

T10- 04AA : Maille ortho hexagonale

SOMMAIRE :**A - : Description ortho hexagonale.****B - : Fractionnement des raies de diffraction.**

Pour décrire un empilement compact, on fait l'hypothèse que les atomes sont assimilables à des sphères dures de diamètre d .

Encadré E10 – 04 A : Rappel de cours

La maille (primitive) associée à l'empilement compact à 2 couches**A,B,A,B**.... est hexagonale, cf. ex. **T3_02** ,

Les **paramètres** : $a = b = d$; $c = a\sqrt{\frac{8}{3}}$

Le **motif** : composé de 2 atomes situés en : $0,0,0$; $2/3, 1/3, 1/2$

PARTIE A : Description ortho hexagonale.

Il est parfois intéressant de se référer à une base de réseau orthorhombique à la place de la base de réseau usuelle hexagonale :

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \quad (a, b = d, c) \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ.$$

La maille orthorhombique est bâtie sur 3 vecteurs $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ orthogonaux tels que :

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

On suppose que la maille hexagonale ne présente aucun écart par rapport à la symétrie hexagonale. La maille transformée est dite alors ortho hexagonale et le rapport $\frac{B}{A\sqrt{3}}$ est

est égal à 1. Les valeurs du rapport $\frac{B}{A\sqrt{3}} < 1$ ou > 1 indiquent des écarts à la symétrie hexagonale.

A1 - : Description de la nouvelle maille :

- o Représenter en superposition les plans (a,b) et (A,B) des mailles hexagonale et ortho hexagonale.*

- o Placer les atomes de la maille (A,B,C) en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille.
- o Faire le décompte des atomes dans la maille (A,B,C)

A2 - : Indiquer :

- o Les paramètres de la nouvelle maille.
- o Les coordonnées des atomes exprimées dans une maille hexagonale et une maille ortho hexagonale, ayant leur origine **commune prise** sur un atome quelconque de la couche A

A3 - : Indiquer :

- o Les relations de transformation des indices $h k l$ hexagonaux en $H K L$ orthorhombiques
- o En déduire le réseau de Bravais

PARTIE B : Fractionnement des raies :

En pratique , l'écart à la symétrie hexagonale se traduit par le dédoublement de certaines raies en 2 composantes de rapport d'intensité 2 à 1 avec inversion d'ordre lorsqu'on

passse de $\frac{B}{A\sqrt{3}} > 1$ à $\frac{B}{A\sqrt{3}} < 1$

La résolution de ce doublet dépend du pouvoir séparateur instrumental et de la perfection cristalline de l'échantillon. (1)

L'oxyde hexagonal U_6O_{17} ($UO_{2,84}$) donne sur un diagramme de poudre des raies de diffraction dédoublées quand la teneur en oxygène s'écarte de la valeur $O/U = 2,84$ excepté pour les raies $0,0,l$: Ceci est l'indice d'une déformation de la maille dans le plan (A, B).

On s'intéresse aux réflexions de la famille (1,1,0).

B1 - : Dénombrement des plans (1, 1, 0) ayant la même distance D_{hkl} ,

c.f : exercice. T2-07

- o Calculer $\frac{1}{D_{hkl}^2}$ pour les valeurs de $h k l$ correspondantes.
- o Introduire la déformation relative $\alpha, \beta \ll 1$:

$$A = a_0(1 + \alpha) \quad B = b_0(1 + \beta) \quad \text{avec } \alpha, \beta \ll 1$$

a_0 et $b_0 = a_0\sqrt{3}$ sont les paramètres de l'oxyde hexagonal, sans déformation.

On fait l'hypothèse que la déformation de la maille hexagonale se fait à volume constant.

B2 - : Eclatement des raies

Placer les deux composantes, suivant le signe de α , dans une échelle en $\frac{1}{D_{hkl}^2}$

B3 - : Application numérique :

On a trouvé, pour l'oxyde U_3O_8 ($UO_{2,66}$), que la composante du doublet la plus intense était à $2\theta = 26,00^\circ$, tandis que l'autre était à $2\theta = 26,54^\circ$, (longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

Déterminer la valeur de la déformation relative : α, β

(1) P . Pério . Nouveau Traité de Chimie Minérale .Tome 15
Système Uranium - Oxygène Chap. 6 , 243 - 287