



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

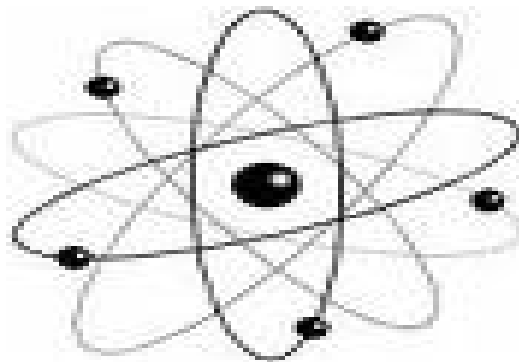


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**Etude des diagrammes de diffraction des rayons X
des composés ioniques de type NaCl**

Présentée par :

Meriem DJOUAMA

Devant le Jury Composé par :

Malika NOUADJI

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Président

Ghania BENCHABANE

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Rapporteur

Majda HAMZAOU

M.C. « B »

Université Med Khider - Biskra

Examineur

Année Universitaire

2013-2014

Dédicace

A Mes chers parents.

A Et mon époux.

A Mes sœurs et leurs époux et leurs enfants.

A Toute ma famille.

A Toutes mes amies et mes collègues.



A toutes ces étonnantes personnes qui font autre part de ce travail par leurs soutiens, encouragements et n'importe genre d'aide sincèrement c'est un très grand plaisir pour moi.

Pour tous ces personnes

Je dédie ce modeste travail

REMERCEMENTS

Avant tous, nous remercions « DIEU » qui nous a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail de recherche a été réalisé dans nos laboratoires de physique, de laboratoire de DRX à l'Université Mohamed Khider de Biskra.

*Je remercie mon encadreur « **Benchabane Ghania** », M.C.B à l'Université de Biskra pour ses orientations constructives vers une vision appropriée de voir les choses ainsi que la façon de traiter et savoir surmonter les difficultés rencontrées par ses conseils riches et son contribution durant les périodes de consultation.*

*Je tiens à exprimer mes profondes gratitude à « Melle. **Nouadji.Malika (M.C.B)** » pour l'honneur qu'elle accepte de présider le jury de ce mémoire et pour leur aide et ses conseils.*

*Ainsi que « Madame **Hamzaoui Majda (M.C.B)** » qui a bien accepté de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

*Que Madame **Abba Malika**, M.C.B à l'Université de Biskra trouve ici l'expression de ma gratitude distinguée pour tout l'effort fourni pour mener à terme ce travail.*

*Monsieur **Brahim Gasmi**, ingénieur et responsable du laboratoire MEB et DRX à l'Université de Biskra qui m'a beaucoup aidé dans les analyses de DRX.*

*Je remercie ainsi Madame **Saida Seghirou**, ingénieur d'état et chef de laboratoire de physique.*

Pour finir, mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants du Département de physique, le personnel technique et administratif ainsi qu'à mes collègues de la promotion du 2013-2014.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : La diffraction des RX et la méthode des poudres

I. Généralités sur les rayons X.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Nature des rayons X.....	4
I.3. Production des rayons X.....	5
I.4. Spectre d'émission d'un tube à RX.....	6
I.4.1. Spectre continu.....	6
I.4.2. Raies caractéristiques.....	8
II. Diffraction des rayons X.....	10
II.1. Introduction.....	10
II.2. Principe de la diffraction des RX par les cristaux.....	11
II.3. Condition de BRAGG.....	12
III. Méthode des poudres.....	13
III.1. Définition d'une poudre.....	13
III.2. Principe de la méthode des poudres.....	14
III.2.1. Diffractomètre Bragg – Brentano.....	14
III.2.1.1. La configuration θ - θ	14
III.2.1.2. La configuration θ - 2θ	15
III.2.2. Diagramme de poudre.....	15
III.3. Applications des méthodes de poudre.....	16
IV. Simulation globale d'un diffractogramme.....	16
IV.1. L'intensité du fond continu.....	17
IV.1.1. Fond continu instrumental.....	17
IV.1.2. Fond continu d'échantillon.....	17
IV.2. Position des raies de diffraction.....	17
IV.3. Intensités intégrées.....	18
IV.3.1. Facteur de multiplicité.....	19
IV.3.2. Facteur de polarisation.....	20
IV.3.3. Facteur de Lorentz.....	20
IV.3.4. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie.....	20
IV.3.5. Facteur de température.....	21

Sommaire

V. Les composés ioniques de type NaCl.....	21
V.1. Introduction.....	21
V.2. Structure cristalline du chlorure de sodium.....	22
V.3. Liaison ionique.....	23
V.4. Données cristallographiques de quelques composés de type NaCl.....	24

Chapitre 2 : Bases de données des diffractogrammes de poudres.

