

Correction TD2 **RADIOCRISTALLOGRAPHIE**

EXERCICE 1

1°), 2°), 3°).

ASTUCE :

Pour déterminer le mode du réseau, il suffit de suivre les règles suivantes :

- ✚ Si on calcule $(d_1/d_i)^2$ et on obtient la suite des nombres entiers sauf les nombres 7, 15, 23 et 31 $\Rightarrow$ **Mode P.**
- ✚ Si on multiplie $(d_1/d_i)^2$ par 2 et on obtient la suite des nombres pairs (2, 4, 6, 8 ...) $\Rightarrow$ **Mode I.**
- ✚ Si on multiplie $(d_1/d_i)^2$ par 3 et on obtient la suite des nombres 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20 $\Rightarrow$ **Mode F.**

Composé BaZrO ₃ (mode P)				
d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
4,1815	1	1	100	4,1815
2,9567	2	2	110	4,1814
2,4141	3	3	111	4,1813
2,0907	4	4	200	4,1814
1,8700	5	5	210	4,1814
1,7070	6	6	211	4,1812
1,4783	8	8	220	4,1812
1,3938	9	9	300	4,1814
1,3223	10	10	310	4,1814
1,2607	11	11	311	4,1812
1,2071	12	12	222	4,1815
1,1597	13	13	320	4,1813
1,1175	14	14	321	4,1813
				$a_{moy} = \frac{\sum a_i}{13} = 4,1813 \text{ Å}$

4°)

Mode de réseau du composé A : P				
d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
12,40	1	1	100	12,40
8,77	2	2	110	12,40
7,16	3	3	111	12,40
6,20	4	4	200	12,40
5,54	5	5	210	12,38
5,06	6	6	211	12,39
4,38	8	8	220	12,38
				$a_{moy} = 12,39 \text{ Å}$

Mode de réseau du composé B : F					
d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$3 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
3,123	1	3	3	111	5,409
2,705	1,33	4	4	200	5,410
1,912	2,66	8	8	220	5,407
1,633	3,65	11	11	311	5,416
1,561	4	12	12	222	5,407
1,353	5,32	16	16	400	5,412
1,241	6,33	19	19	331	5,409
					$a_{moy} = 5,410 \text{ Å}$

Mode de réseau du composé C : I					
d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$2 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
6,6538	1	2	2	110	9,4098
4,7050	2	4	4	200	9,4100
3,8416	3	6	6	211	9,4099
3,3269	4	8	8	220	9,4098
2,9757	5	10	10	310	9,4099
2,7164	6	12	12	222	9,4098
2,5149	7	14	14	321	9,4098
					$a_{moy} = 9,4098 \text{ Å}$

EXERCICE 2

1°)

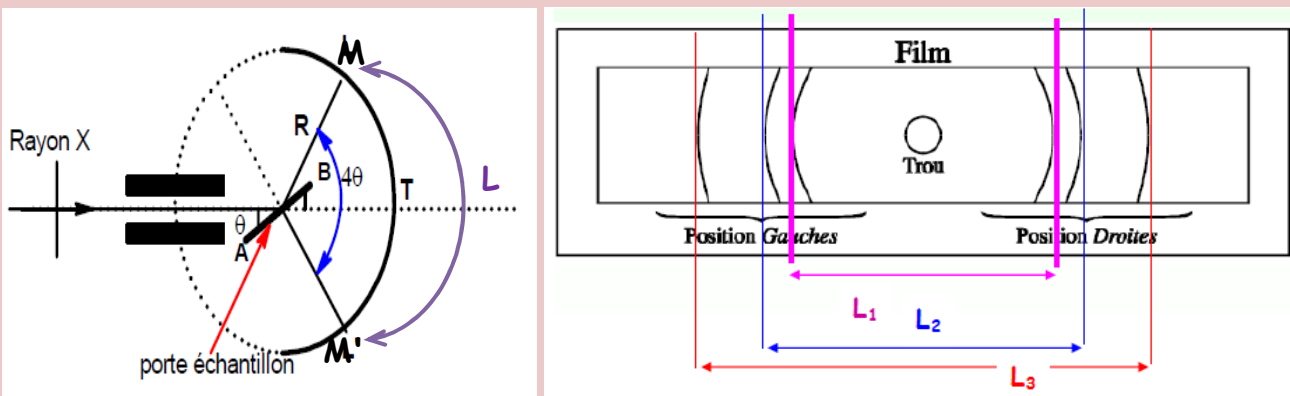
RAPPEL : Méthode de DEBYE-SHERRER.

