



Study of $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ compounds by X ray diffraction, infrared spectroscopy and optical probe

L. Rghioui^{1,2*}, L. Benarafa², F. Guédira², S. Zaydoun², A. Lorriaux³, F. Wallart³

1- Equipe Physico-chimie de la matière condensée, Département de Chimie, Faculté des Science,
B.P 4010 Beni M'hamed, Meknès, Morocco.

2- Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Rabat, Morocco.

3- Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide, CNRS UMR 8012, USTL,
ENSCL, B.P. 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Received 28 Jul 2015, Revised 07 Sep 2015, Accepted 08 Sep 2015

*Corresponding author: rghiouilofti@gmail.com

Abstract

The monoclinic compounds with $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ formula were synthesized by solid state reaction. Their X- ray diffraction patterns were recorded. The infrared spectra have been reported and analyzed. The study of Eu^{3+} fluorescence is presented and the interpretation of the spectra was realized on the basis of Dieke and Grosswhite works.

Keywords: Phosphate, X ray diffraction, Monoclinical symetry, Infrared spectra, Optical probe

Etude par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et par sonde optique des composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$

Résumé

Les phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ de symétrie monoclinique ont été synthétisés par réaction à l'état solide. Leurs diagrammes de poudre ont été enregistrés. L'analyse des spectres infrarouge de ces composés, enregistrés par deux techniques d'échantillonnage, a été réalisée d'une manière approfondie. Les résultats de l'étude des spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans ces phosphates sont présentés. Leur interprétation a été effectuée sur la base des travaux de Dieke et Groswhite.

Mots clés: Phosphate, Diagramme de poudre, Symétrie monoclinique, Spectres infrarouge, Sonde optique

1. Introduction

Le présent travail traite de l'étude structurale des composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec ($0,05 \leq x \leq 0,95$) par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et par sonde optique. Il s'inscrit dans le cadre des travaux effectués au laboratoire sur les phosphates de formules générales $M_3Ln(PO_4)_2$ et $M_2M'Ln(PO_4)_2$ avec M, M' = alcalin et Ln= terre rare [1-9]. Certains de ces composés peuvent présenter des propriétés optiques intéressantes dues à la présence des ions de terre rare dans la maille cristalline [10].

L'étude par diffraction des rayons X et spectroscopie de vibration de la série des phosphates $K_2RbLn(PO_4)_2$ [4,7] a permis de mettre en évidence deux types de symétrie : une symétrie monoclinique de groupe d'espace $P2_1/m$ de type $K_3Nd(PO_4)_2$ pour Ln= La, ..., Dy et une symétrie rhomboédrique de type $K_3Lu(PO_4)_2$ et de groupe d'espace $P\bar{3}$ pour Ln= Ho, ..., Lu.

Au cours de l'étude du composé $K_2RbHo(PO_4)_2$ par spectroscopie infrarouge, deux techniques d'échantillonnage ont été utilisées: le pastillage dans KBr et l'émulsion dans le nujol. Les résultats obtenus ont permis de conclure que ce composé présente une transition de phase rhomboédrique ($P\bar{3}$) → monoclinique ($P2_1/m$) par effet de pression [4,7]. Ce résultat a été confirmé par d'autres techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman [4,7]. Cette transition est irréversible tant que la pastille du composé $K_2RbHo(PO_4)_2$ dans KBr est conservée, le rebroyage de cette dernière entraîne la transition dans le sens inverse et permet de revenir à la symétrie rhomboédrique dont le volume de la maille est plus grand [4-7].

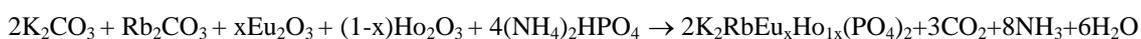
Dans ce travail, nous avons jugé intéressant de synthétiser les phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec $0,05 \leq x \leq 0,95$ pour examiner l'effet de la substitution de l'holmium par l'euporium dans le composé $K_2RbHo(PO_4)_2$ et voir si le phénomène de la transition de phase par effet de pression existe encore.