I.1. Introduction.....	26
I.2. Les bases de données de diffractogrammes de poudres utilisées.....	26
I.2.1. Les fichiers " PDF" (Powder Diffraction File).....	26
I.2.1.1. Historique.....	26
I.2.1.2. Les différents fichiers "PDF".....	28
I.2.1.3. Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec " PCPDFWIN "(→2004).....	29
I.2.2. La base de données « COD » (Crystallography Open Database)	31
II. Calcul des diagrammes de diffraction par le logiciel « CaRIne ».....	32
II.1. Introduction.....	32
II.2. Etapes de calcul des diagrammes de diffraction.....	32
II.2.1. Construction d'une nouvelle maille élémentaire.....	32
II.2.1.1. Fonction "Création" du Menu Maille	32
II.2.1.2. Fonction « Groupes d'espaces » du Menu Maille.....	33
II.2.2. Fonction « Création XRD » du Menu Spécial.....	33
II.2.3. Fonction « Sauver XRD vers fichier ASCII » du Menu Spécial.....	34

Chapitre 3 : Résultats est discussion

I. Introduction.....	36
II. Etude du diagramme de diffraction du composé NaCl.....	36
II.1. Calcul et discussion du facteur de structure.....	36
II.2. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments.....	38
II.3. Calcul du diagramme de diffraction de NaCl.....	39
II.3.1. Calcul des angles de Bragg.....	39
II.3.2. Calcul des intensités diffractées.....	41
II.4. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne"	44

Sommaire

II.5. Comparaison des diagrammes.....	46
III. Etude du diagramme de diffraction du composé KCl.....	48
III.1. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments.....	48
III.2. Calcul du diagramme de diffraction de KCl.....	50
III.2.1. Calcul des angles de Bragg.....	50
III.2.2. Calcul des intensités diffractées.....	51
III.3. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne ".....	54
III.4. Comparaison des diagrammes.....	56
IV. Etude du diagramme de diffraction du composé LiF.....	58
IV.1. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments.....	58
IV.2. Calcul du diagramme de diffraction de LiF.....	60
IV.2.1. Calcul des angles de Bragg.....	60
IV.2.2. Calcul des intensités diffractées.....	61
IV.3. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne ".....	64
IV.4. Comparaison des diagrammes	65
V. Etude structurale du composé LiF par la diffraction des rayons X.....	67
Conclusion générale	69
Référence.....	71

Introduction

générale

Introduction générale

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre.

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours des dernières décennies grâce à plusieurs facteurs : le développement de travaux théoriques sur la structure de la matière, la construction de nombreuses sources de radiation synchrotrique et de neutrons ainsi que le développement de nouvelles générations de détecteurs de surface.

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel.

La méthode de diffraction par poudre a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.

Dans un diffractogramme de poudre les "raies de diffraction" apparaissent au-dessus d'un fond continu. Elles sont caractérisées par trois types de paramètres : les paramètres de "positions des raies", et les paramètres d'"intensités des raies", et les paramètres de "formes de raies".

Si donc on veut simuler un diffractogramme théorique représentatif d'un diffractogramme expérimental précis, il faudra être en mesure de reproduire cet ensemble d'observations.

C'est dans ce dernier cadre, que le présent travail a été défini en soulignant les objectifs suivants :

Introduction générale

- Calcul des diagrammes de diffraction des rayons X ($I=f(2\theta)$) des composés ioniques de type NaCl.
- Comparaison des diagrammes calculés avec ceux de la base de données "PDF" (*Powder Diffraction File*) de "JCPDS-ICDD" (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre of Diffraction Data*).
- Comparaison des diagrammes calculés avec les diagrammes calculés par le logiciel "CaRIne Crystallography 3.1" (*Calcul et Représentation de Structures Cristallines*).

Notre mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur la diffraction des RX , la méthode des poudres et quelques propriétés des composés ioniques de type NaCl.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des bases de données des diffractogrammes de poudres et le calcul des diagrammes de diffraction par le logiciel "CaRIne".

Le troisième rassemble les résultats de l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des composés de type NaCl.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

I. Généralités sur les rayons X

I.1. Introduction

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications (tableau I.1) ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro [1].

