

T10 – 02AA: CARBURE DE THORIUM ThC_2

Les spectres de diffraction du bicarbure de Thorium ThC_2 s'indexent dans une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 0,653 \text{ nm} \quad b = 0,424 \text{ nm} \quad c = 0,656 \text{ nm} \quad \alpha = 90^\circ \quad \beta = 104^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

PARTIE A : DIFFRACTION DES RAYONS X
A1 - : Contenu de la maille :

Il faut calculer le nombre de groupements ThC_2 contenus dans la maille monoclinique :

$$V(\text{maille}) = abc \sin \beta \quad ; \quad M(ThC_2) = (A(Th) + 2A(C)) / N$$

$$\text{Nombre de groupements } ThC_2 : N(ThC_2) : \frac{\rho V(\text{maille})}{M(ThC_2)} = 3,99$$

$$N(ThC_2) = 4$$

Il y a 4 atomes de Thorium et 8 atomes de Carbone par maille, 2 et 4 respectivement par motif.

N°	hkl	$D(hkl)$	$ F(hkl) $	**	N°	hkl	$D(hkl)$	$ F(hkl) $
1	1 1 0	3,524	93	**	8	1 1 2	2,181	107
2	-1 1 1	3,275	276	**	9	0 2 0	2,120	235
3	0 0 2	3,183	297	**	10	2 0 2	2,015	285
4	2 0 0	3,168	285	**	11	0 2 1	2,011	178
5	1 1 1	2,921	311	**	12	-1 1 3	1,936	271
6	-2 0 2	2,579	327	**	13	-3 1 1	1,930	283
7	-1 1 2	2,538	80	**	14	3 1 0	1,890	96

Tableau Tab10_02A :

Liste des réflexions hkl relevées sur un diagramme de poudre et du module du facteur de structure $|F(hkl)|$ correspondant.

Raies $h0l$ suivantes :

0 0 4 ; -2 0 4 ; 4 0 0 ; -4 0 2 ; -4 0 4 ; -2 0 6 ; -6 0 2 ; 0 0 6

Fiche 84 – 1345 ICSD

Rappel : Le module du facteur de structure est proportionnel à la racine carrée de l'intensité intégrée.

A2 - : Examen de la liste des réflexions h k l :

Les mailles de Bravais compatibles avec le réseau monoclinique sont :

- maille primitive (P)
- maille face C centrée (C):

On observe que les **indices h k l** des réflexions listées, **Tab10_02A**, sont des **tous** des entiers dont la somme **h+k est paire**.

Conclusion :

la maille est monoclinique, avec la face C centrée, **Chap. 9.4**

Il y a 2 nœuds par maille, reliés par une translation de composantes $(1/2, 1/2, 0)$

Conditions d'**existence** des réflexions, **Chap. 13.5**, sur un miroir de normale b :

Elles portent sur les réflexions h 0 l qui existent si :

$$h = 2n \text{ (parité nécessaire : maille " C " : } h+k = 2n \text{)}$$

$$l = 2n \text{ (glissement c) :}$$

Les réflexions h 0 l observées : **0 0 2 ; 2 0 0 ; - 2 0 2 ; 2 0 2** justifient un miroir de normale parallèle à l'axe b de la maille et à glissement parallèle à l'axe c : **Chap . 13 .7**, dans le plan (a,b)

A3 - : Groupes d'espace monocliniques

Les groupes d'espace monocliniques qui satisfaisant la condition d'existence " la somme **h+k est paire** " sont au nombre de 5.

Ce sont , Tableau 9.5 , chapitre 5 ,Cours de Cristallographie:

$$C2 \quad Cm \quad Cc \quad C2/m \quad C2/c$$

Les groupes d'espace (monocliniques) limitant les réflexions possibles, contiennent des opérations de symétrie avec glissement . Ce sont les groupes :

$$Cc \quad C2/c$$

Coordonnées des positions équivalentes situées dans le motif :

On applique un 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 de départ, **Tableau T10_02B**

On calcule les positions équivalentes dans le motif :