Le choix porte sur l'ion Eu^{3+} du fait qu'il constitue une bonne sonde structurale ponctuelle. En effet son niveau de base 7F_0 et son premier niveau excité 5D_0 ne sont pas dégénérés et le spectre de fluorescence est donc particulièrement simple. Le nombre de raies de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est égal au nombre de sites cristallographiques occupés par l'ion Eu^{3+} .

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse

La synthèse de la poudre cristalline des composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec $0,05 \leq x \leq 0,95$ a été réalisée par un traitement thermique entrecoupé de broyages d'un mélange stœchiométrique des carbonates de l'élément alcalin (K_2CO_3 , Rb_2CO_3), d'oxydes de terres rares (Eu_2O_3 , Ho_2O_3) et du phosphate diammonique $(NH_4)_2HPO_4$. La température de synthèse est de $1000^\circ C$. La réaction chimique peut s'écrire comme suit:



2.2. Appareillage

Les diagrammes de poudre des produits synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre type Siemens D5000 avec une anticathode du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'étalon utilisé est le silicium.

L'enregistrement des spectres infrarouge a été réalisé au moyen d'un spectromètre à transformé de fourrier de type Perkin Elmer modèle 1600, balayant la gamme spectrale $4400-450 \text{ cm}^{-1}$. Deux techniques d'échantillonnage ont été utilisées : le pastillage dans le bromure de potassium et l'émulsion du produit dans le nujol sur fenêtre en KBr. Les pastilles ont été réalisées à partir de 1mg de poudre cristalline broyée dans 100 mg de KBr.

Les spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman Dilor RT 30. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 154,5 \text{ nm}$.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Diagrammes de poudre

Le dépouillement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec $0,05 \leq x \leq 0,95$ nous a permis de conclure que ces derniers forment une famille isostructurale et possèdent une structure monoclinique isotype de celle de $K_3Nd(PO_4)_2$. Le groupe d'espace correspondant est $P2_1/m (C_{2h}^2)$ avec deux motifs par maille [11]. A titre d'exemple nous présentons sur la figure 1, le diagramme de poudre du phosphate $K_2RbEu_{0,05}Ho_{0,95}(PO_4)_2$.

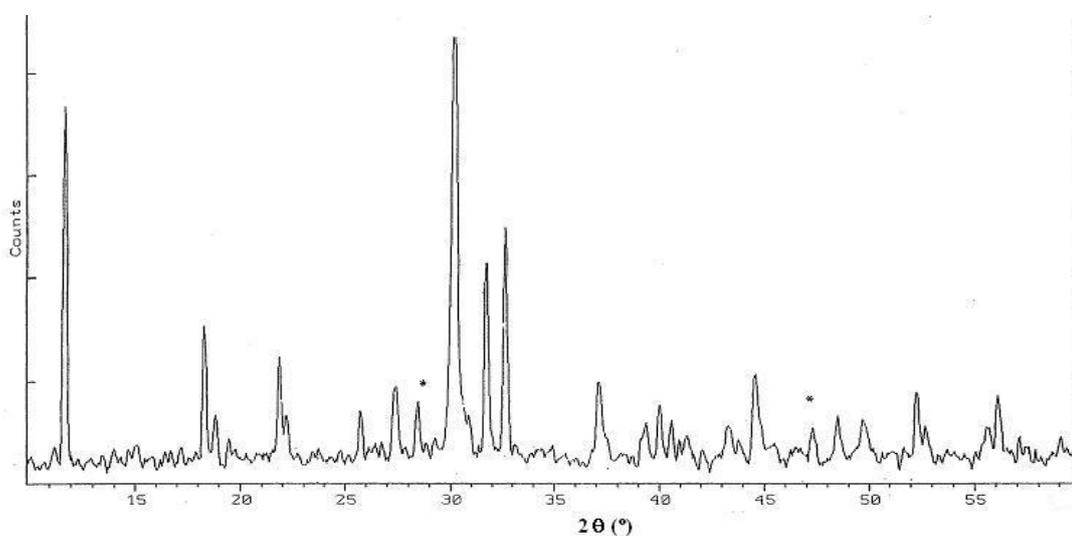


Figure 1: Diagramme de poudre du phosphate $K_2RbEu_{0,05}Ho_{0,95}(PO_4)_2$ (* Silicium).