Effet	Rayonnement incident		
	Infra-rouge	Lumière, UV	Rayons X
absorption	FTIR	spectrométrie d'absorption	radiographie
fluorescence		microscope laser	spectrométrie de fluorescence X
diffraction			diffraction X
effet photoélectrique			XPS, ESCA

Tableau I.1 - Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

I.2. Nature des rayons X

Les Rayons X sont des ondes électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations (Fig.I.1), qui va des longueurs d'onde très courtes de l'ordre de 10^{-4} nm jusqu'à celles de l'ordre de plusieurs kilomètres.

On appelle rayons X les radiations comprises entre 0,02 et 50 Å environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X : ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions élevées.

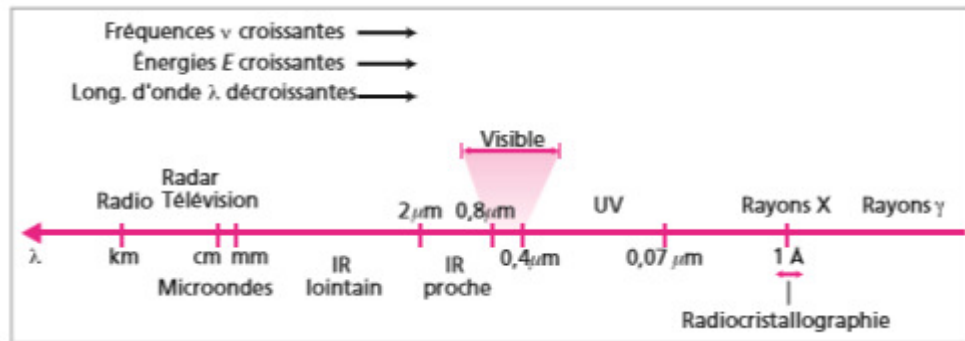


Figure I.1 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

L'ensemble des radiations électromagnétiques a fondamentalement une nature commune : ce qui les distingue dans leur interaction avec la matière est le paramètre qui caractérise chacune : la longueur d'onde λ , ou l'énergie E du photon. Un photon est une particule de masse nulle non chargée, se déplaçant à la vitesse de la lumière c et transportant une quantité d'énergie E déterminée.

I.3. Production des rayons X

Les faisceaux de rayons X sont généralement produits par des tubes à rayons X. Ce dernier fonctionne de la manière suivante : dans l'enceinte de verre, les électrons sont émis par la circulation d'un courant électrique dans un filament, la plupart du temps c'est le tungstène (W). Ils sont accélérés dans la direction d'une anode par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 50 KV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode (quelques matériaux pour l'anticathode (anode) : Cr, Fe, Co, Ni, Cu, W). Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts. D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique (eV) suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X.

L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un ralentissement des électrons, et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes. Une fraction importante de cette énergie ($\sim 99\%$) est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne de la substance. Le reste ($\sim 1\%$) est rayonné hors de la substance sous forme de photons X.

I.4. Spectre d'émission d'un tube à RX

Deux phénomènes bien distincts, basés sur l'interaction d'électrons avec les atomes, sont à l'origine de la production des rayons X, l'émission du spectre continu, d'une part, et celle des raies caractéristiques, d'autre part [2].

I.4.1. Spectre continu

Le spectre d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde. La figure I.2 donne l'exemple d'un spectre émis par une anticathode de tungstène. Les faits essentiels sont les suivants :

- Le spectre comporte un seuil d'émission brusque du côté des courtes longueurs d'onde. Cette limite inférieure est inversement proportionnelle à la tension appliquée.
- Quand la tension appliquée au tube croît, la proportion des radiations de courte longueur d'onde augmente : on dit que le rayonnement devient plus dur.

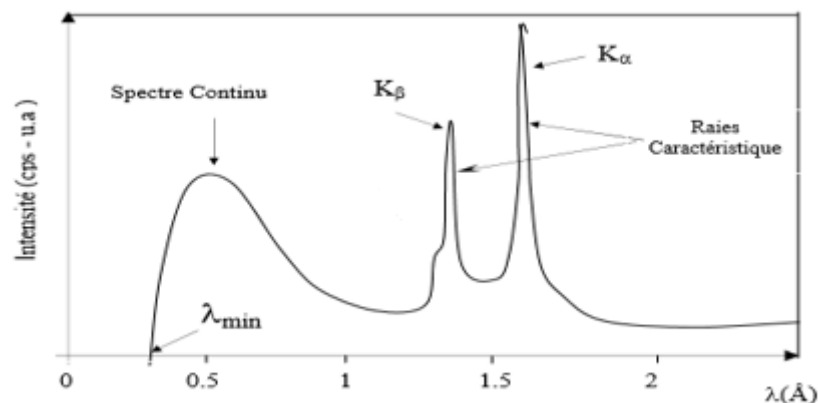


Figure I.2 : Spectre d'émission d'un tube à RX

La présence d'un seuil d'émission (λ minimale ou $h\nu$ Max) est expliquée par le transfert intégral de l'énergie incidente des électrons quand ceux-ci sont arrêtés brutalement dans la cible. Ainsi, l'énergie de l'électron incident égale à eV. Il existe donc une limite supérieure de la fréquence de la radiation ou bien une limite inférieure de la longueur d'onde.