Pour la maille , "ajouter " les translations de BRAVAIS $(0, 0, 0, \quad 1/2, 1/2, 0)$

$$\text{Groupe } C2: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ -z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Coordonnées des 2 positions équivalentes du motif : x, y, z ; $-x, y, -z$

$$\text{Groupe } C_m: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Coordonnées des 2 positions équivalentes dans le motif : x, y, z ; $x, -y, z$

$$\text{Groupe } C_c: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ 1/2+z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Coordonnées des 2 positions équivalentes dans le motif : x, y, z ; $x, -y, 1/2+z$

$$\text{Groupe } C2/m: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Coordonnées des 4 positions équivalentes dans le motif :

x, y, z ; $x, -y, z$; $-x, -y, -z$; x, y, z ; $-x, y, -z$

(origine de la maille prise sur un centre)

$$\text{Groupe } C2/c: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ 1/2-z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Coordonnées des 4 positions équivalentes dans le motif :

x, y, z ; $-x, -y, -z$; $-x, y, 1/2-z$; $x, -y, 1/2+z$

(origine de la maille prise sur un centre)

A4 - : Choix du groupe d'espace :

D'emblée on peut éliminer les groupes $C2$ C_m C_c qui génèrent 2 positions équivalentes seulement, alors qu'il y a 4 atomes de Carbone dans un motif

A4 - 1: à ce stade, il reste les groupes $C2/m$ et $C2/c$

Les réflexions d'indices $h \ 0 \ l$ étant observées seulement avec l pair, elles révèlent des opérations de symétrie binaire avec glissement :

A4 - 2: C'est donc le groupe $C2/c$

A4 - 3: liste des positions particulières :

Les atomes de Thorium, étant 2 dans le motif, ne peuvent occuper que les positions équivalentes particulières (4a),(4b)(4e) :

	Positions équivalentes particulières Groupe $C2/c$ $h + k = 2n$	
(4 e)	$0, y, 1/4$	$0; -y; 3/4$
(4 d)	$1/4; 1/4; 1/2$	$3/4; 1/4; 0$
(4 c)	$1/4; 1/4; 0$	$3/4; 1/4; 1/2$
(4 b)	$0; 1/2; 0$	$0; 1/2; 1/2$
(4 a)	$0; 0; 0$	$0; 0; 1/2$

Ces coordonnées sont indiquées, pour chaque groupe, dans les Tables Internationales de Cristallographie.

On examine une à une les positions (4a),(4b)(4e) pour y chercher quelles sont les positions particulières que les 2 atomes de Thorium occupent.

Positions (4a) :

- Hypothèse : les 2 atomes de Thorium occupent les points $0; 0; 0$ et $0; 0; 1/2$
- Facteur de structure $F(hkl)_a = 2a(Th) \left(1 + \exp 2i\pi \frac{l}{2} \right)$
- Module : $|F(hkl)|_a = |2a(Th) \cos 2\pi \frac{l}{4}|$ **Il est nul si l est impair**
- Conclusion : les réflexions observées conduisant au **rejet** : $-1 \ 1 \ 1$; $1 \ 1 \ 1$; $0 \ 2 \ 1$; $-1 \ 1 \ 3$;

Ces résultats conduisent au rejet de l'hypothèse de départ, à savoir : l'indice l des réflexions observées doit être pair .

Positions (4b) :

- Les positions (4b) se déduisent des positions (4a) par la translation : $0;1/2;0$
- Facteur de structure : $F(hkl)_B = (1 + \exp 2i\pi \frac{k}{2})F(hkl)_A$
- Module : $|F(hkl)|_B = |F(hkl)|_A 2 \cos 2\pi \frac{k}{4}$. **Il est nul si k est impair**
- Conclusion : Les réflexions observées conduisant au rejet : -1 1 1 ; 1 1 1 ; 0 2 1 ; -1 1 3 ;

Positions (4c) :

- Hypothèse : les 2 Thorium occupent les points : $1/4,1/4,0$; $3/4,1/4,1/2$
- $F(hkl)_C = 2a(Th) \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2} \right)$
- Module : $|F(hkl)|_C = 2a(Th) \cos 2\pi \frac{h+l}{4}$. **Il est nul si h + l est impair**
- Conclusion : Les réflexions observées conduisant au rejet : 1 1 0 ; - 1 1 1 ; 0 2 1 ; 1 1 3 ;

Positions (4d) :

- Hypothèse : les 2 Thorium occupent les points : $1/4,1/4,1/2$; $3/4,1/4,0$
- $F(hkl)_D = 2a(Th) \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2} \right)$
- Module : $|F(hkl)|_D = 2a(Th) \cos 2\pi \frac{h+l}{4}$. **Il est nul si h + l est impair**
- Conclusion : Les réflexions observées conduisant au rejet : 1 1 0 ; - 1 1 1 ; 0 2 1 ; 1 1 3 ;

Positions (4e) :

- Hypothèse : les 2 atomes de Thorium occupent les points $0, y, 1/4$; $0, -y, 3/4$, L'origine est prise sur le centre de symétrie :
- $F(hkl)_E = 2a(Th) \cos 2\pi \left(ky + \frac{l}{4} \right)$
- Module : $|F(hkl)|_E = 2a(Th) \left| \cos 2\pi \left(ky + \frac{l}{4} \right) \right|$.
Il est nul si k = 0 et si l est impair
- Conclusion : les résultats expérimentaux valident l' hypothèse

En définitive, la réflexion h 0 l est présente seulement si h et l sont pairs

PARTIE B : FACTEUR DE STRUCTURE.