Sur la base de cette indexation, nous avons calculé les paramètres cristallins des mailles de ces composés. Ce calcul a été réalisé à partir des diffractogrammes enregistrés en présence du silicium comme étalon interne et en utilisant un programme d'affinement employant la méthode des moindres carrées. Les valeurs des paramètres obtenues après affinement sont regroupées dans le tableau 1. Comme nous pouvons le constater, le volume croît avec l'augmentation de la proportion de l'euporium dans la maille cristalline. Ce résultat est tout à fait logique du fait que le rayon ionique de l'ion Eu^{3+} est supérieur à celui de Ho^{3+} [12].

Tableau 1 : Paramètres cristallins des phosphates $\text{K}_2\text{RbEu}_x\text{Ho}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$.

$\text{K}_2\text{RbEu}_x\text{Ho}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$	$a(\pm 0,004)\text{Å}$	$b(\pm 0,004)\text{Å}$	$c(\pm 0,004)\text{Å}$	$\beta(\pm 0,004)^\circ$	$a(\pm 0,004)\text{Å}^3$
x= 0,05	9,416	5,646	7,472	90,34	397,2
x= 0,1	9,438	5,650	7,506	90,15	400,2
x= 0,15	9,456	5,650	7,491	90,28	400,4
x= 0,2	9,510	5,654	7,462	90,02	401,6
x= 0,25	9,530	5,652	7,462	90,94	401,8
x= 0,3	9,478	5,647	7,508	90,11	401,9
x= 0,4	9,530	5,670	7,456	90,81	401,4
x= 0,55	9,543	5,668	7,481	90,66	404,6
x= 0,6	9,552	5,682	7,460	91,11	404,9
x= 0,7	9,569	5,646	7,503	91,07	405,3
x= 0,9	9,507	5,691	7,514	90,57	406,5
x= 0,95	9,606	5,652	7,519	91,11	408,1
x= 1	9,558[7]	5,652[7]	7,587[7]	91,42[7]	409,7[7]

3.2. Spectres d'absorption dans l'infrarouge

3.2.1. Dénombrement des modes normaux de vibrations internes des ions PO_4^{3-}

Dans la phase monoclinique de type $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, deux phosphores non homologues occupent deux sites cristallographiques 2e de symétrie C_s [11]. Le dénombrement des modes normaux des vibrations interne de chaque paire d'ion PO_4^{3-} dans le cristal a été réalisé à l'aide de la méthode de site [13]. Le diagramme de corrélation faisant intervenir le groupe moléculaire (G.M.), le groupe de site (G.S.) et le groupe facteur (G.F.) est présenté au tableau 2.

Tableau 2 : Dénombrement des vibrations internes des groupements PO_4^{3-} .

Modes normaux	G.M.= T_d	G.S.= C_s	G.F.= C_{2h}
ν_1	A_1	A'	$A_g + B_u$
ν_2	E	$A' + A''$	$A_g + B_u + B_g + A_u$
ν_3, ν_4	$(2)T_2$	$(2)(2A' + A'')$	$(2)(2A_g + 2B_u + B_g + A_u)$

Il y a 18 vibrations internes pour chaque type d'ion PO_4^{3-} . Comme la maille contient deux types de phosphore non homologues occupant deux sites de même symétrie, on aura 36 vibrations internes des ions PO_4^{3-} qui se répartissent comme suit :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PO}_4^{3-}) = 12 A_g + 6B_g + 6A_u + 12B_u$$

Les vibrations de type A_g et B_g sont actives en diffusion Raman alors que celles de type A_u et B_u sont actives en infrarouge.

3.2.2. Etude expérimentale des spectres infrarouge

Nous présentons respectivement sur les figures 2-a et 2-b les spectres infrarouge des composés $\text{K}_2\text{RbEu}_x\text{Ho}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$ (x= 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,55 ; 0,65 ; 0,75 et 0,85) enregistrés à partir du pastillage dans KBr et de

la suspension dans le nujol. Les valeurs des nombres d'onde des vibrations fondamentales sont rassemblées dans le tableau 3.

L'examen de ces spectres montre qu'ils présentent une même allure et qu'ils sont similaires à ceux obtenus pour les composés $M_3Ln(XO_4)_2$ et $M_2M'Ln(XO_4)_2$ ($M, M' =$ alcalins, $Ln =$ terre rare et $X = P, As, V$) de structure monoclinique type $K_3Nd(PO_4)_2$ [1, 4, 7, 8, 14]. Cela permet de conclure que les phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ sont isostructuraux et présentent une symétrie monoclinique. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu à partir de l'analyse des diagrammes de poudre.