$$\lambda_{\min} = c \times \nu_{\max} = c \times h/eV = \frac{12400}{V \text{ (volts)}} \quad (\text{I.1})$$

Où : **h** : est la constante de Planck

ν : la fréquence du rayonnement

e : la charge de l'électron

c : la vitesse de la lumière

La forme du spectre dépend de l'intensité I et de la tension V (Fig.I.4.a) appliquée entre le cathode et l'anode, du numéro Z de l'atome (Fig.I.4.b).

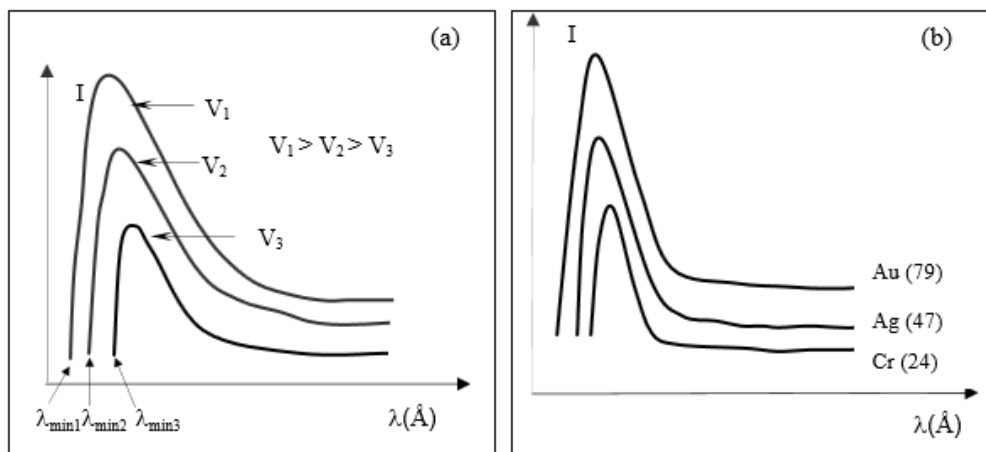


Figure I.4 : Variation du spectre contenu en fonction :

- (a) de la tension appliquée,
- (b) du numéro atomique Z du matériau cible pour une tension donnée.
- La courbe croit rapidement à partir d'une longueur d'onde minimale λ_{min} qui ne dépend pas de l'anticathode, mais qui décroît avec la tension V.
- Le maximum se situe approximativement aux 2/3 de λ_{min}
- L'intensité est proportionnelle au numéro atomique Z de l'anticathode et au carré V² de la tension appliquée.

I.4.2. Raies caractéristiques

Au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde, indépendantes des conditions de fonctionnement de tube, ne dépendent que de la nature de l'anticathode. Ce sont les raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode.

L'origine des raies caractéristiques est la suivante (Fig.I.5) : Certains atomes de l'anticathode, sous l'action du choc des électrons du faisceau cathodique, sont ionisés, c'est-à-dire qu'un électron gravitant autour du noyau est expulsé. L'atome se trouve alors dans un état excité.

Pour sa désexcitation, et pour retrouver un état stable, la place laissée libre (trou) est occupée par un électron d'une orbite plus éloignée du noyau : ce saut est accompagné d'une émission d'un photon correspondant à l'énergie que l'électron a perdu en se rapprochant du noyau dont la fréquence est proportionnelle à la différence des énergies de l'électron sur les orbites, avant et après la transition :

Si E_i ($i = k$) et E_f ($f = L$) sont les énergies initiale et finale, la raie émise aura la fréquence ν , telle que :

