



IV 1 INTRODUCTION

Les rayons X ont été découverts par William Röntgen en 1895 et leur ondulatoire a été mise en évidence en 1912, avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Max Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain); en termes d'énergie, ceci correspond à la gamme 0,1-100 keV. En radiocristallographie, on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

IV 2 PRODUCTION DES RAYONS X

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons accélérés par un champ électrique sur une cible (l'anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques l'anticathode.

Le dispositif classique utilisé pour la production de rayons X comprend un générateur de haute tension et un tube de rayons X (figure 1). Ce dernier se compose d'un canon à électron et d'un bloc du métal, placés dans une chambre sous vide poussé. Le canon est un filament de tungstène chauffé par un courant électrique, qui libère des électrons par effet thermique. Une haute tension de 40 à 60 kV appliquée entre le canon (cathode) et le bloc du métal (l'anode ou la cible), accélère les électrons. L'anode est formée d'un métal permettant un refroidissement efficace. Les rayons X émis par le bombardement de l'anode s'échappent du tube par des fenêtres de Béryllium. Le spectre d'émission est la superposition d'un certain nombre de raies intenses, caractéristiques du métal formant l'anode et d'un fond continu.

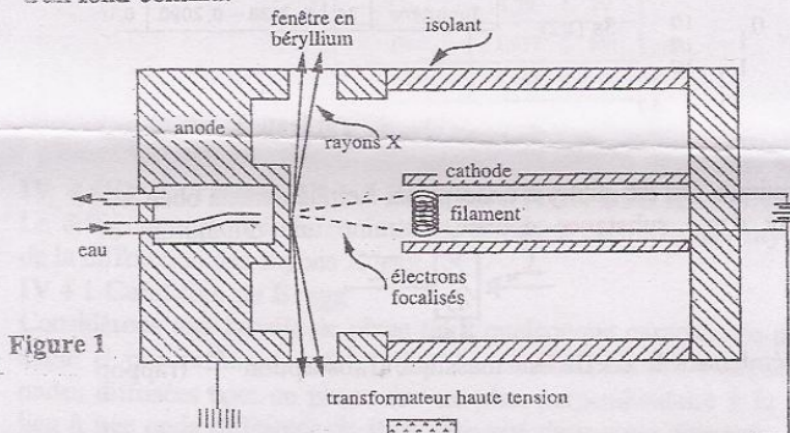


Figure 1

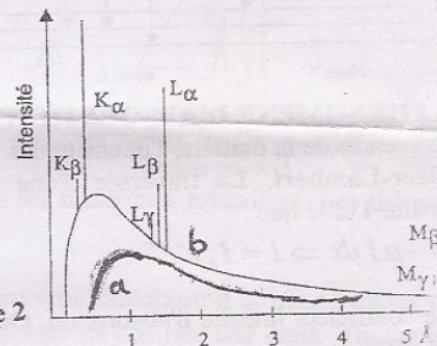


Figure 2

IV 2 1 Spectre continu

La composition du spectre continu ou rayonnement blanc est indépendante du métal formant l'anode. Le rayonnement est dû au freinage des électrons sur l'anticathode à cause du nuage électronique du métal. Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec la cible (figure 2-a). La limite inférieure de la longueur d'onde λ_{\min} ; ou supérieure de la fréquence ν_{\max} , correspond à la transformation de l'énergie cinétique d'un électron de charge e en un seul photon:

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \Rightarrow \lambda_{\min} (nm) = \frac{1239,8}{V(volt)}$$

h : la constante de Planck; c : la vitesse de la lumière.

IV 2 2 Spectre de raies (radiations caractéristiques)

Le spectre de raies est caractéristique du métal qui constitue la cible. Il résulte de transitions électroniques entre niveaux des atomes de la cible. Les photons du spectre continu ont des énergies suffisantes pour provoquer l'ionisation de couches électroniques profondes de l'atome. Les atomes sont alors dans un état excité. Le retour à l'état énergétique plus stable se fait par un ensemble de transitions électroniques accompagnées d'émission de photons X ayant des énergies non quelconques, correspondant à des écarts d'énergie entre différentes couches électroniques de l'atome concerné. Ce rayonnement comporte donc plusieurs longueurs d'onde mais le spectre d'émission est tout à fait discontinu. Une illustration de ce type d'émission est représentée sur la figure 2-b. Or

noter que ce spectre d'émission comporte dans ce cas toujours une contribution du rayonnement de freinage qui induit la présence d'un fond continu d'émission.

Les règles de la physique atomique permettent d'interpréter complètement les spectres de raies des rayons X. Les transitions permises (celles qui ont une probabilité non nulle) satisfont aux règles de sélection suivantes:

$$\Delta n \geq 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

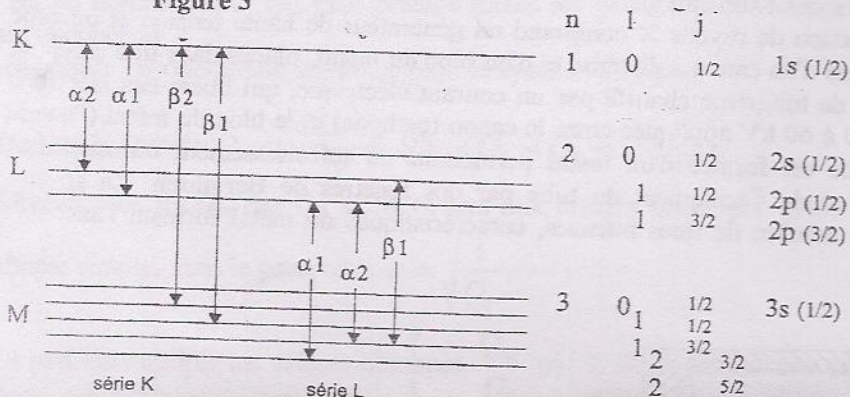
n : le nombre quantique, il désigne les couches électroniques K, L, M, N.

l : le nombre quantique du moment angulaire orbital, il désigne les orbitales notées s, p, d, f où $0 \leq l \leq n-1$.

j : le nombre quantique du moment angulaire total, il prend les valeurs $j = l + s$ où s est le spin de l'électron, il prend les valeurs $\pm 1/2$.