Pour interpréter les spectres infrarouge, nous nous sommes basés sur les travaux réalisés au laboratoire pour des composés similaires [1, 4-9]. L'analyse des vibrations fondamentales se fera en considérant successivement la région des vibrations de valence et celle des vibrations de déformation.

Dans la région des vibrations de valence, nous attribuons les deux bandes situées vers 940 et 970 cm^{-1} au mode de vibration de valence symétrique ν_1 de type A_1 dans le groupe moléculaire T_d et B_u dans le groupe facteur C_{2h} . La vibration de valence antisymétrique de la liaison P-O d'origine ν_3 donne lieu sur le spectre à deux vibrations de type A_u (vers 985 et 1010 cm^{-1}) et trois vibrations de type B_u (vers $1070, 1080$ et 1110 cm^{-1}) (voir tableau 3).

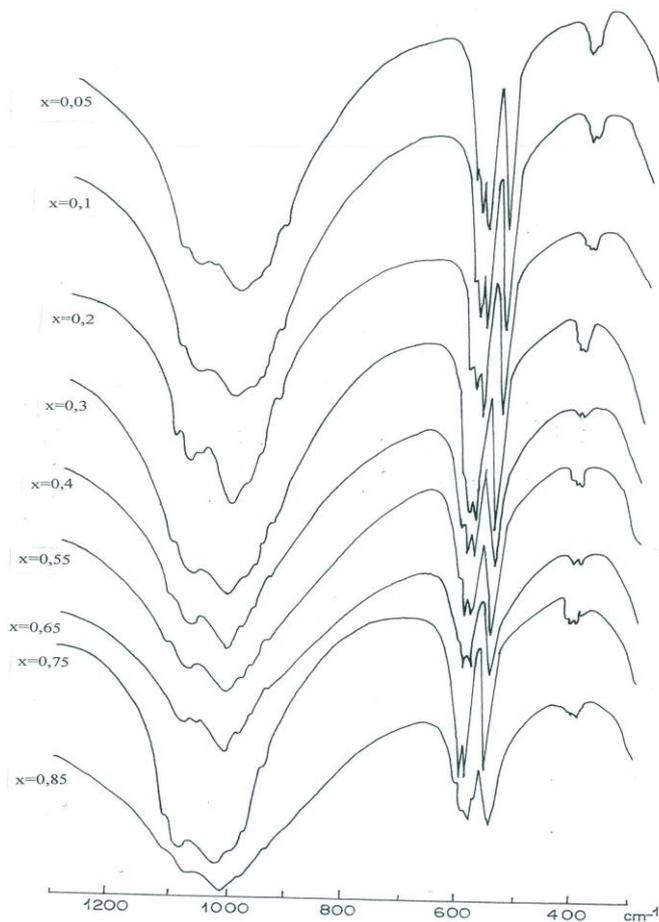


Figure 2-a : Spectres infrarouge des phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ enregistrés à partir du pastillage dans KBr.

