

**T10\_01AA : Uranium " alpha "**

Les spectres de diffraction de l'uranium < alpha > s'indexent dans une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 0,2854 \text{ nm} \quad b = 0,5869 \text{ nm} \quad c = 0,4955 \text{ nm}$$

**PARTIE A : Structure de l'Uranium " alpha "**
**A1 - : Nombre d'atomes d'Uranium dans la maille**

$$V(\text{maille}) = 8,3010^{-2} \text{ nm}^3 \quad \text{Masse volumique : } \rho(U) = 19,049 \cdot 10^{-21} \text{ g / nm}^3$$

$$\text{Masse d'un atome : } m(U) = \frac{A(U)}{N}$$

Nombre d'atomes dans la maille :

$$N(\text{maille}) = \frac{M(\text{maille})}{m(U)} = \frac{\rho V(\text{maille})}{A(U)} \mathbb{N}$$

$$\frac{\rho(U)V(\text{maille})}{A(U)} \mathbb{N} \approx 3,999$$

$$N(\text{maille}) = 4$$

Il y a 4 atomes d'Uranium dans la maille.

**Encadré E10 – 01A Rappel de cours , CHAP. 3.3 :**

4 mailles multiples de Bravais sont compatibles avec un réseau orthorhombique :

maille primitive : ( P ) ;

maille à faces centrées : ( F ) ;

maille corps centré : ( I ) ;

maille face C ou A ou B centrée : C,(A,B)

**A2 - : Recherche des extinctions systématiques :**

Elles sont de deux types ,

maille primitive ( P ) : **tous** des entiers premiers entre eux ?

mailles à faces centrées ( F ) : **tous** des entiers de même parité ?

maille corps centré ( I ) : **tous** des entiers dont la somme  $h+k+l$  est paire ?

maille face C centrée ( C ) : **tous** des entiers dont la somme  $h+k$  est paire ?

Conclusion : la maille est orthorhombique, la face C centrée, Chap. 9.4

**Encadré E10 – 01B Rappel de cours, :**

Seuls les axes binaires directs ou inverses, Chap. 3.3, sont compatibles avec un réseau orthorhombique :

Conditions d'**existence** des réflexions, Chap. 13.5 :

Miroir de normale a : les réflexions  $0\ k\ l$  existent si  $k = 2n$ , ( glissement b ), si  $l = 2n$ , ( glissement c )

Miroir de normale b : les réflexions  $h\ 0\ l$  existent si  $h = 2n$ , ( glissement a ), si  $l = 2n$ , ( glissement c )

Miroir de normale c : les réflexions  $h\ k\ 0$  existent si  $h = 2n$ , ( glissement a ), si  $k = 2n$ , ( glissement b )

Axe binaire hélicoïdal parallèle à a : les réflexions  $h\ 0\ 0$  existent si  $h = 2n$

Axe binaire hélicoïdal parallèle à b : les réflexions  $0\ k\ 0$  existent si  $k = 2n$

Axe binaire hélicoïdal parallèle à c : les réflexions  $0\ 0\ l$  existent si  $l = 2n$

Classement des réflexions observées, Tableau T10\_01A\_txt, selon leur type :

$021; 022; 023; 041; (042); 025$  type  $0\ k\ l$  avec  $k = 2n$  nécessairement,  $l$  et pair et impair c'est un miroir simple de normale  $\vec{a}$

$002; 200; 204; 202$  type  $h\ 0\ l$  avec  $h = 2n$  nécessairement,  $l = 2n$ , c'est un miroir de normale  $\vec{b}$  avec glissement  $\vec{c}$

$110; 130; 150; 240$  type  $h\ k\ 0$  avec  $h+k = 2n$  nécessairement, c'est un miroir simple de normale  $\vec{c}$ .