La figure 3 montre le schéma des niveaux d'énergie et les nombres quantiques qui leur sont associés. Si la couche K est ionisée, l'atome est dans un état caractérisé par une énergie E_K , la lacune électronique créée va être comblée par un électron venant d'une couche externe de l'atome. Une série est caractérisée par le nom du niveau d'arrivée (niveau ionisé). Une transition $L \rightarrow K$ est notée K_α , une transition $M \rightarrow K$ est notée K_β ... Les énergies entre les orbitales d'un même niveau sont très voisines, ce qui conduit à la formation des multiples de longueurs d'onde voisines. Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le tableau 1

Figure 3



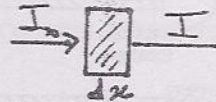
Anticathode	Z	Longueurs d'onde (Å)		
		$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	K_β	$L_{\alpha 1}$
Chrome	24	2,2935 - 2,2896	2,0848	2,079
Fer	26	1,9399 - 1,9360	1,7565	1,745
Cobalt	27	1,7928 - 1,7889	1,6208	1,615
Nickel	28	1,6616 - 1,6578	1,5001	1,495
Cuivre	29	1,5443 - 1,5406	1,3922	1,387
Molybdène	42	0,7135 - 0,7093	0,6323	0,627
Tungstène	74	0,2138 - 0,2090	0,184	0,181

Tableau 1

IV 3 PHENOMENE D'ABSORPTION

Par traversée de la matière, l'intensité des rayons X diminue. On dit qu'il y a absorption. Le phénomène obéit à la loi de Beer-Lambert. La traversée d'une épaisseur dx d'une substance donnée, entraîne une diminution de l'intensité I telle que :

$$dI = -\mu I dx \Rightarrow I = I_0 e^{-\mu x}$$



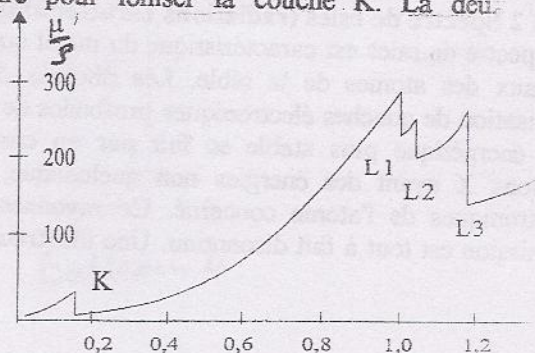
μ : le coefficient linéaire d'absorption. On utilise généralement le coefficient massique d'absorption $\frac{\mu}{\rho}$ (rapport

μ de la masse volumique ρ). $\frac{\mu}{\rho}$ Varie avec le numéro atomique Z et la longueur d'onde λ suivant la relation

empirique: $\frac{\mu}{\rho} = c Z^4 \lambda^3 + b$ (c et b : constantes). La forte variation de $\frac{\mu}{\rho}$ avec Z explique l'absorption élevée des métaux lourds. Les éléments légers, par contre, sont pratiquement transparents aux rayons X (les fenêtres pour rayons X sont en Béryllium car l'atome de Béryllium est très léger). Si on étudie la variation de $\frac{\mu}{\rho}$ en fonction de λ , on observe des variations brutales au niveau des longueurs d'onde d'émission de la substance absorbante. Ces

discontinuités sont appelées arêtes d'absorption. Les courbes $\frac{\mu}{\rho}(\lambda)$ sont montrées sur la figure 4. La première discontinuité est l'arête λ_K , elle correspond à l'énergie nécessaire pour ioniser la couche K. La deuxième discontinuité est l'arête λ_L , elle se compose de trois arêtes.

Figure 4



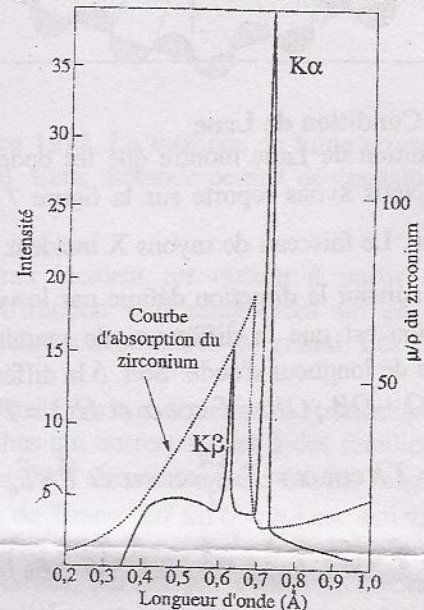
* Le filtrage

Le faisceau de rayons X issus du tube est polychromatique, il contient les raies d'émission caractéristiques superposées à un spectre continu dans une large plage de longueurs d'onde. Afin de pouvoir caractériser le matériau à étudier, il est important d'avoir un faisceau monochromatique qui permette d'associer à chacune des familles de plans cristallins un et un seul pic de diffraction. Il est donc nécessaire de sélectionner une raie parmi celles émises par le tube. On choisira naturellement la plus intense. Pour résoudre ce problème, on utilise un filtre. Il s'agit d'une mince lame d'un matériau qui absorbe toutes les radiations émises avec des longueurs d'ondes inférieures à celles que l'on veut sélectionner. Les filtres doivent remplir deux conditions: d'une part absorber la plus grande intensité possible des raies indésirables et d'autre part être le plus transparents possible pour la longueur d'onde que l'on veut sélectionner (dans la pratique la raie K_{α}). Si on veut donc éliminer la raie K_{β} du cuivre, on choisit un absorbant tel que sa longueur d'onde λ_K soit comprise entre $\lambda_{K\alpha}$ et $\lambda_{K\beta}$ ($\lambda_{K\beta} < \lambda_K < \lambda_{K\alpha}$). La figure 5 montre un exemple d'un filtre en Zirconium utilisé pour une anticathode de Molybdène alors que le tableau 2 donne les valeurs des longueurs d'onde de la raie $\lambda_{K\alpha}$ utilisé pour quelques anticathodes.