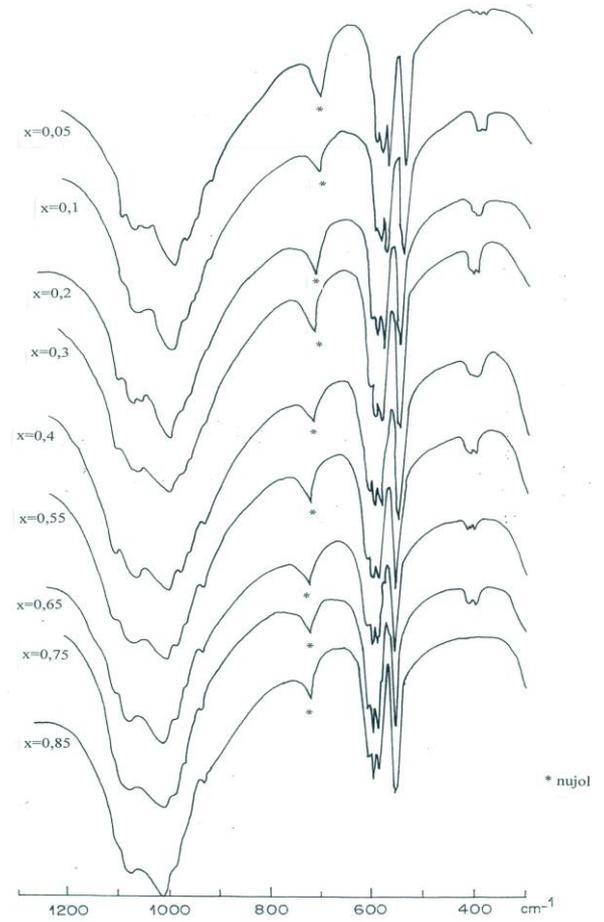


Figure 2-b : Spectres infrarouge des phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ enregistrés à partir de l'émulsion dans le nujol.

Entre 605 et 545 cm^{-1} , nous observons sur les spectres les bandes dues aux vibrations de déformation antisymétrique d'origine ν_4 de type T_2 dans le groupe T_d et A_u et B_u dans le groupe C_{2h} (tableau 3).

Le mode de déformation symétrique ν_2 de type E dans le groupe T_d donne lieu sous l'effet de corrélation à trois bandes observables sur les spectres. Celles situées vers 395 et 405 cm^{-1} sont de type A_u et celle relevée vers 415 cm^{-1} est de type B_u dans le groupe facteur (tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs des nombres d'onde des vibrations des composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$.

x=0,05	x=0,1	x=0,2	x=0,3	x=0,4	x=0,55	x=0,65	x=0,75	x=0,85	Attribution	
									G.M.	G.F.
1115	1110	1110	1110	1115	1110	1110	1105	1105	ν_3	B_u
1090	1090	1085	1085	-	1080	1080	1080	1080	ν_3	B_u
1065	1065	1065	1070	1070	1070	-	-	-	ν_3	B_u
1010	1015	1010	1015	1010	1010	1010	1010	1015	ν_3	A_u
985	985	985	985	985	985	985	985	985	ν_3	A_u
970	970	965	965	970	965	965	970	965	ν_1	B_u
940	940	935	935	940	935	940	940	935	ν_1	B_u
605	605	605	605	610	605	605	600	600	ν_4	B_u
595	595	595	595	595	595	595	590	595	ν_4	B_u
580	580	585	585	590	585	585	580	585	ν_4	A_u
555	555	-	-	-	-	-	-	-	ν_4	B_u
550	550	550	550	545	550	550	545	545	ν_4	A_u
415	-	415	415	415	-	415	-	-	ν_2	B_u
405	405	405	410	405	405	405	405	405	ν_2	A_u
395	395	395	400	395	395	395	395	395	ν_2	A_u

La comparaison des spectres infrarouge enregistrés à partir des deux techniques : le pastillage dans KBr et l'émulsion dans le nujol nous permet de conclure que la symétrie des phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec $0,05 \leq x \leq 0,95$ n'est pas sensible à la pression utilisée dans la préparation des pastilles. En plus et conformément aux résultats de l'étude par diffraction des rayons X, la substitution de l'holmium par l'euporium dans le composé $K_2RbHo(PO_4)_2$ permet d'obtenir la phase monoclinique à partir de la fraction $x=0,05$.

3.3. Fluorescence de l'euporium

3.3.1. Etude théorique

Le dénombrement des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} s'effectue à l'aide de la formule de Bethe qui donne le caractère χ_j pour chaque valeur de j et pour une rotation d'un angle α selon la relation suivante : $\chi_j = \sin[(2j+1)\alpha/2]/\sin(\alpha/2)$. Dans notre cas, l'ion Eu^{3+} occupe un site de symétrie C_s [11]. Il est donc possible de dénombrer les différentes représentations irréductibles caractérisant les niveaux électroniques. Les résultats de ce dénombrement sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Nombre et nature des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ actives prévues pour chaque valeur de j.

