

## THEME 7: Enoncés des exercices

Création : décembre 2004 / janvier 2005

Dernière modification :

### OBJECTIFS :

Diffraction des rayons X

Structures pseudo- cubiques

Déformation de mailles

### *INTRODUCTION : Structures PSEUDO – CUBIQUES*

#### LISTE des EXERCICES :

T 7\_01 : Transformation d'une maille CUBIQUE en une maille QUADRATIQUE

T 7\_02 : Transformation d'une maille CUBIQUE en une maille ORTHORHOMBIQUE

T 7\_03 : Transformation d'une maille CUBIQUE en une maille RHOMBOEDRIQUE

T 7\_04 : Déformation au cours d'une TRANSITION de PHASE

T 7\_05: Diagramme de diffraction de l'oxyde d' URANIUM  $UO_2$  cubique

T 7\_06 : Oxydes d' URANIUM pseudo - cubique  $UO_{2+x}$

T 7\_07 : Oxyde de Nickel  $NiO$

T 7\_08 : Oxyphosphate de Fer  $Fe_2PO_5$  après traitement thermique

T 7\_09 : Structure " basse température " du FLUOSILICATE de MAGNESIUM

## **INTRODUCTION : Structures PSEUDO - CUBIQUES**

Un diagramme Debye – Scherrer ( D.S. ) est d'autant plus simple que le degré de symétrie est élevé : celui-ci donne en effet le nombre de nœuds réciproques équivalents et donc les distances réticulaires égales qui contribuent à une seule et unique raie D.S.

Quand le degré de symétrie est abaissé par un changement de réseau, la raie " unique " est résolue en plusieurs composantes ( levée de dégénérescence de  $1/D_{hkl}$  ). Le nombre des composantes dépend de la forme  $\{h k l\}$  initiale et du type de déformation.

Le diagramme de diffraction garde, du moins aux petits angles, une allure générale identifiable qui facilite une indexation progressive. Le dépouillement se fait souvent en introduisant un paramètre d' écart à la symétrie qui permet des traitements linéarisés .

**Le passage à un système cristallin de plus basse symétrie s'accompagne de la disparition des opérations de symétrie de degré le plus élevé et sans l'apparition de nouvelles.**

### **PROGRAMME INDX :**

**INDX** "calcule" la position des réflexions d'un diagramme de poudre connaissant le système cristallin , les paramètres de maille, la longueur d'onde et éventuellement le groupe d'espace ( sinon indiquer un groupe primitif symorphique )

### **PROGRAMME CELREF :**

**CELREF** "ajuste" les paramètres cristallins au moyen d' un affinement par moindres carrés, connaissant le diagramme de poudres obtenu par diffraction des rayons X ou des neutrons.

Pour réaliser l'affinement, il faut connaître le groupe d'espace, une valeur approchée des paramètres et les angles de Bragg des réflexions.

**EXERCICE T 7\_01 : TRANSFORMATION de la maille CUBIQUE en une maille QUADRATIQUE**

La direction de l'axe **quaternaire** conservé est notée "C", les deux autres axes sont équivalents. La déformation est caractérisée par un seul paramètre  $\varepsilon$ . Le paramètre de maille suivant l'unique axe quaternaire conservé s'écrit :  $C = A(1 + \varepsilon)$

les 2 autres paramètres  $A$  et  $B$  conservant leur valeur d'origine  $A = B = a$

**1 - :** Donner l'expression linéarisée de  $1/D^2$  en la développant au premier ordre autour de la valeur qu'elle prend pour  $A = B = C = a$ .

**2 - :** Déterminer les composantes qui donneront les raies " uniques"  $h\ 0\ 0$ ,  $h\ h\ 0$ ,  $h\ h\ h$ ,  $h\ h\ l$ ,  $h\ k\ l$

**3 - :** Exprimer la déformation  $\varepsilon$  en fonction de l'écart angulaire  $\Delta 2\theta$  entre composantes d'un doublet.