$2\ 0\ 0$  type  $h\ 0\ 0$  avec  $h = 2n$  nécessairement, c'est un axe binaire parallèle à  $\vec{a}$

$020; (040)$  type  $0\ k\ 0$  avec  $k = 2n$  nécessairement, c'est un axe binaire parallèle à  $\vec{b}$

$002; (004);$  type  $0\ 0\ l$  avec  $l = 2n$ , c'est un axe binaire hélicoïdal parallèle à  $\vec{c}$

**Conclusion :**

Forme condensée :  $C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$  (écriture dans l'ordre a, b, c voir Chap. 9.7 )

Groupe d'espace : *Cmcm*

### A3 - : Coordonnées des positions équivalentes dans le motif :

On applique le minimum d'opérations de symétrie pour générer, successivement à partir d'une position générale  $x, y, z$ , toutes les positions équivalentes dans le motif.

Ces opérations de symétrie sont appliquées autant de fois qu'il est nécessaire pour revenir à la position  $x, y, z$  de départ.

Matrices rapportées à la base de réseau orthorhombique :

Coordonnées ( en bleu ) des positions équivalentes dans le motif,

**miroir simple**  $\{0,0,0|m_x\}$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

**miroir de normale parallèle à l'axe y et à glissement  $c/2$**

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ 1/2+z \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ -y \\ 1/2+z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z+1/2+1/2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

**miroir de normale parallèle à l'axe z et décalé d'un vecteur  $(0, 0, 1/2)$  :**

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ 1/2-z \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ 1/2-z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -1/2+z+1/2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

**L'action du centre de symétrie donne 4 autres positions équivalentes ( en bleu ) :**

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ -y \\ 1/2+z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ 1/2-z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ 1/2-z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ 1/2+z \end{pmatrix}$$

Ajouter les translations de BRAVAIS  $(0,0,0, 1/2,1/2,0)$

**En résumé** : La maille multiple contient 2 motifs de 2 atomes (voir partie A)

**Position particulière**  $0, y, 1/4$  : ( sur un ou plusieurs éléments de symétrie )

elle est obtenue en donnant à x la valeur 0 et à z la valeur  $1/4$ . L'action du centre de symétrie donne la position :  $0, -y, 3/4$ . On peut vérifier qu'il n'y en a pas d'autre.

**PARTIE B - : Facteur de structure. Facteur d'échelle. Paramètre de position.****B1 - : Facteur de structure  $F(hkl)$  associé à la maille multiple orthorhombique :**

Position des atomes d'Uranium :

$$(0, y, 1/4 ; 0, -y, 3/4) + (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0)$$

Les 2 positions occupées par un atome d' Uranium constitue le motif ;  $y$  est le **paramètre de position** .

Ensuite la translation de Bravais  $1/2, 1/2, 0$  donne un second motif situé dans la maille.

L'origine de la maille étant prise sur un centre de symétrie de la structure, le facteur de structure est réel :

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad B(hkl) = 0$$

Ecrivons que la translation déphase, du facteur de phase  $\exp 2i\pi(h/2 + k/2)$ , la réponse du motif, sur lequel elle s'applique :

$$F(hkl) = a(U) \{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} \{ \exp 2i\pi(ky + l/4) + \exp -2i\pi(ky + l/4) \}$$

$$F(0,0,0) = 4a(U)$$

où  $a(U)$  est l'amplitude de diffusion des atomes d'Uranium pour le rayonnement utilisé.

$$F(hkl) = a(U) \{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} \{2 \cos 2\pi(ky + l/4)\}$$

Si  $h+k = 2n+1$   $F(hkl) = 0$ , les 2 motifs répondent en opposition de phase.

Si  $h+k = 2n$   $F(hkl) = 4a(U) \cos 2\pi(ky + l/4)$  : les 2 motifs répondent en phase

$$l = 4n \quad F(hkl) = 4a(U) \cos(2\pi ky)$$

$$l = 4n + 1 \quad F(hkl) = -4a(U) \sin(2\pi ky)$$

$$l = 4n + 2 \quad F(hkl) = 4a(U) \cos(2\pi ky)$$

$$l = 4n + 3 \quad F(hkl) = -4a(U) \sin(2\pi ky)$$

**Encadré E10 – 03C Rappel de cours :**

$$\exp i\varphi + \exp -i\varphi = 2 \cos \varphi \quad ; \quad \exp i\varphi - \exp -i\varphi = 2i \sin \varphi$$