L'échantillon est placé sous forme d'un petit bâtonnet dans une chambre circulaire dont le pourtour est couvert par un film sensible.

Nous supposons que l'échantillon est constitué par un ensemble de cristaux, on peut supposer que ceux-ci sont orientés dans toutes les directions et que leurs plans réticulaires font avec les rayons X tous les angles possibles. Seuls qui vont diffracter, ceux qui font un angle qui respecte la loi de BRAGG.

Soit un cristal avec une famille de plans parallèles à AB, faisant un angle θ avec le rayon X, fournira un rayon diffracté OM, le même phénomène se produira lorsqu'on fait tourner l'échantillon, en gardant le même angle, autour de l'axe OT. La diffraction est sous forme d'un cône d'angle 4θ par rapport à la tache au centre du film.

Le film est sous forme d'un rectangle, donc les cônes sont représentés par des raies symétriques, dont la courbure diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre. À chaque famille de plans réticulaires, correspond deux raies symétriques.



Si on veut calculer l'angle de Bragg, il suffit de mesurer la distance entre les raies symétriques

D'où on obtient la relation suivante : $L = 4R\theta$ (rad).

Avec : la circonférence $C = 2\pi R = 240\text{mm}$.

Donc la relation précédente deviendra :

$$\theta(\text{rad}) = \frac{\pi L}{2C}$$

2°) On a la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \Rightarrow d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{\pi L}{2C}\right)}$

Mode de réseau : F					
L (mm)	d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$3 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
57,7	2,0882	1	3	3	3,6168
67,4	1,8034	1,34	4	4	3,6068
99	1,2757	2,67	8	8	3,6082
120	1,0889	3,67	11	11	3,6114
126,9	1,0429	4	12	12	3,6127
155,8	0,9038	5,33	16	16	3,6152
182	0,8290	6,34	19	19	3,6135
192,9	0,8080	6,67	20	20	3,6134

3°)

RAPPEL : Calcul d'incertitude.

Pour le calcul d'une incertitude d'une grandeur X, nous utiliserons les règles suivantes :

- **Incertitude absolue sur une somme (ou une différence) :**

L'incertitude absolue sur une somme (ou une différence) est la somme des incertitudes absolues sur chaque terme.

Exemple : $X = a - b + 2c \Rightarrow \Delta X = \Delta a + \Delta b + 2\Delta c$.

- **Incertitude relative sur un produit (ou un quotient) :**

L'incertitude relative sur un produit (ou un quotient) dont les termes sont indépendants, est la somme des incertitudes relatives sur chacun des termes.

Exemple : $X = \frac{a \cdot b}{c} \Rightarrow \ln X = \ln a + \ln b - \ln c \Rightarrow \frac{dX}{X} = \frac{da}{a} + \frac{db}{b} - \frac{dc}{c} \Rightarrow \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c}$

- **Incertitude relative d'une expression plus complexe :**

Si l'expression permettant de calculer X fait intervenir des sommes (ou des différences) et des produits (ou des quotients), il faut déterminer l'expression de l'incertitude en employant la méthode suivante :

Exemple : $X = \frac{a - b}{c}$ (valable seulement si a, b et c sont indépendants).

En prenant le logarithme, on obtient : $\ln X = \ln(a - b) - \ln c$.