Les 8 atomes de Carbone occupent dans la **maille** les 8 positions :

$$x, y, z ; -x, -y, -z ; x, -y, 1/2+z ; -x, y, 1/2-z + (0,0,0, 1/2,1/2,0)$$

Les 4 atomes de Thorium occupent dans la maille les 4 positions :

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

(donner à x et à z les valeurs 0 et ¼)

Remarque :

- Illes 8 atomes de carbone occupent les positions générales (**8f**), les 4 atomes de Thorium, les positions particulières (**4e**) du groupe d'espace **C 2/c**

B1 - : Facteur de structure F(hkl) rapporté à la maille monoclinique

Calcul du facteur de structure sous la forme exponentielle :

$$F(hkl) = \{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} [a(Th)\{\exp 2i\pi(ky_T + l/4) + \exp 2i\pi(-ky_T - l/4)\} \\ + a(C) \left\{ \begin{array}{l} \exp 2i\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \exp 2i\pi(-hx_C - ky_C - lz_C) + \\ \exp 2i\pi(hx_C - ky_C + l[1/2 + z_C]) + \exp 2i\pi(-hx_C + ky_C + l[1/2 - z_C]) \end{array} \right\}]$$

$a(Th)$ et $a(C)$ sont les amplitudes de diffusion du Thorium et du Carbone pour le rayonnement utilisé.

$$F(0,0,0) = 4a(Th) + 8a(C)$$

$$\text{Si } h+k = 2n+1 \quad \{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} = 0 \quad F(hkl) = 0$$

$$\text{Si } h+k = 2n \quad \{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} = 2$$

$$F(hkl) = 2a(Th) \{ \exp 2i\pi(ky_T + l/4) + \exp 2i\pi(-ky_T - l/4) \} \\ + 2a(C) \left\{ \begin{array}{l} \exp 2i\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \exp 2i\pi(-hx_C - ky_C - lz_C) + \\ \exp 2i\pi(hx_C - ky_C + l[1/2 + z_C]) + \exp 2i\pi(-hx_C + ky_C + l[1/2 - z_C]) \end{array} \right\}$$

Sachant que : $\exp i\varphi + \exp -i\varphi = 2 \cos \varphi$, il vient :

$$F(hkl) = 4a(Th) \{ \cos 2\pi(ky_T + l/4) \} \\ + 4a(C) \{ \cos 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \cos 2\pi(hx_C - ky_C + l[1/2 + z_C]) \}$$

A l'aide de la relation $\cos p + \cos q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2}$, on peut transformer cette somme en produit :

$$\cos 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \cos 2\pi(hx_C - ky_C + l[1/2 + z_C]) = 2 \cos 2\pi(hx_C + lz_C + l/4) \cos 2\pi(ky_C - l/4)$$

Finalement :

$$F(hkl) = 4a(Th) \cos 2\pi(ky_T + l/4) + 8a(C) \cos 2\pi(hx_C + lz_C + l/4) \cos 2\pi(ky_C - l/4)$$

$$F(0,0,0) = 4a(Th) + 8a(C)$$

Encadré E02 – 02A Utilisation des fonctions trigonométriques :

$$A(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} a_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

N est le nombre d'atomes contenus dans la maille, a_j est l'amplitude de diffusion de l'atome j

On pourrait démontrer que : $\{1 + \exp 2i\pi(h/2 + k/2)\} = 2 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4}$

$$A(hkl) = 4 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \left[a(Th) \cos 2\pi(ky_T + lz) + 4a(C) \{ \cos 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \cos 2\pi(hx_C - ky_C + l(1/2 - z_C)) \} \right]$$

Si $h+k = 2n+1$ $\cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} = 0$

Si $h+k = 2n$ $\cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} = 1$

$$A(hkl) = 4a(Th) \cos 2\pi(ky_T + lz) + 4a(C) \{ \cos 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C) + \cos 2\pi(hx_C - ky_C + l(1/2 - z_C)) \}$$