**EXERCICE T 7\_02 : TRANSFORMATION de la MAILLE CUBIQUE en une maille ORTHORHOMBIQUE.**

La direction des axes **binaires** suivant  $a$ ,  $b$  et  $c$  est conservée. La déformation est caractérisée par les 3 paramètres  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  :

$$A = a(1 + \varepsilon_1) \quad B = a(1 + \varepsilon_2) \quad C = c(1 + \varepsilon_3)$$

**1 - :** Etablir l'expression linéarisée de  $1/D^2$  en la développant au premier ordre autour de la valeur qu'elle prend pour  $A = B = C = a$ .

**2 - :** Déterminer la condition sur  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  pour une déformation à volume constant

**3 - :** Déterminer les composantes qui donneront les raies " uniques"  $h\ 0\ 0$ ,  $h\ h\ 0$ ,  $h\ h\ h$ .

**EXERCICE T 7\_03 : TRANSFORMATION de la maille CUBIQUE en une maille RHOMBOEDRIQUE**

La maille rhomboédrique est obtenue par la déformation d'une maille cubique de paramètre  $a$  le long d'un de ses axes ternaires, qui est le seul axe conservé dans cette transformation. L'angle de la maille déformée devient :

$$\alpha = \alpha_0 + \delta\alpha \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = 90^\circ \text{ pour un cube et } \delta\alpha / \alpha_0 \ll 1$$

**1- :** Indiquer la longueur de la diagonale principale en fonction de l'angle  $\alpha$  du rhomboèdre. Déterminer la variation  $\delta\alpha$  autour de  $\alpha_0$  en fonction de l'allongement relatif  $\Delta$  de la diagonale principale.

Application numérique :  $\Delta = 2\%$ . Calculer  $\delta\alpha$  pour  $\alpha_0 = 90^\circ$  et  $60^\circ$

**2 - :** Ecrire la forme linéarisée de  $1/D^2$  en la développant au premier ordre autour de la valeur  $\alpha_0$ . Donner son expression pour  $\alpha_0 = 90^\circ$

3 - : Déterminer les composantes des raies " cubiques " :  $h h h$  ,  $h 0 0$  ,  $h h 0$  ,  $h h l$  ,  $h k 0$  qui apparaîtront à cause de la déformation.

4 - : Exprimer l'angle de déformation  $\delta\alpha$  en fonction de l'écart angulaire entre composantes d'un doublet.

**EXERCICE T 7\_04: DEFORMATION au cours d'une TRANSITION de PHASE**

Le spinelle  $Li Mn_2 O_4$  présente une transition de phase réversible entre  $287 K^\circ$  et  $315 K^\circ$  , qui se manifeste par une modification de son diagramme de diffraction de poudres : cubique à  $315 K^\circ$  , le spinelle adopte à  $287 K^\circ$  un système cristallin moins symétrique, Fig. T 7\_05A - 04