Donc : $\frac{dX}{X} = \frac{d(a - b)}{a - b} - \frac{dc}{c} \Rightarrow \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a - b} + \frac{\Delta c}{c}$

On a : $L = 4R\theta \Rightarrow \ln(L) = \ln(4) + \ln(R) + \ln(\theta)$

$$\Rightarrow \frac{dL}{L} = \frac{d\theta}{\theta}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta \theta}{\theta}$$

$$\Rightarrow \Delta \theta = \frac{\theta}{L} \Delta L$$

Donc : $\Delta \theta = \frac{\Delta L}{4R}$

A.N : $\Delta \theta = \frac{0,1}{4 \times \frac{240}{2\pi}} = 6,54.10^{-4} \text{ rad}$

4°) On a : $2d\sin\theta = \lambda \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$

$$\Rightarrow \ln d = \ln \lambda - \ln 2 - \ln(\sin\theta)$$

$$\Rightarrow \frac{dd}{d} = -\frac{d\sin\theta}{\sin\theta}$$

$$\Rightarrow \frac{dd}{d} = -\frac{\cos\theta}{\sin\theta} d\theta$$

Donc : $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\tan\theta}$

Pour $\theta = 30^\circ$: $\frac{\Delta d}{d} = \frac{6,54.10^{-4}}{\tan(30)} = 1,13.10^{-3}$

Pour $\theta = 60^\circ$: $\frac{\Delta d}{d} = \frac{6,54.10^{-4}}{\tan(60)} = 3,77.10^{-4}$

5°) On voit d'après le résultat obtenu dans **4°)**, que lorsque θ augmente l'erreur relative (ou bien l'incertitude relative) $\frac{\Delta d}{d}$ sur la distance réticulaire "d" diminue, c'est-à-dire que la distance réticulaire aussi à son tour diminue puisqu'elle est inversement proportionnelle à θ $\left(d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \right)$, ce qui va donner une valeur précise du paramètre cristallin a sans calculer le a_{moy} .

6°) Pour une valeur faible valeur de la distance réticulaire, on a : $a = 0,8080\sqrt{20} = 6,6134 \text{ \AA}$.

EXERCICE 3

1°)

Mode de réseau : I						
θ (°)	d_{hkl} (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$2 \times \left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
20,135	2,2377	1	2	2	110	3,1645
29,215	1,5781	2	4	4	200	3,1562
36,762	1,2870	3	6	6	211	3,1524
43,657	1,1158	4	8	8	220	3,1559
50,450	0,9990	5	10	10	310	3,1591
57,745	0,9108	6	12	12	222	3,1551
66,050	0,8428	7	14	14	321	3,1534
78,010	0,7874	8	16	16	400	3,1496

2°) On a : $a = 0,7874\sqrt{16} = 3,1496 \text{ Å}$.

3°) On sait que l'expression de la distance réticulaire dans le système quadratique est :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right)$$

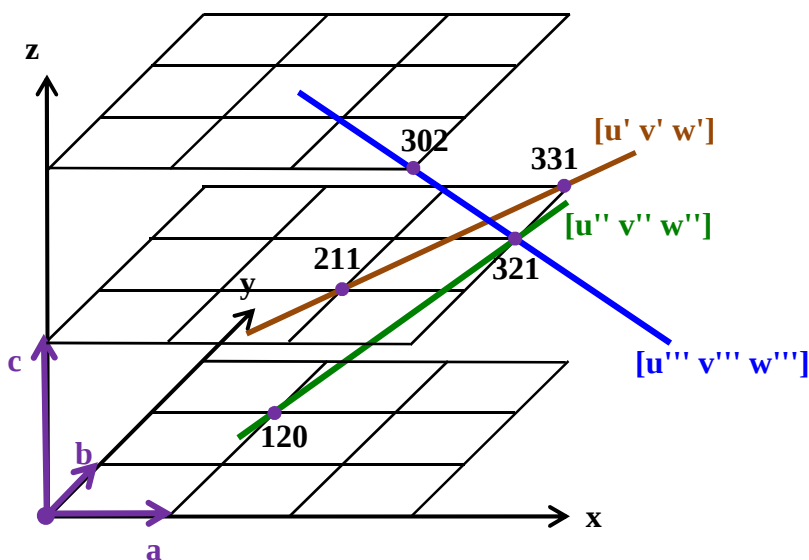
$$\text{D'après la loi de Bragg : } 2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\text{Donc : } \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} = \frac{\lambda^2}{4} \frac{1}{a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right)$$

$$\text{Par suite : } \sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 \left[(h^2 + k^2) + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]$$