PARTIE C : APPLICATIONS**C1 - : Détermination du signe de la partie réelle du facteur de structure et des coordonnées réduites des atomes de Thorium**

Réflexion (110) : $A(110) = 4f(Th) \cos(2\pi y_{Th}) + 8f(C) \cos(2\pi x_C) \cos(2\pi y_C)$

Avec : $f(Th) = 80$ électrons et $f(C) = 4,5$ électrons , la contribution du carbone peut être négligée, et donc :

$$A(110) = 4f(Th) \cos(2\pi y_T)$$

$$|F(110)| = 93$$

si $A(110) = +93$ on trouve que $\cos 2\pi y_T = 0,291$; $y_T = 0,20_3$

si $A(110) = -93$ on trouve alors que $\cos 2\pi y_T = -0,291$; $y_T = 0,29_7$

Réflexion (310) : $A(310) = 4f(Th) \cos(2\pi y_T) + 8f(C) \cos(2\pi(3x_C)) \cos(2\pi y_C)$

Avec : $f(Th) = 70$ électrons et $f(C) = 2,8$ électrons , la contribution du carbone peut être négligée dans une première approximation , et donc :

$$A(310) = 4f(Th) \cos(2\pi y_T)$$

$$|F(310)| = 96$$

si $A(310) = +96$ on trouve que $\cos 4\pi y_T = 0,343$ $y_T = 0,195$

$A(310) = -96$ on trouve alors que $\cos 4\pi y_T = -0,343$ $y_T = 0,305$

Conclusion :

- o La valeur de y_T retenue est $y_T = 0,20$.

L'autre valeur 0,30 est équivalente, comme on peut le vérifier en faisant une translation de l'origine de 0,50.

- o Signe de la partie réelle : $A(1\ 1\ 0) = +93$; $A(3\ 1\ 0) = +96$

B2 - : Détermination du signe de la partie réelle du facteur de structure et des coordonnées réduites des atomes de Carbone :

Réflexion (2 0 0) : $A(200) = 4f(Th) + 8f(C)\cos(4\pi x_C)$

$$|F(200)| = 285$$

si $A(200) = +285$ on trouve que $\cos 4\pi x_C > 1$ ce qui est impossible, donc

$A(200) = -285$ on trouve alors que $\cos 4\pi x_C = -0,875$

$$4\pi x_C = \cos^{-1}(-0,875)$$

$$4\pi x_C = 151,0^\circ \quad x_C = 0,21$$

$$4\pi x_C = 209,0^\circ \quad x_C = 0,29$$

Réflexion (0 0 2) : $A(002) = -4f(Th) + 8f(C)\cos(4\pi z_C)$

$$|F(002)| = 297$$

si $A(002) = +297$ on trouve que $\cos 4\pi z_C > 1$ ce qui est impossible, donc

$A(002) = -297$ on trouve alors que $\cos 4\pi z_C = -0,518$

$$4\pi z_C = \cos^{-1}(0,518)$$

$$4\pi z_C = 58,8^\circ \quad z_C = 0,08_{17}$$

$$4\pi z_C = 301,2^\circ \quad z_C = 0,42_{83}$$

Réflexion (0 2 0) : $F(020) = 4f(Th)\cos(4\pi y_T) + 8f(C)\cos(4\pi y_C)$

Avec : $f(Th) = 72$ électrons et $f(C) = 3$ électrons

Pour déterminer la coordonnée y_C , il faut prendre en compte la contribution du carbone :

$$A(020) = 4f(Th)\cos(4\pi y_T) + 8f(C)\cos(4\pi y_C)$$

$$|F(020)| = 235$$

si $A(020) = +235$ on trouve que $\cos 4\pi y_C > 1$ ce qui ne convient pas, donc

$A(020) = -235$ on trouve alors que $\cos 4\pi y_C = -0,0804$; $y_C = 0,132$

$$4\pi y_C = \cos^{-1}(-0,0804)$$

$$4\pi y_C = 94,61^\circ \quad y_C = 0,131$$

$$4\pi y_C = 265,39^\circ \quad y_C = 0,369$$

C3 - : Conclusion :

Coordonnées des positions des atomes de :

- Thorium $y_T = 0,20$
- Carbone $x_C = 0,29$; $y_C = 0,132$; $z_C = 0,08$.

Signe de la partie réelle :

- $A(2\ 0\ 0) = +285$; $A(0\ 2\ 0) = -235$; $A(0\ 0\ 2) = -297$

Test des valeurs obtenues:

- Valeur calculée $A(111) = -299,2$ valeur observée : $A(111) = -311$
- etc