Anticathode	λ de K_{α}	Filtre
Ag	0,561	Pd
		Rh
Mo	0,711	Nb
		Zr
Cu	1,542	Ni
Ni	1,659	Co
Co	1,79	Fe
Fe	1,937	Mn
Cr	2,291	V

Tableau 2

Figure 5



IV 4 CONDITIONS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction est définie comme une diffusion élastique des rayons X dans les matériaux cristallins. Les théories de la diffraction des rayons X sont :

IV 4 1 Condition de Bragg

Considérons une famille de plans (hkl) quelconque caractérisée par la distance interréticulaire d et irradiée sous un angle θ par un faisceau de rayons X monochromatique. Chaque atome du cristal va diffuser une onde. Toutes les ondes diffusées sont en phase sur un plan perpendiculaire à la direction de diffusion, elles interfèrent et donnent lieu à une onde diffractée de forte intensité dans cette direction. La condition nécessaire à la diffraction est que la différence de marche entre le premier plan et les autres plans de diffraction soit un multiple entier de longueur d'onde (figure 6). On a : $\Delta = HA + AH' = 2d \sin \theta = n\lambda$

La condition de Bragg est: $2d \sin \theta = n\lambda$

Cette relation est appelée la loi de Bragg, elle constitue la base de la radiocristallographie et montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer la distance interréticulaire d .

** On peut remarquer que si l'on considère une famille de plans (hkl) pour une longueur d'onde λ fixée, l'angle de diffraction est fixé.

** On peut remarquer aussi, si on considère λ et d fixés, on peut obtenir des diffractions, si on change le nombre entier n et donc on change l'angle θ :

$$\sin \theta_1 = \frac{\lambda}{2d}, \sin \theta_2 = \frac{2\lambda}{2d}, \sin \theta_3 = \frac{3\lambda}{2d}, \dots$$

** Pour qu'il puisse y avoir diffraction d'un faisceau de rayons x de longueur d'onde λ donnée, il faut que la loi de Bragg soit vérifiée et donc il faut que: $\sin \theta \leq 1 \Rightarrow \frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow \frac{\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2}$ ou $\lambda \leq 2d$

Cette relation donne pour une distance interréticulaire fixée, la valeur maximale de la longueur d'onde utilisable et donc limite la famille de plans qui peuvent être caractérisées par un faisceau de longueur d'onde donnée. On peut

de même remarquer que si la longueur d'onde était très petite devant d , le rapport $d \geq \frac{\lambda}{2}$ sera très faible et donc l'angle de diffraction prendra lui aussi des valeurs très faibles et sera difficilement observable. Ces deux conditions montrent que la longueur d'onde du faisceau doit être de l'ordre de grandeur de valeurs de d .

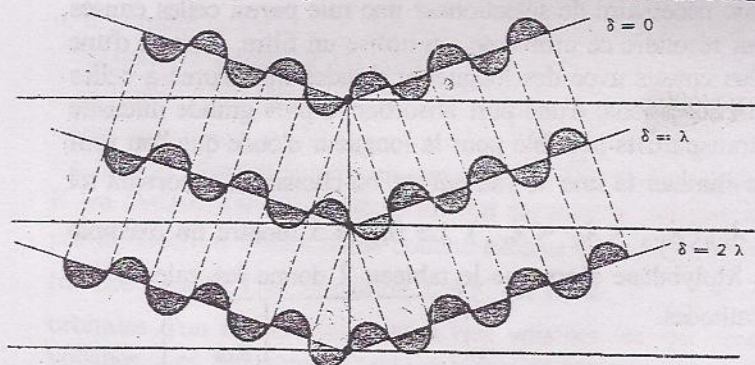
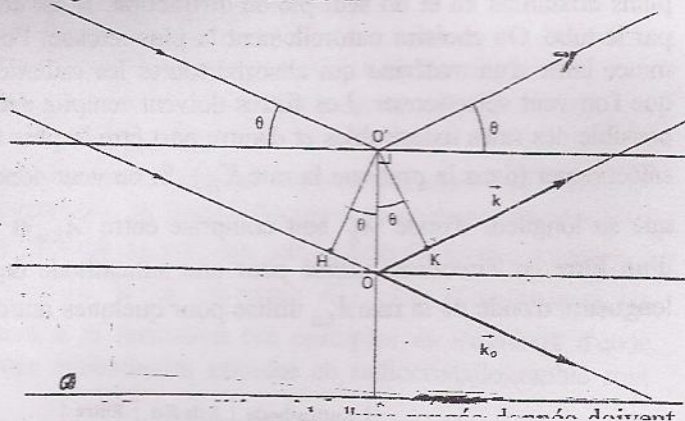


figure 6



IV 4.2 Condition de Laue

La condition de Laue montre que les ondes diffusées par chacun des nœuds d'une rangée donnée doivent être en phase. Nous avons reporté sur la figure 7 un schéma représentant la diffusion par une rangée $[uvw]$ d'un réseau cristallin. Le faisceau de rayons X incident est caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k}_0 où $k_0 = 2\pi/\lambda$. Le faisceau est diffusé suivant la direction définie par le vecteur d'onde \vec{k} où $k = 2\pi/\lambda$. Comme nous l'avons vu la condition de diffraction est que la différence de marche entre les ondes diffusées par chacun des nœuds du réseau soit un multiple de longueur d'onde. Soit Δ la différence de marche:

$$\Delta = HO + OB, OB = T \cos \alpha \text{ et } HO = T \cos(\pi - \alpha_1) = -T \cos \alpha_1 \Rightarrow \Delta = T \cos \alpha - T \cos \alpha_1$$

$$\vec{T} \cdot \vec{k} = T k \cos \alpha = T \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha \text{ et } \vec{T} \cdot \vec{k}_0 = T k_0 \cos \alpha_1 = T \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha_1$$

$$\Delta = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{T} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = n\lambda \Rightarrow \vec{T} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n$$

$$\text{on a } \vec{T} \cdot \vec{G} = 2\pi n \Rightarrow \vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \Delta \vec{k}$$