$$h \nu = E_i - E_f \quad (\text{I.2})$$

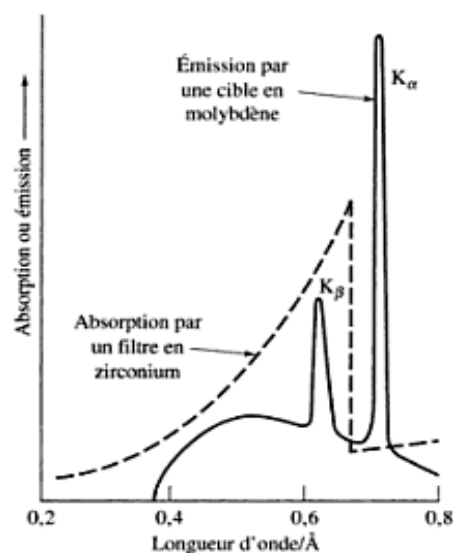


Figure I.5 :Spectre caractéristique

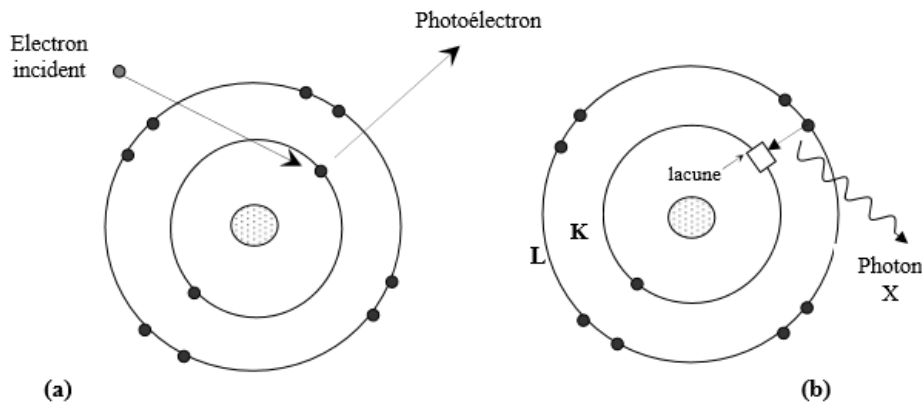


Figure I.6 : Excitation (a) et désexcitation (b) d'un atome

La figure I.5 montre les raies caractéristiques d'un atome de cuivre, par exemple, les transitions vers les niveaux K conduisent à des raies monochromatiques nommées : $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, etc. Il y a de même pour les autres transitions sur les autres niveaux L, M,...

Les transitions possibles ou probables sont déterminées par des règles de sélection définies en mécanique quantique :

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \tag{I.3}$$

n : nombre quantique principal qui définit la couche électronique. (K, L, M, N,...), $n=1, 2, 3, 4, \dots$

l : nombre quantique azimutal lié aux valeurs possibles du moment angulaire L de l'électron.

L définit la sous-couche notée s, p, d, f, ..., $l=0, 1, 2, 3, \dots (0 \leq l \leq n-1)$.

S : Le spin de l'électron prend les valeurs $\pm \frac{1}{2}$

J : Le nombre quantique j du moment angulaire total prend les valeurs $J=L+S$.

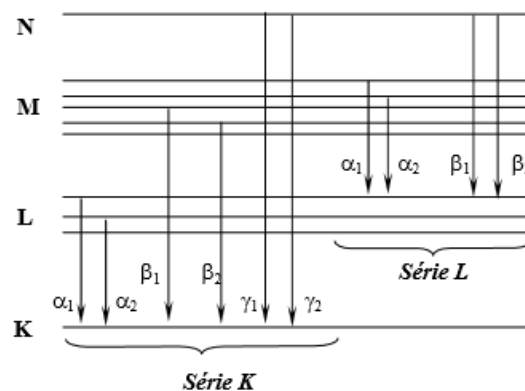


Figure I.7 : Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre.

Le tableau donne les longueurs d'ondes des raies K caractéristique de quelques matériaux les plus utilisés dans les tubes à rayon X.

Elément	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	K_{α} (Å)	$K_{\beta 1}$ (Å)
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

Tableau I.2 : Energies et longueurs d'onde des raies K caractéristiques des matériaux utilisés dans les tubes à RX.

II. Diffraction des rayons X

II.1. Introduction

Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et

ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

II.2. Principe de la diffraction des RX par les cristaux

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (Fig.I.8) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes [3].

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées [hkl]* du réseau réciproque.

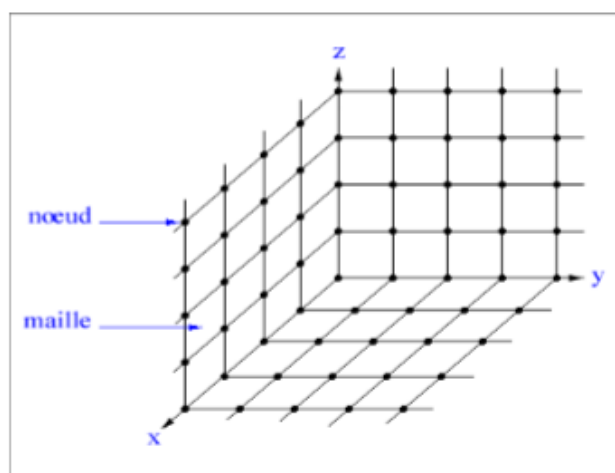


Figure I.8 : Organisation tri - périodique d'un cristal

II.3. Condition de BRAGG

Soit une famille de plans $\{hkl\}$ d'un cristal, caractérisée par une distance interréticulaire d_{hkl} , la diffraction se réalise si la différence de marche Δ (Eq I.4, Eq I.5) entre deux plans est égale à un multiple de la longueur d'onde λ (Fig.I.9).