**B2 - : Détermination du paramètre d'échelle :** T10\_01A\_txt

Valeurs particulières: ( h 0 l )

soit : 0 0 2 ; 2 0 0 ; 0 0 4 ; 2 0 2

$$|F(h0l)| = 4a(U) \text{ est}$$

**indépendant de la valeur de y**

$$K = \frac{I(h0l)}{m(h0l)LP(\theta)} \frac{1}{|F(h0l)|^2}$$

**Remarque :**

Pour simplifier on suppose que le coefficient d'absorption est constant sur le domaine exploré

**B3 - : Détermination de la coordonnée y :**

T10\_01A\_txt

On observe sur le diagramme de diffraction que

la réflexion (0 2 1) est la plus intense.

A cette valeur maximale correspond la valeur maximale du module du facteur de structure :

$$|F(021)| = 4a(U) \sin(4\pi y) \quad 4\pi y \in [0, \pi]$$

**Encadré E10 - 03A : Rappel de cours**

L'intensité d'une réflexion h k l de poudre, Chap.15. 4, s'écrit sous la forme simplifiée :

$$I(hkl) = CN I_0 LP(\theta) m(hkl) CA(hkl) \frac{|F(hkl)|^2}{V_m^2} V$$

$V_m, V$  : sont respectivement le volume de la maille et le volume irradié

 $CN$  : constante numérique, $I_0$  : intensité incidente ;

on pose  $K = CN I_0 \frac{V}{V_m^2}$  coefficient de normalisation

$LP(\theta)$  : coefficient de " Lorentz Polarisation " dépend de l'angle de Bragg

 $m(hkl)$  : multiplicité de la réflexion h k l $CA(hkl)$  : coefficient d'absorption $|F(hkl)|$  : module du facteur de structure

$$I(hkl) = K LP(\theta) m(hkl) CA(hkl) |F(hkl)|^2$$

Le maximum de  $|F(021)|$  est obtenu lorsque  $4\pi y = \frac{\pi}{2}$  soit  $y = \frac{1}{8}$

Pour décrire une structure moyennement compliquée, il faut, parfois, mesurer plusieurs centaines de raies diffractées et il faut en extraire avec précision le module du facteur de structure au carré  $|F(hkl)|$  et son écart-type  $\sigma(hkl)$

$$|F(hkl)|^2 = \frac{I(hkl)}{K m(hkl)LP(\theta) CA(hkl)} \frac{1}{1}$$

Dans le cas de l'Uranium « < alpha >, il faut déterminer la valeur du seul paramètre de position **y**

## PARTIE C : Empilement ...ABAB... déformé

### C1 - : Extinction des réflexions 00l

La distance entre plans atomiques parallèles aux plans réticulaires ( 00l ) et donc perpendiculaires à l'axe C, est égale à c/2 **Fig T10\_01B\_Cor**

La distance entre plans atomiques superposables est égale à c.

Lorsque la différence de marche entre plans réticulaires est égale à  $n\lambda$ , elle est égale à  $n\lambda/2$  entre plans atomiques contigus.

#### Réflexion 0 0 1 : éteinte !

La différence de marche entre plans réticulaires est égale à :  $\lambda$ , à  $\lambda/2$  entre plans atomiques, soit une différence de phase entre plans atomiques :  $\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \pi$

#### Réflexion 0 0 2 : allumée !

La différence de marche entre plans réticulaires est égale à  $2\lambda$ , à  $\lambda$  entre plans atomiques, soit une différence de phase entre plans atomiques :  $\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi$

#### Réflexion 0 0 3 : éteinte !

La différence de marche entre plans réticulaires est égale à :  $3\lambda$ , à  $3\lambda/2$  entre plans atomiques, soit une différence de phase entre plans atomiques :  $\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 3\pi$

#### Etc .....

Conclusion : si n est pair, les ondes émises par les plans atomiques sont en phase et la "diffraction" du rayonnement incident se produit.

#### Projection cotée sur les plans ( a,b ) et ( b,c ) : **Fig. T10\_01B\_Cor**

Les atomes d'Uranium se répartissent dans des couches parallèles aux plans ( A,B, ) perpendiculaires à l'axe C de la maille.