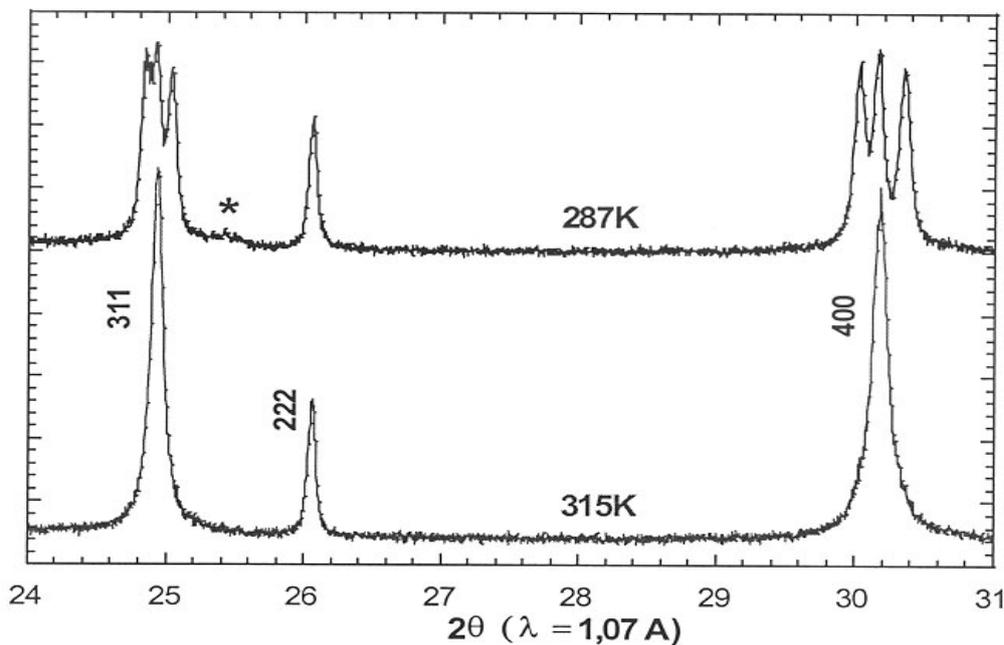


Figure T 7\_05A : Partie du diagramme de diffraction de poudre de  $Li Mn_2 O_4$  enregistrée à  $287K^\circ$  et  $315 K^\circ$ . L.U.R.E. W-Dif4C

1 - : Déterminer, d'après le diagramme de diffraction, le type de distorsion que subit la maille cubique à  $287^\circ K$ .

2 - : Les angles  $2\theta$  de diffraction de la raie "cubique" 400 et de ses composantes résolues valent respectivement, Fig. T7\_05A :

$$30,20 ; \{ 30,05 ; 30,18 ; 30,40 \}$$

Déterminer le(s) paramètre (s) d'écart à la symétrie .

Références :

G . Rousse .Thèse Université de Paris Sud U.F.R. Scientifique d'Orsay 25 09 2 000

**EXERCICE T 7\_05 : OXYDE d' URANIUM cubique U O<sub>2</sub>**

L'oxyde UO<sub>2</sub> a une structure du type Ca F<sub>2</sub>.

On a relevé sur le diagramme de diffraction d'une poudre de composition U O<sub>2,0</sub> les 8 réflexions h k l aux angles 2θ suivants :

N°	1	2	3	4	5	6	7	8
2θ	28,50	33,00	47,00	55,75	58,50	68,75	76,00	78,25

**Tableau Tab 7– 05** : Angles de Bragg des réflexions h k l d'une poudre de U O<sub>2</sub>

$\lambda = 0,1542 \text{ nm}$  ; l'erreur sur 2θ est estimée à 0,02°

1 - : Indexer ces réflexions et déterminer le paramètre a

**Indications pour une méthode graphique :**

Dans le système cubique, la forme quadratique 1/ D<sup>2</sup> a une expression simple :

$$\frac{1}{D^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

Les valeurs successives de 1/ D<sup>2</sup> sont donc proportionnelles à une série de nombre entiers permettant l'identification du réseau de Bravais. Pour indexer les réflexions h k l, on peut donc procéder de la manière suivante :

○ Tracer un diagramme ayant :

en **abscisse**, les valeurs de  $h^2 + k^2 + l^2$  : **0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., 8, 9, etc....** ,

en **ordonnée**, les valeurs mesurées de 1/ D<sup>2</sup>

○ Déterminer la droite passant par l'**origine** et coupant les droites d'ordonnées 1/ D<sup>2</sup> parallèles à l'axe des abscisses en des points d'abscisse **entières**. Cette droite est la représentation graphique de la relation ( 1 )

○ Une fois cette droite construite, on peut affecter des indices h k l à chacune des réflexions et déterminer la maille de Bravais et son paramètre a .

