kreiger Publishing Company(1985).
- [18] Laugier J., Bochu B., LMGP-Programs for the interpretation of X-ray Experiments (POUDRIX), ENSP/Laboratoire des matériaux et du Génie Physique, Saint Martin d'Hères. France (2000).
- [19] PCPDF win version 2.02.May1999.JCPDS,ICDD, Copyright1999.

Conclusion générale

Conclusion générale

Un monocristal ou matériau monocristal est un matériau solide constitué d'un unique cristal, formé à partir d'un seul germe. A l'opposé, un polycristal ou matériau polycristallin, est constitué lui d'une multitude de petits cristaux de taille et d'orientation variées.

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale. La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est capitale pour tout ce qui concerne les problèmes de stéréochimie. Avant dans les années soixante la chiralité stéréoisomérisation, les relations structure-activité, et ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes. Le principe de cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à la résolution atomique. Donc tout repose sur la qualité du monocristal obtenu c'est à dire il devra être le plus parfait que possible (pas de macles, pas de dislocation, ...etc) en plus chercher la technique de cristallogenèse la plus adaptée au matériau étudié.

Dans ce mémoire nous avons décrit la structure de CdIO_3Cl en utilisant le logiciel VESTA après avoir présenté un rappel sur sa méthode de cristallogenèse.

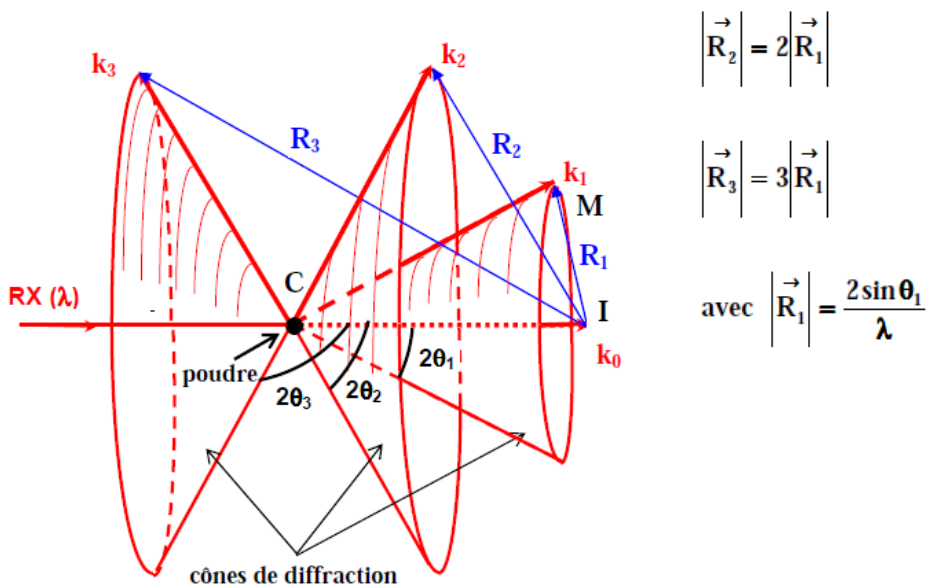
Nous avons présenté la résolution structurale sur poudre dite la méthode Reitveld pour étudier le CdIO_3Cl en utilisant le logiciel High score, quatre méthodes d'indexation de la maille ont été testées : TREOR, DICVOL, DICVOL04, et MC MAILLE. Nous avons utilisé pour la première fois Material Studio (Module Reflex) afin de tester les données cristallographiques (Cif), nous avons pu faire minimiser l'erreur R_p de 81% à 0,06% en trois itérations. Les résultats des deux méthodes sont en bonne corrélation les uns avec les autres. Le fait que les deux techniques résultent sont identiques démontre que DRX sur poudre peut être aussi précis que DRX sur monocristal afin de déterminer les différentes structures cristallines.

