

T10- 02AA : Carbure de Thorium ThC_2 **SOMMAIRE :****A - : Diffraction des Rayons X.****B - : Facteur de structure.****C- : Application : détermination simplifiée des paramètres de position.**

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

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

Les masses atomiques du Thorium et du Carbone sont égales respectivement à $A(Th) = 232,07 \text{ g}$ et $A(C) = 12,0 \text{ g}$.

Le nombre d' Avogadro : $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes par mole.

PARTIE A : Diffraction des rayons X**A1 - : Contenu de la maille :**

o Calculer le nombre de groupements ThC_2 dans la maille monoclinique:

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

On trouvera dans les Tableaux :

Tab10_02A : la liste des réflexions h k l et valeur numérique du module du facteur de structure $|F(h k l)|$ correspondant.

Tab10_02B, la liste des valeurs du facteur de diffusion atomique du Thorium et du Carbone, pour chaque réflexion h k l .

Les réflexions h k l du tableau, **Tab10_02A**, satisfont, sans exception, à une condition d'existence .

- o Laquelle ?
- o Indiquer le réseau de Bravais.

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.

A3 - : Groupes d'espace monocliniques

Dans la notation des groupes d'espace, le premier symbole désigne le réseau de BRAVAIS.

- o *Etablir la liste des groupes ayant le même réseau de BRAVAIS de type "C"*

Les positions équivalentes du motif sont obtenues par l'action des éléments générateurs du groupe d'espace :

- o *Déterminer les positions des atomes du motif, obtenues par l'action des éléments générateurs sur la position x,y,z (unité asymétrique).*

A4 - : Choix du groupe d'espace

A4 -1 : Certains groupes sont possibles : ceux qui génèrent un nombre de positions équivalentes coïncidant avec le nombre d'atomes :

o **positions générales :**

Les opérations de symétrie des groupes $C2/m$ et $C2/c$ génèrent, dans le motif, 4 positions de coordonnées x, y, z , IL est alors possible de loger les atomes de Carbone,

o **positions particulières :**

2 triplets x, y, z disponibles pour les atomes de Thorium.

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

A ce stade, il reste à départager les groupes $C2/m$ et $C2/c$.

A4-2 : On considère maintenant les réflexions d'indices **h o l** :

- o *Justifier le choix entre les groupes $C2/m$ et $C2/c$*

A4-3 : Liste des positions particulières possibles :

Deux atomes de Thorium peuvent occuper une position particulière du motif :

Positions équivalentes Groupe $C2/c$		
$0, y, 1/4$ $0; -y; 3/4$	(4 e)	
$1/4; 1/4; 1/2$ $3/4; 1/4; 0$	(4 d)	
$1/4; 1/4; 0$ $3/4; 1/4; 1/2$	(4 c)	
$0; 1/2; 0$ $0; 1/2; 1/2$	(4 b)	
$0; 0; 0$ $0; 0; 1/2$	(4 a)	

Ces positions équivalentes sont générés par les opérations de symétrie du groupe $C2/c$

Colonne de gauche : Colonne de droite :

Unité asymétrique Motif :
Points équivalents

On fait l'hypothèse que les 2 atomes de Thorium occupent, une position disponible parmi les 5 positions possibles (4e)(4a) situées dans le motif.

Pour valider cette hypothèse, on est emmené à :

- o *Calculer le module du facteur de structure associé à ces positions*
- o *Valider quand'il y a accord avec les données expérimentales*

En définitive, l'**unité asymétrique** du **motif** se compose :

- o d'un atome de Carbone en $x_c; y_c; z_c$
- o d'un atome de Thorium occupant la position spéciale $0, y, 1/4$.

PARTIE B : Structure de ThC_2 **B1 - : Facteur de structure $F(h k l)$ rapporté à la maille monoclinique :**

- o Calculer le facteur de structure $F(h k l)$

PARTIE C : applications**C1 - : Détermination de la coordonnée y_T de la position du Thorium**

Les rayons X sont diffusés par les électrons liés aux atomes , Chap. 14.

Les facteurs de diffusion atomique $f(Th)$ et $f(C)$ du Thorium et du Carbone représentent le nombre d'électrons "efficaces " pour la diffraction des rayons X .

Plus un atome est " lourd " plus il contribue à la diffraction, pouvant occulter la contribution de (des) atomes "léger(s)" . C'est le cas de ThC_2 .

On fait donc l'approximation (grossière) que la contribution des atomes de Carbone à la diffusion des rayons X est **négligeable** devant celle des atomes de Thorium .

Tout se passe comme s'il n'y avait que 4 Thorium dans la maille occupant les positions :

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

- o Ecrire le facteur de structure et donner son expression pour les réflexions $(1, 1, 0)$; $(0, 2, 0)$; $(3, 1, 0)$
- o Déterminer la coordonnée y_T du Thorium et le signe de la partie réelle du facteur de structure.

C2 - : Détermination des coordonnées $x_c; y_c; z_c$ de la position du carbone.

- o Calculer le facteur de structure des réflexions $(0, 0, 2)$; $(2, 0, 0)$; $(0, 2, 0)$;
- o Déterminer les coordonnées $x_c; y_c; z_c$ de la position du carbone. et le signe de la partie réelle du facteur de structure.

N°	hkl	f(Th)	f(C)	**	N°	hkl	f(Th)	f(C)
1	110	79,99	4,44		8	112	72,82	3,23
2	-111	79,03	4,27		9	020	71,96	3,11
3	002	78,63	4,20		10	202	70,97	2,97
4	200	78,57	4,19		11	021	70,94	2,96
5	111	77,40	3,98		12	-113	70,17	2,87
6	-202	75,45	3,64		13	-311	70,10	2,86
7	-112	75,19	3,60		14	310	69,67	2,80

Tableau **Tab10_02AB**, Liste des valeurs du **facteur de diffusion atomique** du Thorium et du Carbone, pour chaque réflexion (h k l)