*La détermination du paramètre a est effectuée en se basant sur les raies aux **plus grands angles** possibles afin de minimiser les erreurs expérimentales :  $\Delta a / a = \Delta \theta / \text{tg} \theta$ .*

**EXERCICE T 7\_06 : OXYDES d' URANIUM pseudo - cubique U O<sub>2+x</sub>**

Les oxydes quadratiques γ de composition comprise entre U O<sub>2,3</sub> et U O<sub>2,4</sub> s'obtiennent en faisant à une oxydation ménagée de UO<sub>2</sub>, suivie de recuits d'homogénéisation ; la température de traitement est de l'ordre de 150°C. La formation lente de U<sub>3</sub> O<sub>8</sub> se produit au dessus de 200°C et à l'air , Réf. 1

La pseudo – maille de ces oxydes γ, est une déformation simple de la maille de l'oxyde UO<sub>2</sub> cf . **Ex T 7-05**

1 - : Le diagramme d'une poudre de composition  $UO_{2+x}$  présente des réflexions aux angles  $2\theta$  suivants :

N°	1	2	3	4	5
$2\theta$	28,50	32,50 ; 33,50	47,25 ; 48,00	55,50 ; 56,80	59,12

**Tableau Tab 7– 06** : Angles de Bragg des réflexions  $hkl$  d'une poudre de  $UO_{2+x}$ . La composante la plus intense est surlignée en **jaune**.  $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$

1 - : Indexer les réflexions

2 - : Déterminer le paramètre de maille  $a$  et le paramètre de déformation  $\epsilon$

3 - : Le réseau initial étant cubique à faces centrées, le réseau de Bravais équivalent n'existe pas dans le système quadratique

Indexer les réflexions dans le système quadratique et calculer les nouveaux paramètres de maille

4 - : Programme **CELREF** :

Entrer les angles  $2\theta$  des réflexions dans un fichier de données ( **.dif** ), les paramètres de la maille quadratique , le groupe de Laue dans un fichier de données ( **.cry** ).

Références : ( 1 ) :P Péro : Système Uranium Oxygène Nouveau traité de Chimie Minérale Tome XV page 243 Editeurs Masson

### EXERCICE T 7\_07 : Oxyde de Nickel Ni O

L'oxyde de Nickel NiO possède 2 formes cristallines séparées par une **transition antiferromagnétique** à une température de l'ordre de 250 °C ( point de Curie ) ( 1 )

- o au dessous de ce point la structure est **rhomboédrique pseudo - cubique** très voisine de celle du chlorure de sodium Na Cl
- o au dessus la structure devient progressivement **cubique** à faces centrées **vraie**

Les angles  $2\theta$  des réflexions  $hkl$  relevées sur un diagramme de poudres sont listées dans le tableau **Tab 7– 07** : (  $\lambda = 0,15406 \text{ nm} / CuK\alpha_1$  )

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$2\theta \text{ deg}^\circ$	37,25	43,29	62,85	==,==	79,37	95,05	106,91	111,06	==,==
	==,==		62,91	75,41	79,50		107,01	111,19	129,17
				==,==			107,10		129,44

**Tableau Tab 7– 07** : Angles de Bragg des réflexions  $hkl$  d'une poudre de Ni O (  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  ) d'après la fiche **44 – 1159** du JCPDS ;

La composante la plus intense est surlignée en **jaune** ; les composantes surlignées en **vert** sont manquantes , le diffractomètre n'ayant pas une résolution suffisante  
L'erreur sur  $2\theta$  est estimée à  $0,1^\circ$  ;

**1 -** : Déterminer la maille de Bravais et le paramètre  $A$  du réseau pseudo - cubique

**2 -** : Déterminer l'angle  $\delta\alpha$  de la déformation du pseudo – cube à faces centrées.

**3 -** : Programme **INDX** : entrer les paramètres du pseudo - cube , le groupe d'espace R-3m , et la longueur d'onde ;

Indiquer les composantes non résolues .