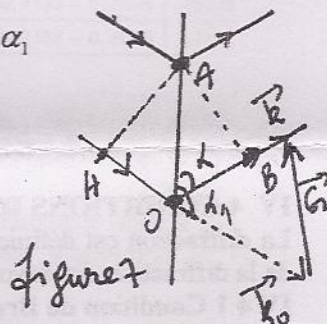


figure 7

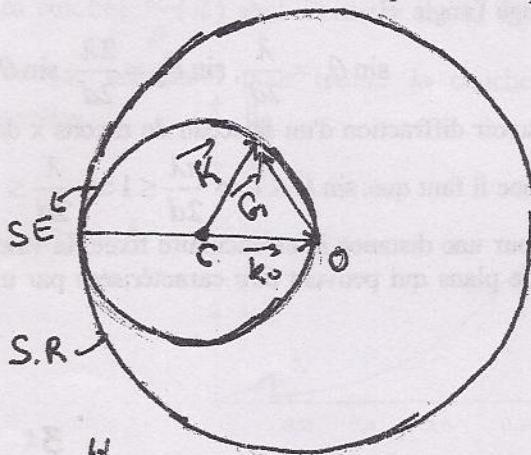
Pour qu'il y ait diffraction des rayons X, il faut que $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \Delta \vec{k}$ (condition de Laue).

IV 4.3 Condition d'Ewald

Ewald a proposé une représentation géométrique dans le réseau réciproque. Cette représentation est appelée la sphère d'Ewald. Elle est définie comme une sphère de rayon $k = 2\pi/\lambda$ et centrée en c (origine des vecteurs d'onde direct \vec{k}_0 et diffracté \vec{k}). Cette sphère est tangente à l'origine du réseau réciproque. La condition d'Ewald peut s'exprimer de la façon suivante: pour qu'il y ait diffraction du n -ième ordre sur une famille de plans (hkl) , il faut que le n -ième nœud de la rangée $[hkl]$ du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald. Le rayon diffracté correspondant passe alors par ce nœud.

Dans le cas général, il est possible qu'aucun nœud ne soit sur cette sphère. Il n'y a alors aucun faisceau diffracté. Pour qu'une famille de plans donnée puisse être diffractée, il faut que le nœud correspondant se trouve dans une sphère centrée en O extrémité du vecteur \vec{k}_0 et de rayon $2k_0 = 4\pi/\lambda$. Cette sphère est appelée sphère de résolution (figure 8).

figure 8



IV 4 FACTEUR DE STRUCTURE

Le facteur de structure est la somme de toutes les ondes émises par les atomes de la maille. On suppose par conséquent que tous les électrons sont concentrés sur les positions atomiques car en réalité ces sont les atomes constituant le matériau cristallin qui diffractent les rayons X. Le facteur de structure permet de déterminer la condition de diffraction pour chaque système cristallin à partir des indices de Miller (hkl). Le facteur de structure s'écrit:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Où: f_j : le facteur de diffusion atomique. Il est la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui constituent les atomes et (x_j, y_j, z_j) : sont les coordonnées de l'atome j .

Exemple: trouver le facteur de structure du système cubique (CS, CC et CFC).

IV 5 METHODES EXPERIMENTALES

IV 5.1 Diffraction par un échantillon monocristallin

1 Méthode de Laue

Historiquement, cette technique est la première à avoir été mise en œuvre en 1912. La méthode de Laue utilise un échantillon monocristallin et un rayonnement polychromatique (rayon blanc). Cette méthode permet de connaître la symétrie du réseau cristallin.

** Montage

L'échantillon est en général collé sur une tête goniométrique. Le faisceau incident est obtenu à partir d'un collimateur. Ce dernier limite la divergence du faisceau. Les taches de diffraction sont enregistrées sur un film photographique plan perpendiculairement au faisceau incident et placé à quelques centimètres du cristal. Les films sont enregistrés soit en transmission soit en retour (réflexion) (figure 9).

Sur le diagramme de Laue, on constate que les taches de diffraction sont distribuées sur des ellipses (transmission) ou sur des hyperboles (retour) (figure 10). Ces courbes sont le lieu des taches qui correspondent à des familles de plans ayant le même axe de zone (figure 11). La famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ quand la condition de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$ est satisfaite. Donc chaque tache sur le film de diffraction correspond à une famille de plans (hkl). La technique de Laue qui ne donne aucune information exploitable sur les paramètres de la maille cristallins, permet par contre de mettre en évidence la symétrie interne du cristal. Si le faisceau incident est orienté parallèlement à un élément de symétrie du cristal, le film de diffraction présente une même symétrie (figure 12).

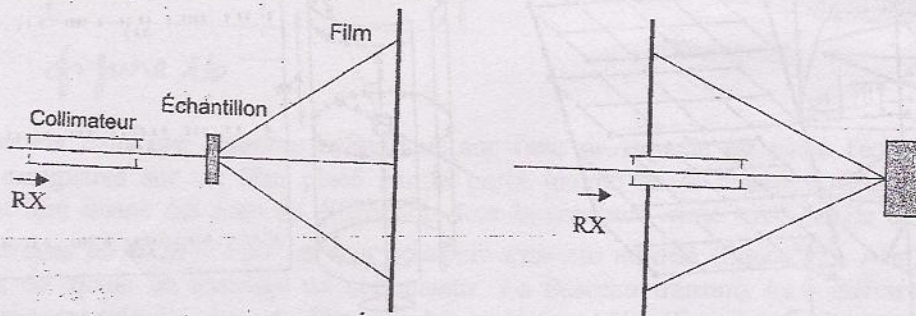


figure 9

transmission ou (réflexion)