Les couches sont distantes de c/2 soit **0,2477** nm

- l'atome situé en  $0, y, 1/4$  se trouve dans un plan atomique 00l ayant la cote +c/4 par rapport à la cote du plan origine.
- l'atome situé en  $0, -y, -1/4$  se trouve dans un plan atomique 00l ayant la cote -c/4 par rapport à la cote du plan origine.

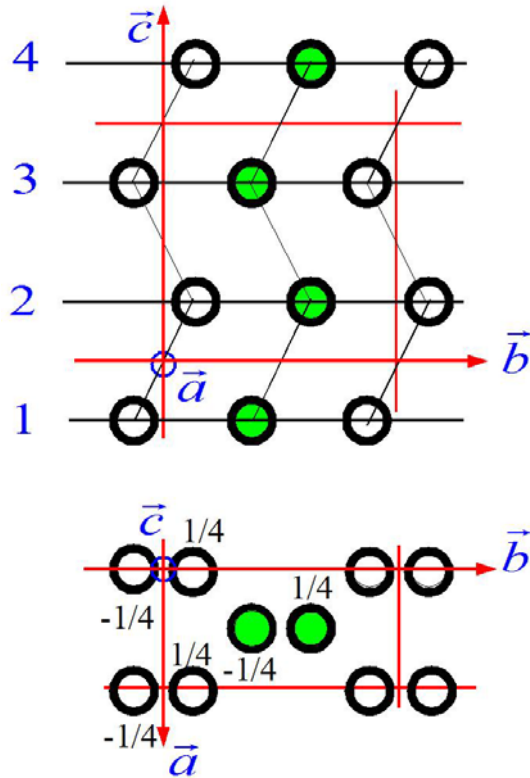


Figure **T10\_01B\_Cor** : Projection cotée d'une maille élémentaire :

**En haut :** sur le plan  $(c,b)$  de la maille

**En bas :** sur le plan  $(b,a)$  de la maille

Les cercles colorés en vert représentent des atomes situés dans un plan  $(c,b)$  de cote  $a/2$ .

La distance entre les plans atomiques notés 1, 2, 3, 4 est égale à  $c/2$

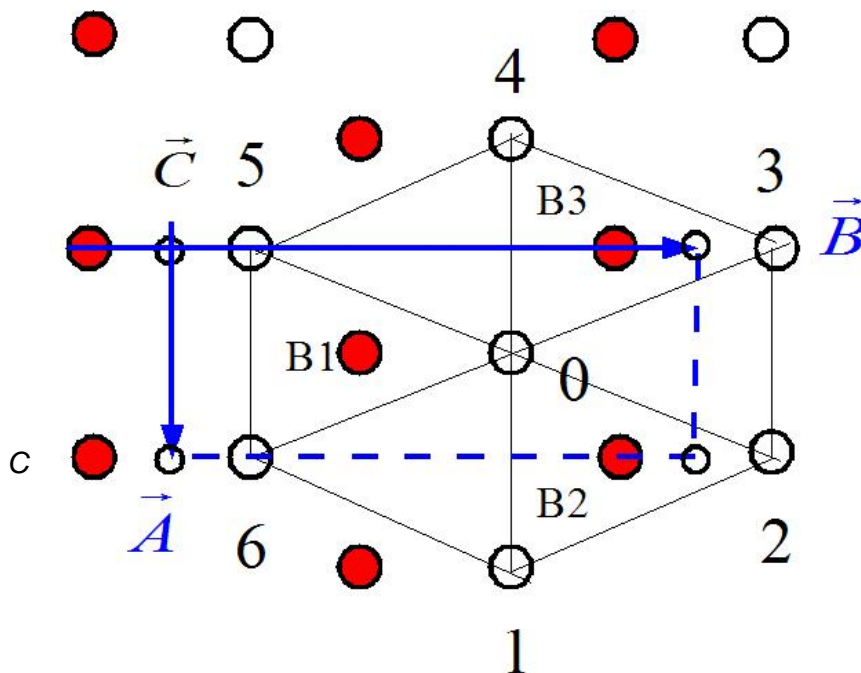


Figure **T10\_01C\_Cor**. Empilement ... ABAB... déformé

Projection dans le plan  $(A,B)$  de la maille orthorhombique

Les cercles colorés en rouge représentent les atomes situés à la cote  $-1/4$

**C2** - : Les réflexions  $00l$  sont éteintes lorsque  $l$  est impair.

- Les atomes d'uranium sont disposés suivant des plans atomiques
- parallèles aux plans réticulaires  $(00l)$ , espacés de  $c/2$