C_s	E	σ	Représentation réductible	Nombre de transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ actives
α	0	Π		
j=0	1	1	$\Gamma = A'$	1
j=1	3	-1	$\Gamma = A' + 2A''$	3
j=2	5	1	$\Gamma = 3A' + 2A''$	5
j=3	7	-1	$\Gamma = 3A' + 4A''$	7
j=4	9	1	$\Gamma = 5A' + 4A''$	9

Comme en symétrie C_s , x, y et R_z appartiennent à la même représentation irréductible A' et z, R_x et R_y à A'' , toutes les transitions sont permises à la fois par le moment dipolaire électrique et le moment dipolaire magnétique.

3.3.2. Analyse expérimentale

La figure 3 représente les spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les phosphates $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ avec $x = 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4$ et $0,6$ enregistrés à la température ambiante alors que le tableau 5 regroupe les valeurs des énergies des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. L'attribution des raies observées a été faite sur la base des travaux de Dieke et Groswhite [15, 16].

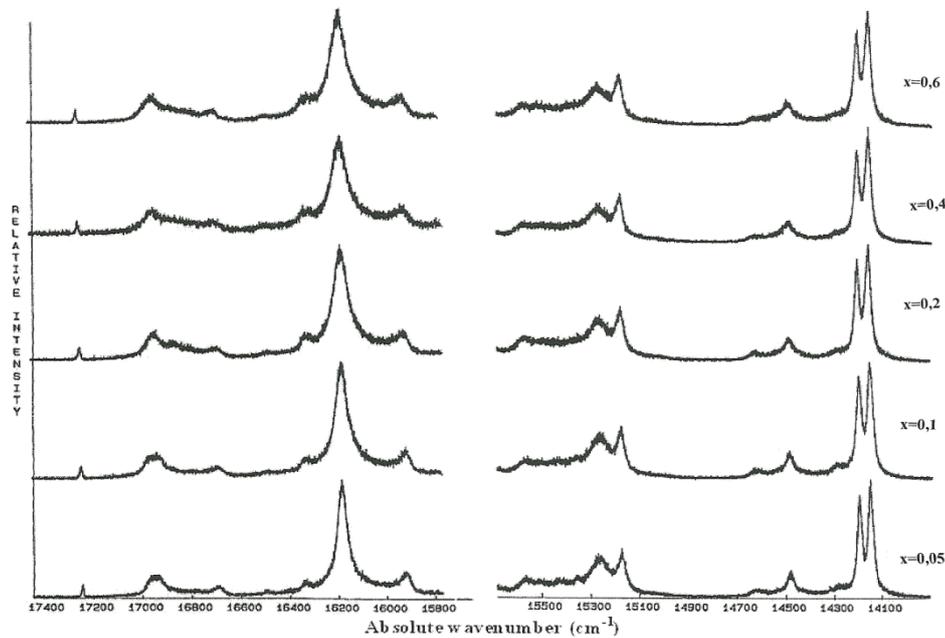


Figure 3 : Spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les phosphates $\text{K}_2\text{RbEu}_x\text{Ho}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$.

Les spectres sont composés d'une raie fine vers 17260 cm^{-1} pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, de trois raies entre 16962 et 16707 cm^{-1} pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, de cinq raies entre 16512 et 15940 cm^{-1} pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, de quatre à six raies entre 15582 et 15184 cm^{-1} pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ et de cinq raies entre 14637 et 14160 cm^{-1} pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (tableau 5). Le nombre des raies observées est en accord avec les prévisions théoriques concernant une symétrie C_s pour l'ion Eu^{3+} .

Tableau 5 : Valeurs des énergies des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ de l'ion Eu^{3+} dans les phosphates $\text{K}_2\text{RbEu}_x\text{Ho}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$.

x=0,05	x=0,1	x=0,2	x=0,4	x=0,6	Attribution
17257	17258	17260	17260	17260	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$
16962	16957	16960	16959	16959	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
16894	16891	16889	16893	16886	
16707	16707	16714	16715	16717	
16506	16500	16507	16512	16503	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
16357	16352	16355	16331	16329	
16203	16204	16205	16204	16204	
16033	-	16033	16034	16037	
15940	15940	15949	15953	15950	
15577	15572	15579	15582	15581	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
15515	15523	15517	-	15522	
15439	15444	15443	-	-	
15367	15368	15376	15368	15381	
15275	15273	15278	15279	15278	
15185	15184	15187	15186	15188	
14632	14633	14637	14635	14637	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
14495	14496	14499	14499	14501	
14297	14302	14304	14308	14304	
14205	14205	14210	14212	14211	
14160	14160	14166	14167	14167	