retour

figure 11

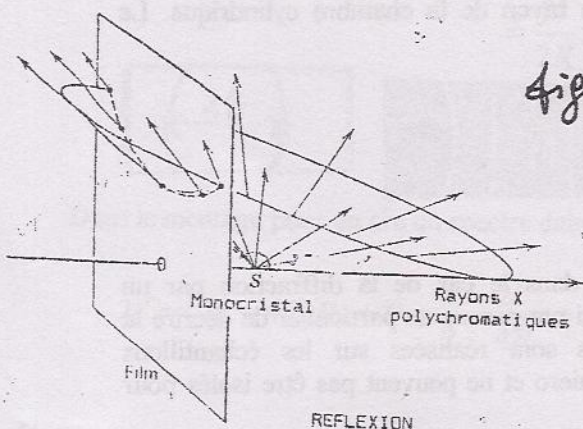
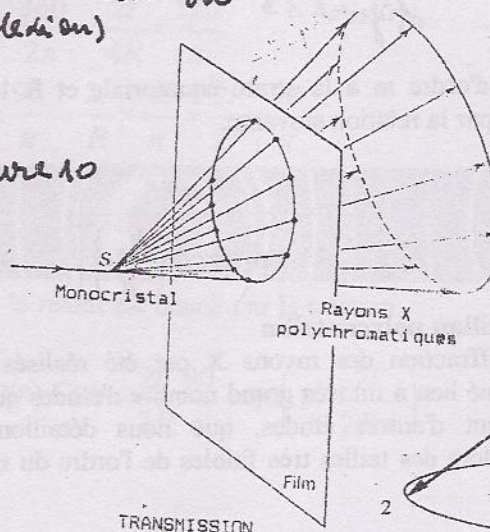


figure 10



TRANSMISSION

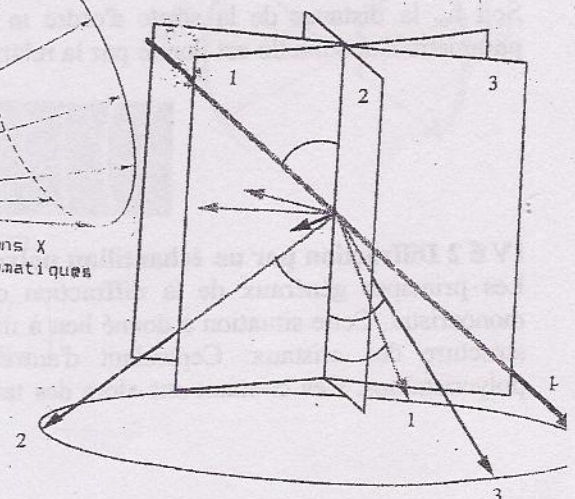
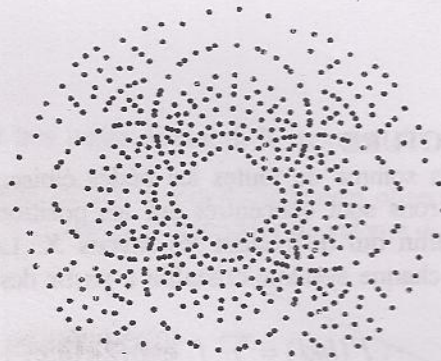


figure 12



2 Méthode du cristal tournant

La méthode du cristal tournant permet de mesurer les paramètres du réseau. Cette méthode utilise un rayonnement X monochromatique et un échantillon monocristallin. Comme la longueur d'onde et la distance d sont fixées, et pour obtenir une diffraction par une famille de plans (hkl) , l'échantillon a subi un mouvement continu de rotation, qui pour certaines orientations l'amène en position de diffraction. Si l'axe de rotation du cristal présente une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin, le diagramme de diffraction est en général très complexe. Si par contre le cristal tourne autour d'un axe bien déterminé, le diagramme de diffraction est particulièrement simple.

***Montage

Le cristal est collé sur une tête goniométrique et tourne autour de l'axe d'une chambre cylindrique à l'intérieur de laquelle est enroulé un film. Le faisceau incident est délimité par un collimateur alors que le faisceau diffracté direct est absorbé par un puit. Le monocristal est orienté de telle façon qu'une rangée cristallographique soit parallèle à l'axe de rotation ou perpendiculaire au faisceau incident (figure 13).

***Formation du diagramme

Dans la représentation d'Ewald, lorsque le cristal tourne autour d'un axe, son réseau réciproque subit le même mouvement de rotation. En effet, la famille des plans réticulaires (hkl) du réseau réciproque est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation, ces plans vont découper sur la sphère d'Ewald des cercles. Les rayons diffractés sont donc répartis sur une série de cônes dont le sommet est le centre du monocristal et s'appuyant sur les cercles de diffraction. Avec ce montage, l'intersection des cônes de diffraction avec le film cylindrique est donc une série de cercles qui ne sont pas équidistants. Sur le film déroulé, les taches de diffraction sont alors réparties sur des droites que l'on appelle les strates (figure 14).

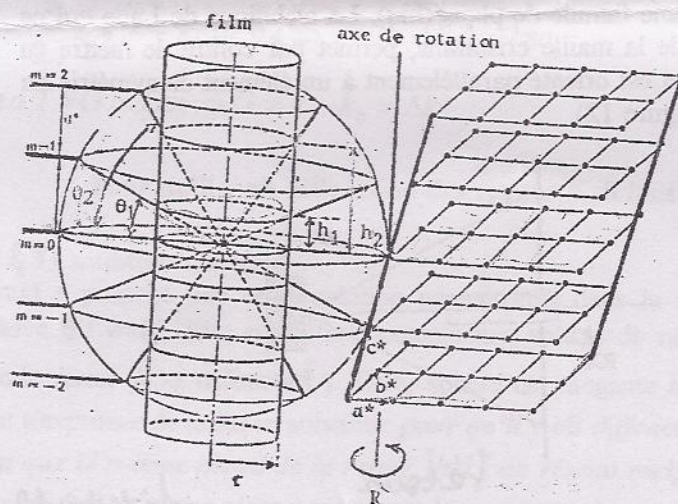


figure 13

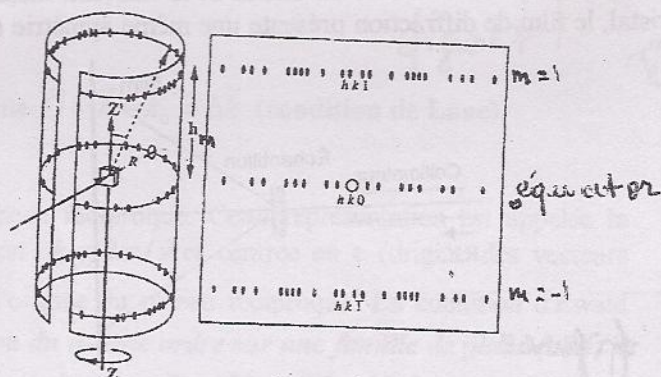


figure 14

*** Détermination du paramètre

Soit h_m la distance de la strate d'ordre m à la strate équatoriale et R le rayon de la chambre cylindrique. Le paramètre d'une maille est donné par la relation suivante:

$$a = \frac{m \lambda}{\sin \left(\arctg \left(\frac{h_m}{R} \right) \right)}$$

IV 6 2 Diffraction par un échantillon polycristallin

Les principes généraux de la diffraction des rayons X ont été réalisés dans le cas de la diffraction par un monocristal. Cette situation a donné lieu à un très grand nombre d'études qui ont permis en particulier de décrire la structure des cristaux. Cependant d'autres études, que nous détaillons sont réalisées sur les échantillons polycristallins. Ces cristaux ont alors des tailles très faibles de l'ordre du micro et ne peuvent pas être isolés pour

être caractérisés comme des monocristaux. Nous verrons que certaines techniques expérimentales permettent toutefois de les étudier. Ces expériences sont appelées méthodes de poudre.

Considérons un échantillon polycristallin irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. Cet échantillon contient un nombre très élevé de grains qui ont une orientation aléatoire. Pour chaque famille de plans (hkl), un grand nombre de grains se trouvent en position de Bragg et se diffractent avec le même angle θ dans toutes les directions. Les faisceaux diffractés de chaque plan (hkl) seront sous forme d'une sphère. L'intersection de cette sphère avec la sphère d'Ewald permet d'obtenir un cercle. Les faisceaux diffractés seront donc sous forme des cônes dont le demi-angle au sommet de chaque cône égal à 2θ (figure 15).

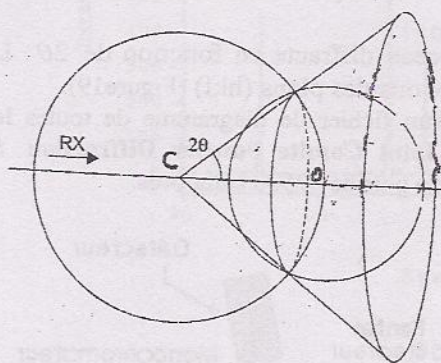
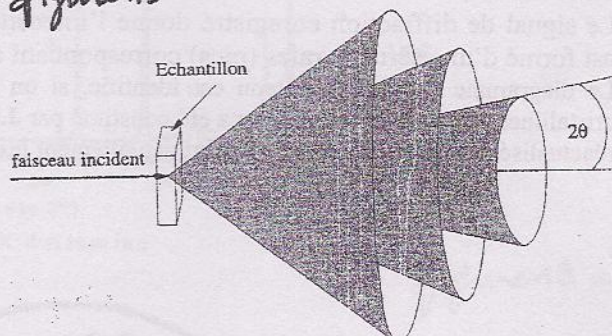


figure 15



1- Méthode de Debye- Scherrer

C'est à l'aide d'un montage de ce type, qu'en 1916 P. Debye et P. Scherrer en Allemagne, puis en 1918 A. W. Hull aux états unis ont réalisés les premières expériences de diffraction sur des échantillons polycristallins. Le schéma de principe de montage est présenté sur la figure 16. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique. Les rayonnements diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur cylindrique placé de telle sorte que l'échantillon soit sur son axe.

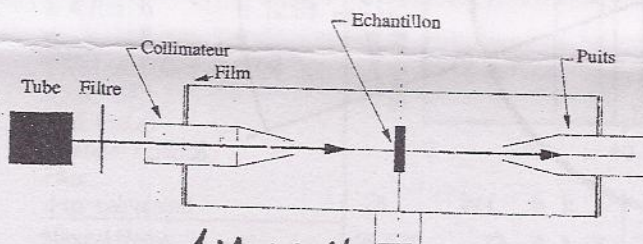


figure 16

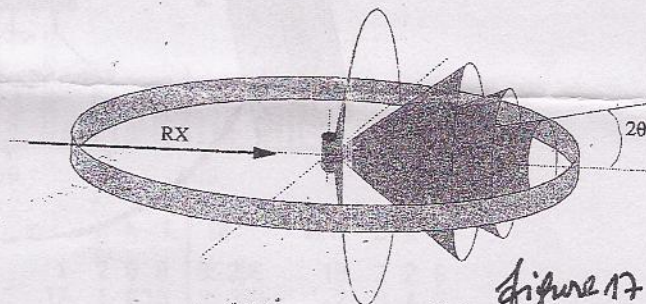


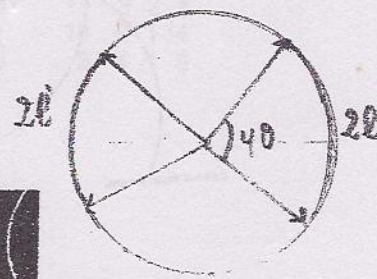
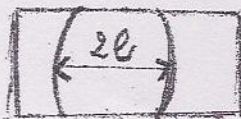
figure 17

** Montage

Les rayons pénètrent dans une chambre cylindrique sur l'axe de laquelle est placé l'échantillon. Les faisceaux diffractés sont enregistrés sur un film placé sur la paroi interne de la chambre. L'intersection des cônes de diffraction et du film donne des arcs de diffraction dont la courbure varie avec l'angle de diffraction. Les arcs deviennent des droites pour $2\theta = 180^\circ$ et leur courbure s'inverse au-delà (figure 17). Afin d'obtenir un faisceau relativement fin, on ajoute au montage un collimateur. Le faisceau transmis (non diffracté) est très intense et conduit à un noircissement très important du film. Ce phénomène peut être éliminé en ajoutant au montage un puit. L'angle de diffraction peut être déterminé à partir du film comme suit:

$$2l = 4\theta R \Rightarrow \theta(\text{rad}) = \frac{2l}{4R} \Rightarrow \theta(^{\circ}) = \frac{2l}{4R} \times \frac{360}{2\pi} = \frac{2l}{4R} \times \frac{180}{\pi}$$

$$= \frac{2l}{2R} \times \frac{90}{\pi} = \frac{2l}{R} \times \frac{45}{\pi} = \frac{2l}{D} \times \frac{90}{\pi}$$