EXERCICE 4

1°)



2°) On a : $[\mathbf{u}'\mathbf{v}'\mathbf{w}'] = [120]$, $[\mathbf{u}''\mathbf{v}''\mathbf{w}''] = [201]$ et $[\mathbf{u}'''\mathbf{v}'''\mathbf{w}'''] = [02\bar{1}]$ ou $[\bar{0}21]$

3°) On pose : $\vec{r}' = \vec{a} + 2\vec{b}$, $\vec{r}'' = 2\vec{a} + \vec{c}$ et $\vec{r}''' = 2\vec{b} - \vec{c}$

$$\text{Donc : } \begin{cases} |\vec{r}'| = \sqrt{(\vec{a} + 2\vec{b})^2} = \sqrt{\vec{a}^2 + 4\vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{b}^2} \\ |\vec{r}''| = \sqrt{(2\vec{a} + \vec{c})^2} = \sqrt{4\vec{a}^2 + 4\vec{a} \cdot \vec{c} + \vec{c}^2} \\ |\vec{r}'''| = \sqrt{(2\vec{b} - \vec{c})^2} = \sqrt{4\vec{b}^2 - 4\vec{b} \cdot \vec{c} + \vec{c}^2} \end{cases}$$

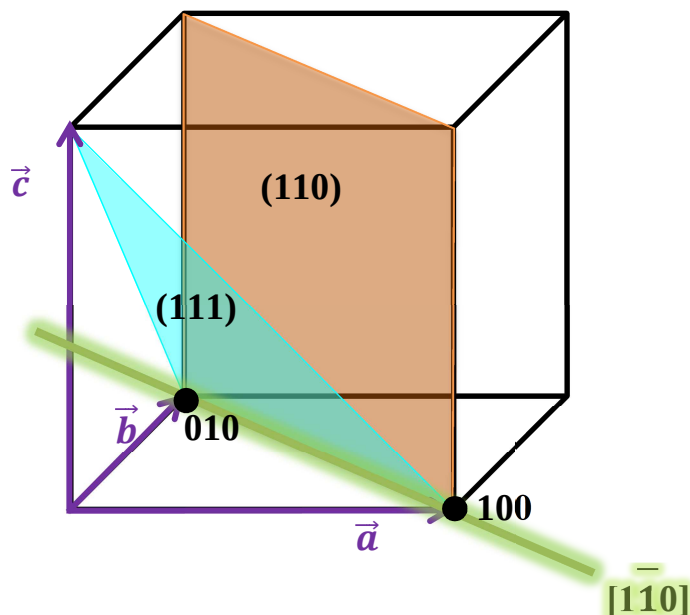
On sait que dans le système Orthorhombique, on a : $\begin{cases} a \neq b \neq c \\ \alpha = \left(\vec{b}, \vec{c} \right) = 90^\circ, \beta = \left(\vec{a}, \vec{c} \right) = 90^\circ, \gamma = \left(\vec{a}, \vec{b} \right) = 90^\circ \end{cases}$

Donc les produits scalaires $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = 0$.

$$\text{Par suite : } \begin{cases} |\vec{r}'| = \sqrt{a^2 + b^2} \\ |\vec{r}''| = \sqrt{4a^2 + c^2} \\ |\vec{r}'''| = \sqrt{4b^2 + c^2} \end{cases}$$

EXERCICE 5

1°)



2°)

RAPPEL : Relation d'appartenance.

Soit une rangée réciproque $[h \ k \ l]^* (\vec{N}_{hkl}^*)$, étant perpendiculaire au plan $(h \ k \ l)$, est perpendiculaire à toute rangée $[u \ v \ w] (\vec{R}_{uvw})$ contenue dans ce plan. Le produit scalaire $\vec{N}_{hkl}^* \cdot \vec{R}_{uvw}$ est donc **nul** et les indices de la rangée $[u \ v \ w]$ sont liés aux indices des plans par la relation : **$hu + kv + lw = 0$** .

On a : $[u \ v \ w] \in (1 \ 1 \ 0)$, alors : $1u + 1v + 0w = u + v = 0$.