L'annexe

I-La méthode de Scherrer

I-1 principe de Scherrer

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence q compatible avec la relation de Bragg. Le lieu des rayons d'ordres successifs diffractés par la même famille de plans (hkl) est constitué par les cônes de révolution coaxiaux de demi-angles au sommet $2\theta_1, 2\theta_2 \dots 2\theta_p$, pour les ordres 1,2,...p respectivement. Le même type de jeu de surfaces coniques doit être considéré pour l'ensemble des familles de plans (hkl) possible



II-Présentation du Materials Studio

Materials Studio est un environnement de modélisation et de simulation conçu pour permettre de prédire et de comprendre les relations de la structure atomique et moléculaire d'un matériau avec ses propriétés et son comportement. Materials Studio comprend des méthodes quantiques, atomistiques, à échelle moyenne et statistiques qui permettent d'évaluer des matériaux à différentes tailles de particules et échelles de temps. Il comprend également des outils pour évaluer la structure cristalline et la croissance cristalline.

Les caractéristiques du visualiseur de matériaux comprennent:

Visualisation 3D de modèles avec une variété de styles d'affichage, d'étiquettes et d'outils de mesure; Esquisse et édition de modèles moléculaires, y compris organométalliques; Bâtiment en cristal ;Construction en polymère ;Construction de surfaces, de couches et de dalles de cristal ;Bâtiment nanostructure; Bâtiment de mésostructure; Outils de recherche et d'édition de symétrie pour les molécules et les systèmes périodiques ;Ajout d'avions Miller ;Construction de bibliothèques analogiques ;Graphiques, graphiques et tableaux de type feuille de calcul pour afficher des données numériques; Gestion des données à l'aide de projets Materials Studio ; Sortie imprimée de haute qualité; Outils pour gérer et surveiller les calculs exécutés sur des serveurs distants et Outils pour créer et exécuter des tâches de script personnalisées

De plus, il existe des produits distincts qui s'intègrent à Materials Studio pour créer une gamme complète d'outils de modélisation de matériaux

Adsorption Locator : Un outil qui vous permet de trouver des sites d'adsorption à faible énergie sur des substrats périodiques et non périodiques

Cellule amorphe : Construction de modèles et prédiction de propriétés pour les matériaux non cristallins, en particulier les polymères, les liquides organiques et leurs mélanges.

Mélanges : Propriétés de mélange, de liaison et de coordination entre les molécules, y compris les solutions de polymères, les mélanges de polymères et les alliages.

Cantera : Résolvez des équations de taux chimiques.

CASTEP : Code pseudopotentiel à ondes planes de premier principe pour la simulation basée sur la mécanique quantique des matériaux à l'état solide

CCDC : Outils pour interroger les instances locales et distantes de Cambridge Structural Database à partir de Materials Studio. Comprend un composant pour analyser les motifs de liaison hydrogène entre les fragments moléculaires dans un réseau cristallin.

COMPASS : Un puissant champ de force entièrement atomique prenant en charge les simulations de matériaux en phase condensée.

Conformers : Un outil qui vous permet de rechercher l'espace conformationnel des systèmes moléculaires afin de dériver un échantillonnage raisonnable des conformations de basse énergie.

DFTB + : Un outil de liaison serrée basé sur la fonction de densité (DFTB) qui vous permet d'étudier l'énergie, la structure et la dynamique d'un large éventail de systèmes. Les ensembles de paramètres atomiques sont utilisés pour représenter les contributions d'énergie électronique et répulsive au modèle.

DMol3 : Un package mécanique quantique de théorie fonctionnelle de la densité unique qui peut simuler des processus pour des structures non périodiques dans des environnements en phase gazeuse, solvant, surface et solide. DMol3 inclut également des calculs sur les structures périodiques.

Forcite : Une collection d'outils de mécanique moléculaire qui vous permet d'étudier un large éventail de systèmes, dans lesquels l'approximation clé est que la surface d'énergie potentielle sur laquelle les noyaux atomiques se déplacent est représentée par un champ de force classique.

Forcite Plus : Inclut toutes les fonctionnalités de Forcite et l'étend pour inclure la dynamique moléculaire et l'analyse.

Interface gaussienne : Un outil qui donne accès à la populaire application gaussienne qui utilise des méthodes de Hartree-Fock et de théorie fonctionnelle de la densité pour étudier les systèmes moléculaires, permettant la prédiction des propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques, et des spectres RMN et vibrationnels.