Dans le montage pour un arc du spectre dans le retour est donné par la relation:

$$2l' = (2\pi - 4\theta)R \Rightarrow \theta = \frac{\pi}{2} - \frac{2l'}{4R} \Rightarrow \theta(^{\circ}) = 90 - \frac{2l'}{2R} \frac{90}{\pi} = 90 \left(1 - \frac{2l'}{2R\pi} \right)$$

2. Diffractomètre à poudres

Pour éliminer les erreurs dues au film de Deby Scherrer, la meilleure solution consiste à remplacer le film par un détecteur, solution utilisée dans le diffractomètre à poudres, dont la figure 18 explique le fonctionnement. L'échantillon est plan. La source S de rayons X est placée sur le cercle du diffractomètre, perpendiculairement à son plan. Le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse constante et réglable ω . La fente F d'entrée se déplace sur le cercle C à une vitesse 2ω . L'échantillon et le compteur sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence θ du faisceau sur l'échantillon est nul. La source S l'axe C et la fente F se trouvent rigoureusement dans le même plan lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en 2θ .

Le signal de diffraction enregistré donne l'intensité du faisceau diffracté en fonction de 2θ . Le spectre est formé d'une série de raies (pics) correspondant aux réflexions des plans (hkl) (Figure 19).

Le diagramme de poudre obtenu est identifié, si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par J.C.P.D.S (Joint Comite Powder Diffraction Standard) réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69500 composés.