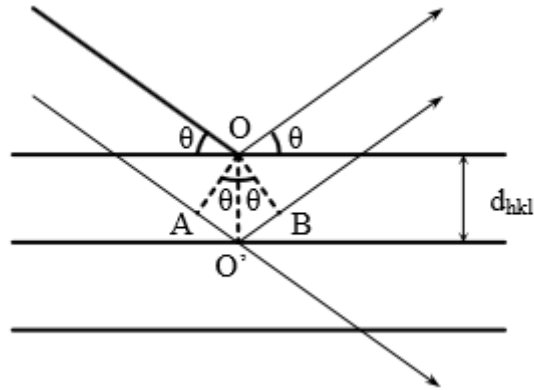


Figure I.9 : Théorie de la diffraction.

$$\Delta = AO' + O'B = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{I.4})$$

Où θ : l'angle de diffraction ;

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{I.5})$$

Cette relation représente la loi de Bragg, où n est l'ordre de diffraction ($n \in \mathbb{N}$) et h, k, l représente les indices de Miller (nombre premiers entre eux) [4].

III. Méthode des poudres

III.1. Définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [5] :

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à $10\ \mu\text{m}$.
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction (Fig. I.10).

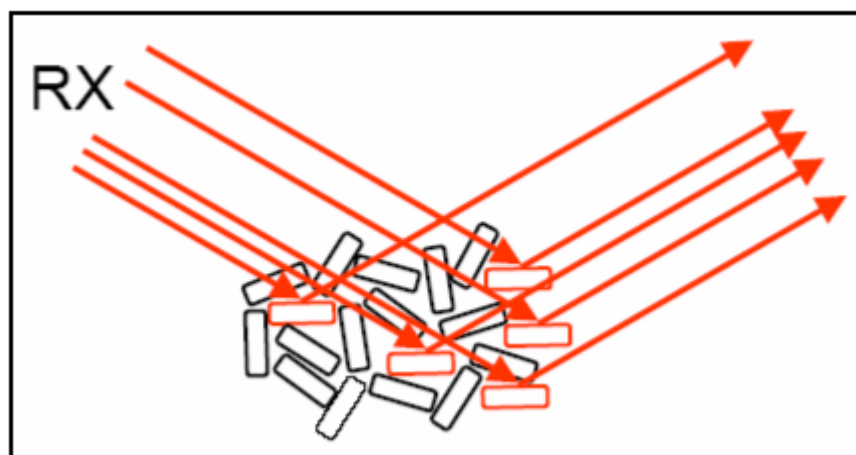


Figure I.10 : Orientation préférentiel des grains

III.2. Principe de la méthode des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de méthode des poudres. La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique [5].

III.2.1. Diffractomètre Bragg – Brentano

III.2.1.1. La configuration θ - θ

L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (Fig. I.11) [5].

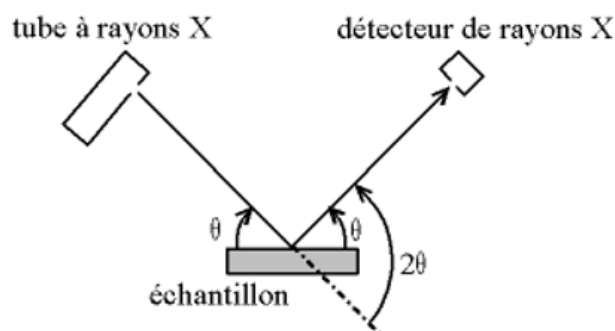


Figure I.11 : Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano

III.2.1.2. La configuration θ - 2θ

Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ ; c'est la configuration la plus courante, en effet, le tube étant le dispositif le plus lourd et le plus encombrant, il est plus simple de le fixer. (Fig. I.12).

Sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge.

Sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble [5].