GULP : Un outil qui effectue une variété de tâches liées aux solides tridimensionnels, y compris l'ajustement du potentiel interatomique, la minimisation d'énergie et les calculs de phonons.

Kinetix : Un programme à usage général pour la simulation de processus chimiques et physiques se déroulant sur des surfaces cristallines en utilisant des méthodes cinétiques de Monte Carlo.

MesoDyn : Un programme de simulation à méso-échelle qui est une variante dynamique de la théorie fonctionnelle de la densité de champ moyen, fournissant une méthode à gros grains pour l'étude des fluides complexes, de leur cinétique et des structures d'équilibre à de grandes échelles de longueur et de temps.

Mésocite : Un programme de dynamique moléculaire à gros grains basé sur un champ de force pour simuler des systèmes sur des échelles de longueur et de temps nanométriques, permettant l'inclusion de détails chimiques dans la description du modèle.

Morphologie : Une collection d'outils qui prédisent la morphologie externe des matériaux cristallins à partir de la structure cristalline interne.

NMR CASTEP : Inclut toutes les fonctionnalités CASTEP et l'étend pour inclure le calcul des déplacements chimiques RMN à l'état solide et des gradients de champ électrique.

ONETEP : Un programme révolutionnaire basé sur la mécanique quantique conçu spécifiquement pour les calculs sur de grands systèmes qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité dans la formulation de la matrice de densité.

Polymorphe : Une collection d'outils qui vous permet de prédire les structures cristallines stables ou métastables potentielles d'un composé donné directement à partir de la structure moléculaire.

QMERA : Un outil qui vous permet d'effectuer des calculs combinés de champ de force en mécanique quantique et en mécanique moléculaire.

QSAR : Un ensemble complet d'outils pour créer des modèles de régression statistique entre les données expérimentales et les caractéristiques au niveau moléculaire.

QSAR Plus : Inclut toutes les fonctionnalités QSAR et l'étend pour inclure l'analyse de réseau neuronal et les descripteurs DMol3.

Reflex : Simulation et analyse du diagramme de diffraction des poudres, y compris l'indexation des poudres et le raffinement de Rietveld et Pawley.

Reflex Plus : Inclut toutes les fonctionnalités Reflex et l'étend pour inclure l'outil Powder Solve pour déterminer les structures cristallines à partir des données expérimentales de diffraction de poudre.

Reflex QPA : Inclut toutes les fonctionnalités Reflex et l'étend pour inclure l'outil d'analyse de phase quantitative de poudre pour déterminer les quantités relatives de différentes phases dans un mélange de phases.

Sorption : Un outil qui vous permet de simuler un sorbate absorbé dans un cadre de sorbant afin de calculer des propriétés telles que les isothermes d'adsorption, les sites de liaison et les énergies, la densité et les champs d'énergie, les distributions d'énergie, les chaleurs isostériques et les constantes de Henry.

Synthia : Un outil qui vous permet de faire des estimations rapides des propriétés des polymères à l'aide de méthodes empiriques et semi-empiriques.

VAMP : Un ensemble orbitale moléculaire semi-empirique capable de prédire les géométries, les chaleurs de formation et une foule d'autres propriétés moléculaires.

X-Cell : Un nouvel algorithme d'indexation qui utilise des absences systématiques pour faciliter la recherche de solutions d'indexation possibles en utilisant Reflex Powder Indexing.

III- Méthode de Rietveld

Une fois le modèle structural de départ est déterminé, on peut passer à l'ultime étape, qui est l'affinement des différents paramètres par la méthode Rietveld. C'est une technique d'affinement et non de recherche du modèle structural : la structure approximative du cristal est indispensable pour commencer l'affinement. C'est la méthode la plus performante pour

l'analyse des données de diffraction sur poudre quand la structure du composé est approximativement connue. Elle a permis une explosion de l'utilisation de la diffraction sur poudre.