Et : $[u \ v \ w] \in (1 \ 1 \ 1)$, alors : $1u + 1v + 1w = u + v + w = 0$.

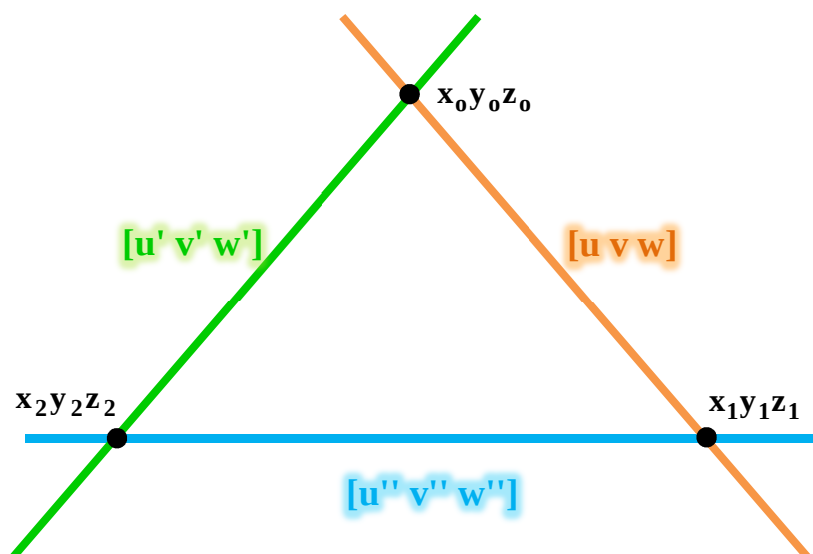
Donc on résout le système suivant :
$$\begin{cases} u + v = 0 \\ u + v + w = 0 \end{cases}, \text{ d'où : } \begin{cases} u = -v \\ w = 0 \end{cases}$$

Si on prend $u = 1$, donc :
$$\begin{cases} u = 1 \\ v = -1 \\ w = 0 \end{cases}$$

Alors l'intersection c'est la rangée $[1\bar{1}0]$ ou $[\bar{1}10]$.

EXERCICE 6

1°)



D'après la relation d'appartenance, on aura :

$$\begin{cases} hu + kv + lw = 0 \\ hu' + kv' + lw' = 0 \\ hu'' + kv'' + lw'' = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h(x_1 - x_0) + k(y_1 - y_0) + l(z_1 - z_0) = 0 \\ h(x_2 - x_0) + k(y_2 - y_0) + l(z_2 - z_0) = 0 \\ h(x_2 - x_1) + k(y_2 - y_1) + l(z_2 - z_1) = 0 \end{cases}$$

Pour le 1^{er} plan :

$$\text{On : } \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3 \end{pmatrix}$$

$$\text{Alors : } \begin{cases} h(0-1) + k(1-0) + l(0-0) = 0 \\ h(0-1) + k(0-0) + l(3-0) = 0 \\ h(0-0) + k(0-1) + l(3-0) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h - k = 0 \\ h - 3l = 0 \\ k - 3l = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h = k \\ h - 3l = 0 \\ k - 3l = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h = k \\ h - 3l = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h = k \\ l = h/3 \end{cases}$$

$$\text{Si on prend } h = 1, \text{ donc } \begin{cases} h = 1 \\ k = 1 \\ l = 1/3 \end{cases}$$

Par suite on obtient le plan **(3 3 1)**.

Pour le 2^{ème} plan :

$$\text{On : } \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Alors : } \begin{cases} h(1-1) + k(1-1) + l(0-1) = 0 \\ h(0-1) + k(2-1) + l(0-1) = 0 \\ h(0-1) + k(2-1) + l(0-0) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \\ h - k + l = 0 \\ h - k = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \\ h - k + l = 0 \\ h = k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \\ h = k \end{cases}$$

$$\text{Si on prend } h = 1, \text{ donc } \begin{cases} h = 1 \\ k = 1 \\ l = 0 \end{cases}$$

Par suite on obtient le plan **(1 1 0)**.

2°)