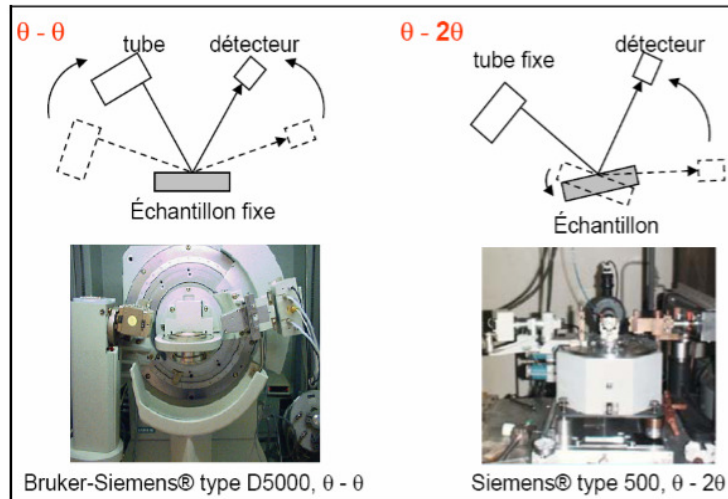


Figure I.12 : Montage « θ - θ » (échantillon fixe) et « θ - 2θ » (tube fixe).

III.2.2. Diagramme de poudre

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de diffraction [7]. Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction (Fig.I.13).

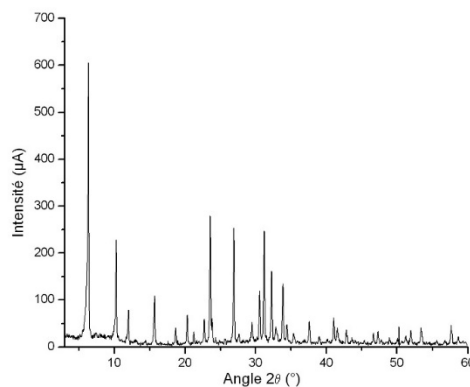


Figure I.13 : Diagramme de poudre $I=f(\theta)$

III.3. Applications des méthodes de poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie [3].

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macros contraintes et micro contraintes résiduelles.
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle.
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc

IV. Simulation globale d'un diffractogramme

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal [5].

Dans un diffractogramme de poudre les "raies de diffraction" apparaissent au-dessus d'un fond continu. Elles sont caractérisées par 2 types de paramètres : [8]

- Les paramètres de "positions des raies".
- Les paramètres d'"intensités des raies".

IV.1. L'intensité du fond continu

Cette intensité est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon [9].

IV.1.1. Fond continu instrumental

Il peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon ou encore du détecteur.

IV.1.2. Fond continu d'échantillon

Il a pour origine soit d'autres processus d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, soit de certaines particularités structurales de l'échantillon.

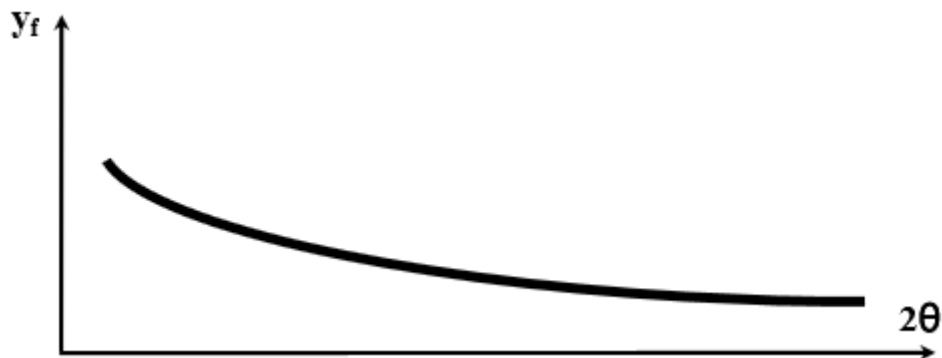


Figure I.14 : le fond continu

IV.2. Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg (Eq I.5).

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié [5].

IV.3. Intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité l'intégrée I_{hkl} d'une raie de diffraction hkl est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} défini comme suit [8] :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{maille} f_j N_j \exp 2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \quad (\text{I.6})$$

Ou (x_j, y_j, z_j) les coordonnées de l'atome j dans la maille.

N_j : est le taux d'occupation de l'atome j sur le site ($0 \leq N_j \leq 1$).

f_j : est le facteur de diffusion atomique (ce facteur varie en fonction de l'angle de Bragg et de la longueur d'onde).

Les propriétés de ce facteur sont [10] :

- Le facteur de diffusion atomique augmente avec le numéro atomique Z (Fig I.15).
- Le facteur de diffusion atomique est une fonction décroissante de $\sin \theta / \lambda$.
- Les valeurs des facteurs de diffusion atomique ont fait l'objet de nombreuses études et calculs.
- Des valeurs fiables sont tabulées dans les «Tables Internationales de Cristallographie».