**C3** - : On se propose de vérifier maintenant que la structure de l'Uranium "alpha" peut être considérée comme une structure hexagonale compacte ... **A B A B** .... déformée.

Fig. **T10\_01C\_Cor** :

La valeur précise de  $y$  :  $y = 0,1025$  est déterminée sur un ensemble de raies de diffraction mesurées avec une précision satisfaisante.

**Couche A** : Les coordonnées des atomes sont rapportées à l'origine de la maille,

Dans le plan atomique de cote  $\frac{1}{4}$  : 6 atomes "A", au sommet d'un hexagone, entourent un atome "A0" quelconque

$$\begin{aligned}
 A0: & \quad 1/2, y+1/2, 1/4 & A1: & \quad 3/2, y, 1/4 & A2: & \quad 1, y+1, 1/4 \\
 A3: & \quad 0, y+1, 1/4 & A4: & \quad -1/2, y+1/2, 1/4 & A5: & \quad 0, y, 1/4 \\
 A6: & \quad 1, y, 1/4
 \end{aligned}$$

La distance, respectivement, entre les atomes 1 et 4 et l'atome "origine", noté  $A0$ , est égale à :  $a = 0,2854 \text{ nm}$

La distance entre les atomes 2, 3, 5, 6 et l'atome "origine" est égale à :

$$D = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \quad D = 0,326_3 \text{ nm}$$

L'hexagone de sommets numérotés de 1 à 6, Fig. **T10\_01C\_Cor**, n'est donc pas régulier.

**Couche B** : Dans ce plan atomique de cote  $-\frac{1}{4}$ , les 3 atomes "B" sont proches voisins ; ils ont pour coordonnées, rapportées à l'origine de la maille, Fig. **T10\_01C\_Cor** :

**B1** se trouve dans le creux situé sur l'iso-barycentre des atomes "A0, A5, A6" :

**B2** se trouve dans le creux situé sur l'iso-barycentre des atomes "A0, A1, A2" :

**B2** :  $B1 + 1/2, 1/2, 0$

**B3** se trouve dans le creux situé sur l'iso-barycentre des atomes "A0, A3, A4" :



$$B3 : B2 + -1, 0, 0$$

Distance D par rapport à l'atome " origine" , A0 :

$$A0, B1 : D_{1/0} = \left\| \overrightarrow{0, -2y, -1/2} \right\| \quad D_{1/0} = 0,276 \text{ nm}$$

$$A0, B2 : D_{2/0} = \left\| \overrightarrow{1/2, -2y, +1/2} \right\| \quad D_{2/0} = 0,334 \text{ nm}$$

$$A0, B3 : D_{3/0} = \left\| \overrightarrow{-1/2, -2y+1/2, -1/2} \right\| \quad D_{3/0} = 0,334 \text{ nm}$$

La distance entre les atomes proches voisins de la couche A et B situés de part et d'autre de l'origine est égale à :  $\left\| \overrightarrow{0, 2y, 1/2} \right\|$ , soit :

$$D_{1,2} = D_{2,3} = \sqrt{4y^2b^2 + \frac{1}{4}c^2}$$

$$D_{1,2} = D_{2,3} = 0,276 \text{ nm}$$

La distance entre atomes proches voisins appartenant à 2 couches contigües est plus petite que le paramètre de maille a égal à : **0,2854 nm**

Dans cette déformation , les 6 triangles équilatéraux formant un hexagone régulier, sont remplacés par des triangles isocèles ,Fig. **T10\_01C\_Cor** .