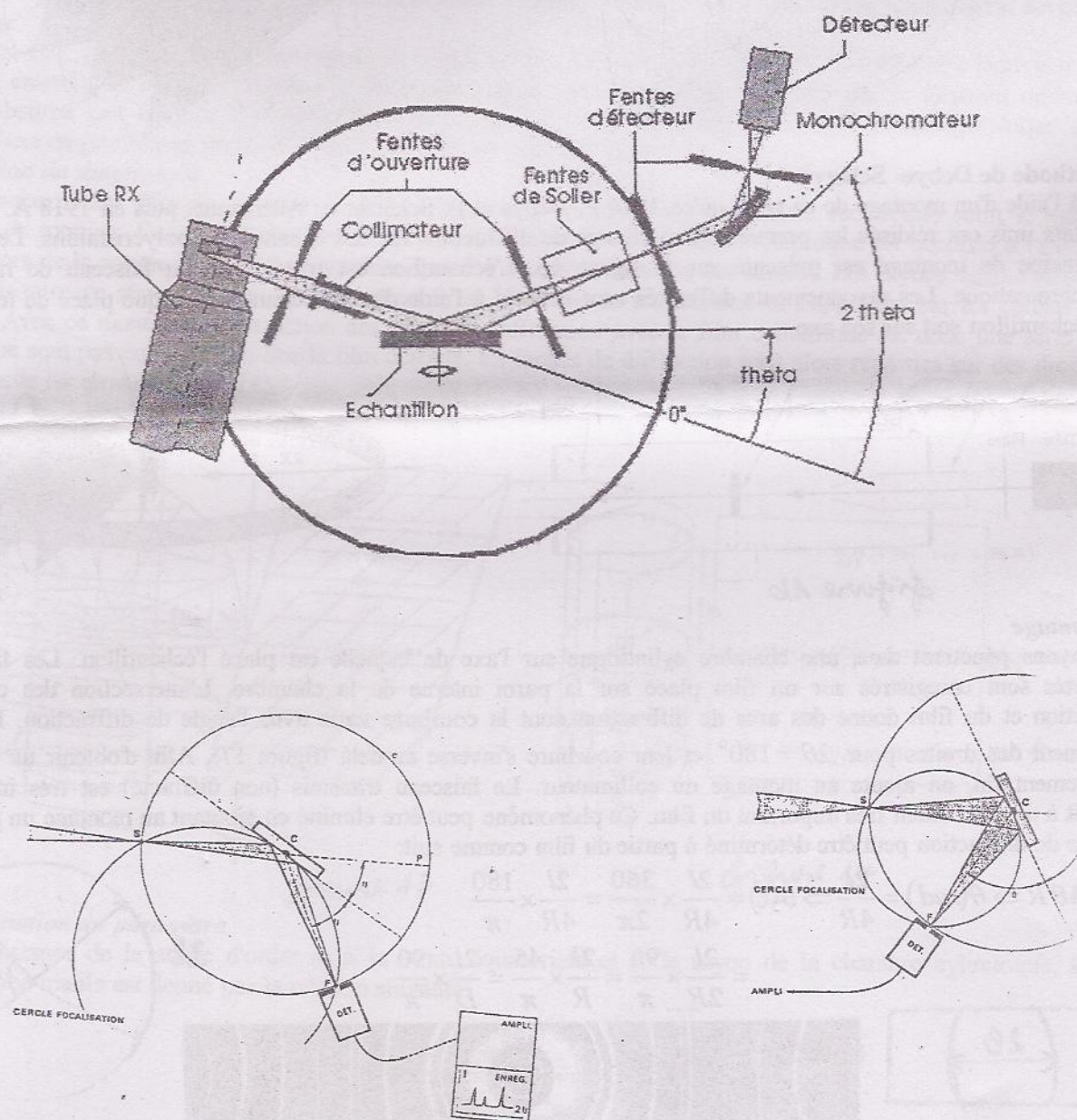


Figure 18

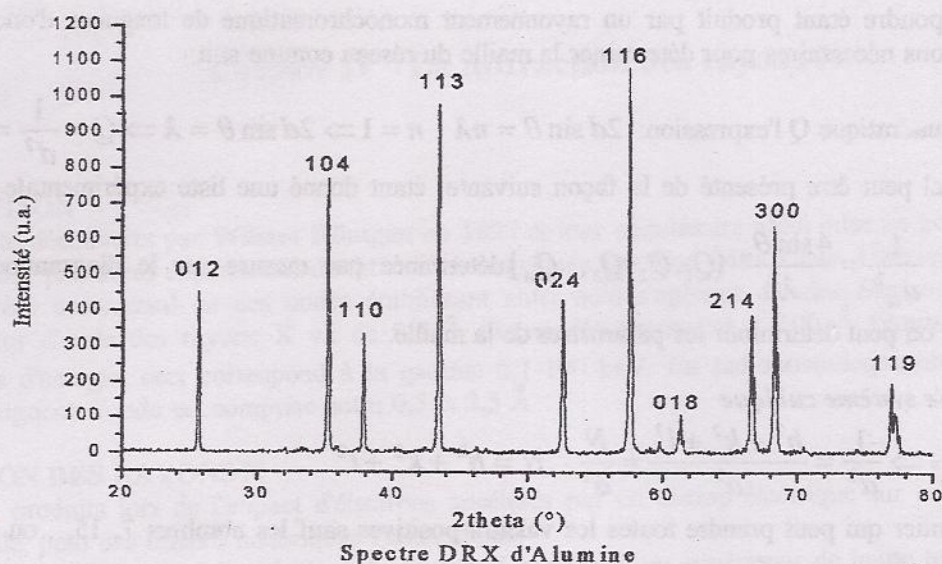


Figure 13

43-1484 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 101.96

Volume[CD]: 254.84

Dx: 3.986 Dm:

S.G.: R3c (167)

Cell Parameters:

a 4.759 b c 12.99

α β γ

SS/FOM: F30=416(0024, 30)

I/cor: .977

Rad: CuKα1

Lambda: 1.54056

Filter:

d-sp: calculated

Mineral Name:

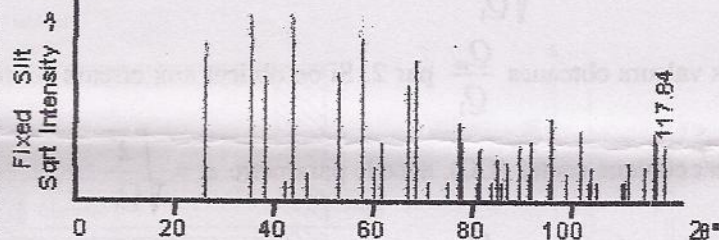
Corundum, syn

Al2O3

Aluminum Oxide

Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA,

ICDD Grant-in-Aid, (1991)



2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
25.576	72	0	1	2	74.300	1	2	0	8	95.236	19	2	2	6
35.150	98	1	0	4	76.873	17	1	0	10	98.380	2	0	4	2
37.767	44	1	1	0	77.234	10	1	1	9	101.06	14	2	1	10
41.683	1	0	0	6	80.415	1	2	1	7	102.81	<1	1	1	12
43.340	100	1	1	3	80.692	7	2	2	0	103.30	3	4	0	4
46.175	2	2	0	2	83.208	1	3	0	6	104.63	<1	1	3	7
52.548	48	0	2	4	84.348	5	2	2	3	109.52	1	3	2	1
57.498	96	1	1	6	85.135	<1	1	3	1	109.85	<1	1	2	11
59.738	3	2	1	1	86.347	4	3	1	2	110.81	<1	2	3	2
61.124	4	1	2	2	86.500	4	1	2	8	110.97	4	3	1	8
61.303	9	0	1	8	88.997	8	0	2	10	114.06	3	2	2	9
66.514	38	2	1	4	90.705	2	0	0	12	116.08	13	3	2	4
68.202	57	3	0	0	91.173	10	1	3	4	116.61	10	0	1	14
70.411	1	1	2	5	94.816	<1	3	1	5	117.83	8	4	1	0

Figure 3

**Détermination du réseau cristallin

Le diagramme de poudre étant produit par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , il contient toutes les informations nécessaires pour déterminer la maille du réseau comme suit:

On appelle forme quadratique Q l'expression: $2d \sin \theta = n\lambda$ $n=1 \Rightarrow 2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow Q = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Le problème général peut être présenté de la façon suivante: étant donné une liste expérimentale de nombres Q_m

décroissants; $Q_m = \frac{1}{d_m^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_m}{\lambda^2} (Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n)$ déterminée par mesure sur le diagramme de poudre. A partir de cette liste, on peut déterminer les paramètres de la maille.

Par exemple pour le système cubique

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2} \quad N = h^2 + k^2 + l^2$$

N est un nombre entier qui peut prendre toutes les valeurs positives sauf les nombres 7, 15, ... ou les nombres qui ont l'expression

Il en résulte les opérations suivantes pour le système cubique:

- Dresser la liste de $Q_m = \frac{4 \sin^2 \theta_m}{\lambda^2} (Q_1 < Q_2 < Q_3 < \dots < Q_n)$

- Diviser tous les Q_m par Q_1 , si on obtient aux erreurs de mesure près, la suite de nombres entiers, le réseau est cubique simple, avec le paramètre $a = \sqrt{\frac{1}{Q_1}}$.

- Si non, on multiplie les valeurs obtenues $\frac{Q_m}{Q_1}$ par 2. Si on obtient aux erreurs de mesure près, la suite de nombres entiers pairs, le réseau est cubique centré (CC), avec le paramètre $a = \sqrt{\frac{2}{Q_1}}$.

- Si non, on multiplie les valeurs obtenues $\frac{Q_m}{Q_1}$ par 3. Si on obtient aux erreurs de mesure près, la suite de nombres entiers 3, 4, ..., le réseau est cubique à faces centrées (CFC), avec le paramètre $a = \sqrt{\frac{3}{Q_1}}$. Voir le tableau 4.

hkl	N correspondant à l (hkl) ≠ 0			
	P tous hkl	l h+k+l=2n	F h, k, l, même parité	Diamant
100	1			
110	2	2		
111	3		3	3
200	4	4	4	
210	5			
211	6	6		
220	8	8	8	8
300	9			
321	10	10		
310	11		11	11
311	12	12	12	
222	13			
320	14	14		
321	16	16	16	16
400	17			
410	18	18		
322	19		19	19
411	20	20	20	
330	21			
331	22	22		
420	24	24	24	24
421	25			
332				
430				

Tableau 4.