**4 -** : Programme **CELREF** : Indexer le diagramme dans le système hexagonal

avec la matrice :  $(\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H) = (\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}) \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1 \\ -1/2 & 0 & 1 \\ 0 & 1/2 & 1 \end{pmatrix}$

$A = B = C$  sont les paramètres du pseudo-cube déformé.

Les valeurs initiales des paramètres sont :  $a_H = A/\sqrt{2}$  et  $c_H = A\sqrt{3(1+2\cos\alpha_R)}$

Référence ( 1 ) : Traité de Chimie Minérale . Pascal Masson Tome 732,733

**EXERCICE T 7\_08 : CHANGEMENT DE MAILLE suite à un TRAITEMENT THERMIQUE ( OXY PHOSPHATE DE FER )**

L'oxy phosphate de fer  $Fe_2 PO_5$  est un composé de valence mixte ( cations  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  )

Dans une première expérience, on a d'abord proposé un réseau cristallin **quadratique centré** de paramètres :

$$a_q = b_q = 0,533(6) \text{ nm} \quad c_q = 1,245(7) \text{ nm}$$

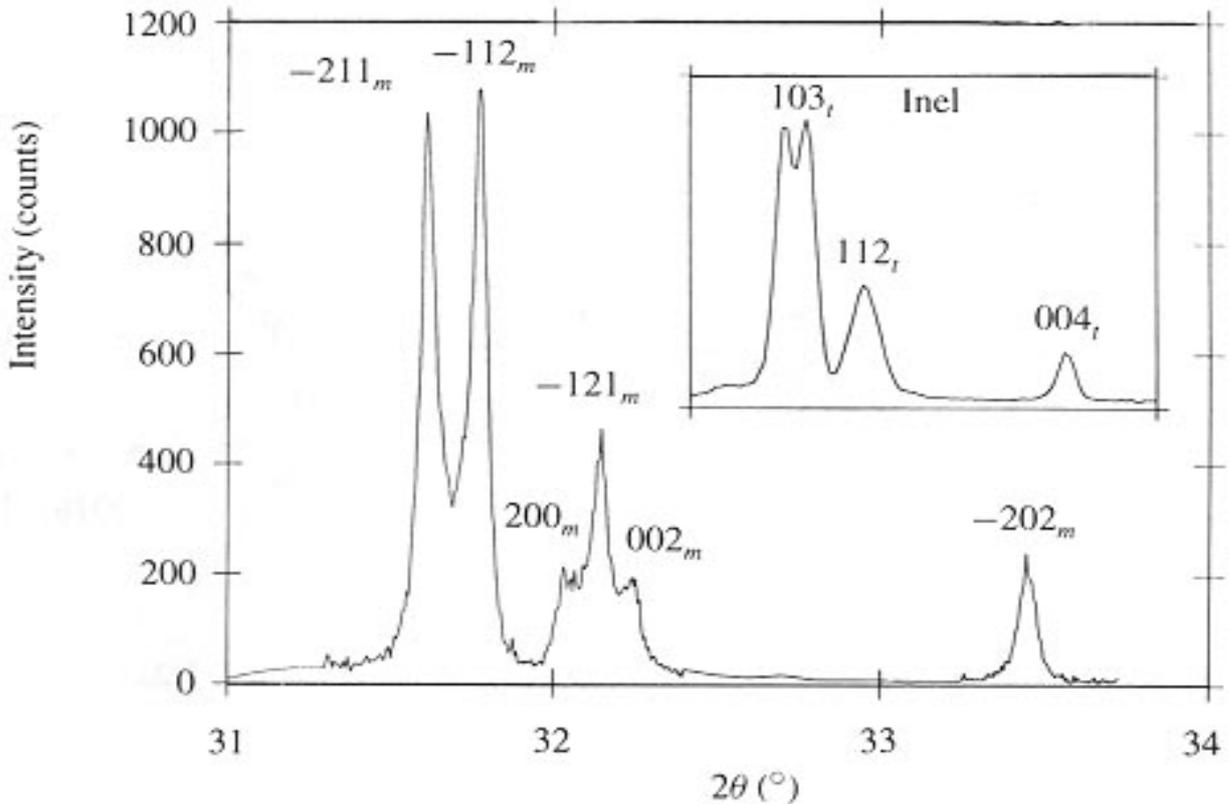


Figure : **T 7\_08A** : Aspect d'une partie du diagramme de diffraction de poudre de l'oxyphosphate de fer . Diffractomètre D 23 D.C.I / L.U.R.E  $\lambda = 0,179 \text{ nm}$   
dans le cadre : résolution insuffisante ; en bas : raies résolues

Le dédoublement de la raie 1 0 3 du diagramme de poudre, **Fig. T7\_08A** observé après un **recuit de longue durée** sous vide, se révèle incompatible avec le choix initial du réseau quadratique. De plus, en utilisant un diffractomètre de meilleure résolution, on observe nettement le dédoublement des raies " quadratiques " **103 112** , **Fig. T7\_08A**.

L'aspect du diagramme de diffraction suggère un réseau moins symétrique et ayant des paramètres voisins.

En faisant l'hypothèse que l'échantillon recuit conserve les axes binaires de la maille quadratique, on est amené à vérifier que le réseau monoclinique correspond à une faible distorsion du réseau quadratique initialement proposé.

La maille monoclinique est déduite de maille quadratique par la matrice de transformation

(P) :