L'affinement de Rietveld est d'une grande précision que ce soit pour les paramètres de la maille ou pour la position des atomes dans cette maille. Cette technique permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans un diagramme de poudre. On pourra ainsi affiner les paramètres de maille, le zéro ; les paramètres donnant les intensités des raies tels que la position des atomes dans la maille, les facteurs d'agitation thermique et d'orientation préférentielle ; les paramètres de profil de la fonction utilisée (paramètres de forme, de largeur), éventuellement l'asymétrie ; et enfin affiner les points du fond continu. L'affinement de tous ces paramètres se fera pour obtenir le meilleur accord entre diagramme calculé et expérimental par la méthode des moindres carrés.

IV-Les résultats de la deuxième méthode Reflex

IV-1 Le résultat de 1^{er} itération

Final R_{wp} :	84.85%	Final R_p :	81.99%
Final R_{wp} (without background):	87.46%	Final CMACS:	24.37%

IV-2 Le résultat de 3^{eme} itération

Final R_{wp} :	0.10%	Final R_p :	0.06%
Final R_{wp} (without background):	0.10%	Final CMACS:	0.00%

Résumé

Dans ce mémoire nous avons présenté une description structurale de chloroiodate de cadmium CdIO_3Cl en utilisant le logiciel VESTA. Deux programmes de résolution structurale sur poudre sont appliqués sur ce composé dite la méthode Reitveld la première en utilisant quatre modes d'indexations Treor, Dicvol, Dicvol4, et McMaille du logiciel High score, et la deuxième et pour la première fois en utilisant Material Studio (Module Reflex). Les résultats obtenus ont montré que le meilleur mode est le Dicvol, les 42 pics du diffractogramme sont indexé, et que le modèle de la structure obtenu par Material studio (Reflex) est parfaitement superposable ($R_p = 0.06\%$) avec celui l'expérimental. Les résultats des deux méthodes : DRX sur poudre et DRX sur monocristal sont en bonne corrélation les uns avec les autres et montrent que la DRX sur poudre peut être aussi précis que DRX sur monocristal.

Mots clés: la méthode Reitveld, Material studio (Reflex), DRX, logiciel VESTA, logiciel High score.

Summary

In this thesis we have presented a structural description of cadmium chloroiodate CdIO_3Cl using the VESTA software. Two structural programme of resolution are applied to this compound: the Reitveld method, using four indexing modes Treor, Dicvol, Dicvol4, and McMaille from the Highscore software and the second, for the first time, using Material Studio (Reflex Module). The results showed that the best mode was Dicvol the 42 peaks of the diffractogram are indexed and the model of the structure obtained by Material studio (Reflex) is perfectly supeposable ($R_p = 0.06\%$) with the experimental. A good correlation is obtained between The DRX on powder and on single crystal methods. And demonstrate that DRX on powder can be as accurate as DRX on single crystal.

Keywords: Reitveld method, Material studio (Reflex), DRX, VESTA software, High score software

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بالوصف البنوي (موقع الدرات في الشبكة، قياس المسافة و الزوايا بينهم) لكلوريد الكاديوم CdIO_3Cl باستخدام برنامج VESTA. يتم تطبيق اثنين من برامج الحل البنوي للمسحوق على هذا المركب ، والمعروفين باسم طريقة Reitveld ، الأول باستخدام أربعة طرق هي Treor ، Dicvol ، Dicvol4 و McMaille من البرنامج High score ، والثاني ولأول مرة باستخدام Material Studio (وحدة Reflex). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل طريقة هي Dicvol ، حيث تم تحديد موضع و شدة 42 قمة من الانعراج ، وأن نموذج

البنوي الذي حصلنا عليه بواسطة Material studio (Reflex) منطبق تمامًا ($R_p = 0.06 \%$) مع النموذج التجريبي .
نتائج الطريقتين حيود الأشعة السينية على المسحوق و حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة ترتبط جيدًا ببعضها البعض
وتظهر أن حيود الأشعة السينية على المسحوق يمكن أن تكون دقيقة مثل حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة.
الكلمات الدلالية : طريقة Reitveld ، Material Studio (وحدة Reflex) ، حيود الأشعة السينية ، برنامج VESTA
، برنامج High score.