La présence d'une seule raie ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est en accord avec l'existence d'un seul site pour l'euporium. L'intensité des raies des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (dipolaire électrique) plus grande que celle des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (dipolaire

magnétique) confirme la non centrosymétrie du site de la terre rare. La position de la raie de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ s'intègre bien dans l'échelle néphélauxétique au voisinage de celles correspondant à des matériaux à base de phosphate, vanadate, arséniate et tellurate [9, 17- 22].

4. Conclusion

1. Les diagrammes de poudre présentent une même allure, ce qui indique que ces phosphates sont isostructuraux. La variation du volume de la maille cristalline en fonction du taux de l'euporium est en accord avec les valeurs des rayons ioniques de l'euporium et de l'holmium.
2. La ressemblance des spectres infrarouge enregistrés à partir du pastillage dans KBr et de l'émulsion dans le nujol, nous a permis de conclure que la symétrie de ces phosphates n'est pas sensible à l'effet de la pression utilisée dans la préparation des pastilles.
3. L'analyse de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les composés $K_2RbEu_xHo_{1-x}(PO_4)_2$ confirme que cet ion occupe un seul site de symétrie C_s non centrosymétrique. La position de la raie de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est comparable avec celles des travaux antérieurs.

Références

1. Benarafa L., Thèse de Doctorat d'état, Université Mohammed V, Rabat, Maroc (1985).
2. Romain F., Lorriaux-Rubbens A., Wallart F., Benarafa L., Knidiri M., *Phase Transition* 13 (1988) 33.
3. Benarafa L., Knidiri M., Lorriaux-Rubbens A., Wallart F., *Can. J. Spectrosc.* 35(5) (1989) 125.
4. Rghioui L., Benarafa L., Saidi Idrissi M., Lorriaux A., Wallart F., *Spectrochim. Acta Part A* 52(4) (1996) 419.
5. Nejjar R., Rghioui L., Benarafa L., Saidi Idrissi M., Knidiri M., *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 43(4) (1998) 107.
6. Nejjar R., Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc (1999).
7. Rghioui L., Thèse de Doctorat d'état, Université Mohammed V, Rabat, Maroc (2000).
8. Benarafa L., Rghioui L., Nejjar R., Knidiri M., Saidi Idrissi M., Lorriaux A., Wallart F., *Spectrochim. Acta Part A* 61(5) (2005) 419.
9. Benarafa L., Rghioui L., Zaydoun S., Saidi Idrissi M., Lorriaux A., Wallart F., *Phys. Chem. News* 46 (2009) 111.
10. Ferid M., Etude des propriétés cristallographiques et physiques (luminescence, RMN, conductivité ionique) de phosphates condensés de terres rares, Edition Publibook, Coll. Recherches (2006).
11. Hong H. Y. P., Chinn S. R., *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 421.
12. Channon R. D., *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751.
13. Halford R. S., *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 8.
14. Rghioui L., Benarafa L., El Jastimi J., El Hajji A., Lorriaux A., Wallart F., *J. Mater. Environ. Sci.* 3(1) (2012) 57.
15. Dieke G. H., Grosswhite H. M., *Appl. Opt.* 2 (1963).
16. Dieke G. H., *Interscience* (1968).
17. Parent C., Fava J., Salmon R., Vlasse M., Le Flem G., Hagenmuler P., Antic Fidancev E., Lemaître-Blaise M., Caro P., *Nouv. J. Chim.* 3(8/9) (1979) 523.
18. Parent C., Bochu P., Daoudi A., Le Flem G., *J. Solid State Chem.* 43 (1982) 190.
19. Fahmi D., Thèse de Doctorat, Paris VI, France (1986).
20. Niyama E., Brito H. F., *Spectrochim. Acta Part A* 61 (2005) 2643.
21. Kumar A., Rai D. K., Rai S. B., *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) 2115.
22. Dou X., Zhao W., Song E., Zhou G., Yi C., Zhou M., *Spectrochim. Acta Part A* 78 (2011) 821.

(2015); <http://www.jmaterenvirosci.com>