$$(\vec{A}_m, \vec{B}_m, \vec{C}_m) = (\vec{a}_q, \vec{b}_q, \vec{c}_q)(P) \quad (P) = \begin{pmatrix} 1/2 & -1 & 1/2 \\ -1/2 & -1 & -1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

**1 - :** Représenter la maille monoclinique en superposition sur la maille quadratique ; indiquer le nombre et la position des nœuds dans la maille monoclinique. Donner la condition d'existence des indices ( h k l ) .

Calculer le tenseur métrique de la maille transformée par la matrice ( P ), en déduire les valeurs des paramètres  $A_m, B_m, C_m$  et  $\beta_m$  .

**2 - :** Déterminer la multiplicité et les indices des réflexions appartenant aux familles du système quadratique :  $\{ 1 0 3 \}$   $\{ 1 1 2 \}$   $\{ 0 0 4 \}$

**3 - :** Indiquer les indices et leur multiplicité dans la description monoclinique. Vérifier que le résultat est compatible avec les intensités observées, Fig. T 7\_08A .

Les paramètres  $A_m, B_m, C_m$  et  $\beta_m$  déduits de la maille quadratique constituent les valeurs initiales pour un **programme d'affinement** ( Rietveld) . Les valeurs finales sont :

$$A_R = 0,729(56) \text{ nm} ; B_R = 0,756(05) \text{ nm} ; C_R = 0,725(12) \text{ nm} ; \beta_R = 117,36(8)^\circ$$

**4 - :** Déterminer la matrice ( P ' ) transformant cette maille monoclinique corps centré en une maille C centrée ( qui est la maille multiple usuelle du système monoclinique ) :

$$(\vec{A}', \vec{B}', \vec{C}') = (\vec{A}_R, \vec{B}_R, \vec{C}_R)(P')$$

Indiquer les valeurs des paramètres  $A', B', C'$  et  $\beta'$  .. Donner les indices  $h' k' l'$  des réflexions rapportées à la maille usuelle.

Références : E. Elkaim et al. Acta Cryst. (1996) B 52 428-431

### EXERCICE T 7\_09 : STRUCTURE “ basse température ” du FLUOSILICATE de MAGNESIUM

Le fluosilicate de magnésium  $\text{Mg Si F}_6 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$  se présente comme un assemblage d'octaèdres  $\text{Si F}_6^{2-}$  et  $\text{Mg (H}_2\text{O)}_6^{2+}$ . Il subit une transition cristallographique avec abaissement de symétrie vers 300 °K.

On a enregistré des réflexions des phases “haute” et “basse” température, en effectuant un cristal tournant , cf Chapitre 12 ( 4.3 ) autour d'un axe parallèle à la rangée [ 0 0 1 ] , à la longueur d'onde  $K\alpha$  du Chrome  $\lambda = 0,2291 \text{ nm}$  , et à 300°K.

A “haute” température, on a enregistré les 6 taches suivantes dans la strate équatoriale, leur indexation étant rapportée à la maille **hexagonale triple** de paramètres :

$$a = b = 0,955(0) \text{ nm} \quad c = 0,972(1) \text{ nm} \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

	1	2	3	4	5	6
$2\theta$	27,76°	78,80°	92,05°	112,40°	119,75°	147,30°
$h k 0$	1 1 0	4 1 0	3 3 0	6 0 0	5 2 0	4 4 0

Nota :  $-h + k + l = 3n$

A "basse" température, en effectuant le même cristal tournant, on observe un éclatement de chacune de ces 6 taches en 2 ou 3 composantes aux angles  $2\theta$  suivants :

	1	2	3	4	5	6
$2\theta$	27,50	77,80°	91,10°	110,55°	117,80°	144,25°
	27,75°	78,35°	92,05°	111,95°	118,65°	147,30°
		78,70°			119,60°	

Nota : La composante surlignée est la plus intense.

Pour l'interprétation de ce diagramme, on est amené à remplacer la maille hexagonale de la phase "haute" température par une maille ortho hexagonale  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$  :

$$\vec{A} = 2\vec{a} + \vec{b} \quad \vec{B} = \vec{b} \quad \vec{C} = \vec{c}$$

On fait l'hypothèse que le rectangle  $(\vec{A}, \vec{B})$  se déforme à la transition, tout en restant perpendiculaire à l'axe  $C$ , et que le rapport  $A/B$  s'écarte de sa valeur idéale égale à  $\sqrt{3}$

1 - : Représenter la position des nœuds en projection cotée sur le plan  $(A, B)$  de la maille ortho hexagonale.

2 - : Indexer les taches du diagramme pris à "basse" température. Indications :

- Chercher les plans équivalents du réseau hexagonal et déterminer leurs indices dans le réseau ortho hexagonal.
- Etablir l'expression linéarisée de  $1/D^2$  en la développant au premier ordre autour de la valeur qu'elle prend pour  $A = B\sqrt{3}$ .

3 - : Déterminer le paramètre de déformation  $\varepsilon$  défini par :  $A/B = \sqrt{3}(1 + \varepsilon)$

4 - : On rapporte le réseau orthorhombique base centrée déformé à une maille monoclinique :

Indiquer les mailles monocliniques possibles, sachant qu'elles ont un axe binaire en commun avec la maille hexagonale de départ. Donner les matrices de transformation de la maille orthorhombique

5 - : Caractériser la maille monoclinique utilisée pour décrire la structure de "basse" température. (réseau de Bravais et paramètres)

**6** - : Utiliser le programme CELREF pour l'affinement des paramètres de la maille monoclinique de "basse" température . Prendre pour valeurs initiales les paramètres calculés .

Remarque :

L'étude de l'ordre structural dans les Fluosilicates de Fe et de Mg a été effectuée , Réf. 2 et 3

Références :

( 1 ) : Jéhanno G. , Varret F (1975) Acta Cryst. **A31** 857-858

( 2 ) : Chevrier G. , Hardy A., Jéhanno G. (1981) Acta Cryst. **A37** 578-584

( 3 ) : Chevrier G. (1981) Thèse Université Paris Sud Centre d'Orsay