Si θ est nul, f est égal à Z, nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion.

Nous avons utilisé l'expression du facteur de diffusion atomique suivante :

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) + c \quad (\text{I.7})$$

a_i , b_i et c sont des paramètres donnés par la Table Internationale de Cristallographie Volume C.

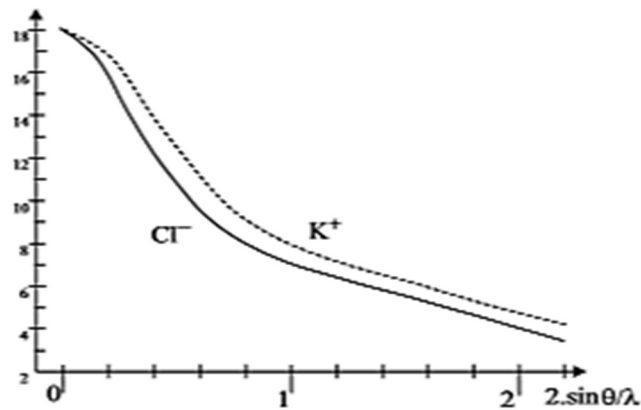


Figure I.15 : Évolution des valeurs du facteur de diffusion atomique de K^+ et de Cl^- en fonction de $2 \sin \theta / \lambda$ (λ en Å) [10].

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$I_{hkl} = S \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP(\theta) \cdot D(\theta) \cdot A \cdot m_{hkl} \quad (I.8)$$

Ou : S : est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

A : facteur d'absorption.

m_{hkl} : Facteur de multiplicité d'une réflexion (hkl).

$D(\theta)$: facteur de température.

$LP(\theta)$: facteur de Lorentz – Polarisation

IV.3.1. Facteur de multiplicité

Le facteur de multiplicité est le nombre de plans dans la même famille et ayant la même distance interréticulaire, car les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic. Le tableau I.3 donne les valeurs du facteur de multiplicité pour les différents systèmes cristallins [9].

cubique	hkl : 48	hhl : 24	0kl : 24	0kk : 12	hhh : 8	00l : 6	
Hexagonal et rhomboédrique	hkl : 24	hhl : 12	0kl : 12	hk0 : 12	hh0 : 6	0k0 : 6	00l : 2
Quadratique	hkl : 16	hhl : 8	0kl : 8	hk0 : 8	hh0 : 4	0k0 : 4	00l : 2
Orthorhombique	hkl : 8	0kl : 4	h0l : 4	hk0 : 4	h00 : 2	0k0 : 2	00l : 2
Monoclinique	hkl : 4	h0l : 2	0k0 : 2				
Triclinique	hkl : 2						

Tableau I.3 : facteur de multiplicité m_{hkl} pour les différents systèmes cristallins.

IV.3.2. Facteur de polarisation

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par [9] :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \tag{I.9}$$

IV.3.3. Facteur de Lorentz

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, l'augmentation de cette vitesse diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L [9].

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \tag{I.10}$$

IV.3.4. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie

Les deux effets précédents sont exprimés par terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation LP. Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante [9] :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \tag{I.11}$$

IV.3.5. Facteur de température :

Ce facteur est donné par la relation suivant

$$D = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{I.12})$$

Avec :
$$B_j = 8\pi^2 \sigma^2 \quad (\text{I.13})$$

B_j : coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j

σ : Écart quadratique moyen de la vibration atomique.

Lorsque la température augmente, il en résulte :

- une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .
- une diminution de l'intensité du pic de diffraction.
- une augmentation de l'intensité du fond continu.

V. Les composés ioniques de type NaCl

V.1. Introduction

Chlorure de sodium est un composé chimique de formule NaCl. On l'appelle plus communément sel de table ou de cuisine, ou tout simplement sel dans le langage courant. C'est le principal produit dissous dans l'eau de mer ; on l'appelle alors sel marin.

On l'obtient :

- dans des marais salants par évaporation de l'eau de mer.
- dans des mines, par extraction du sel gemme (halite).
- en le synthétisant lors de réactions à hautes températures entre du dichlore (Cl_2) et du sodium métallique (Na).

Le chlorure de sodium est utilisé dans l'industrie chimique pour produire du chlore, de la soude caustique et de l'hydrogène.

V.2. Structure cristalline du chlorure de sodium

Le sel est un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- de maille cubique. Le sel est un cristal, car ses atomes forment une structure périodique et symétrique.

La structure du sel peut être décrite par le contenu de sa maille. Une maille de sel est un cube (fig.I.16) qui contient :

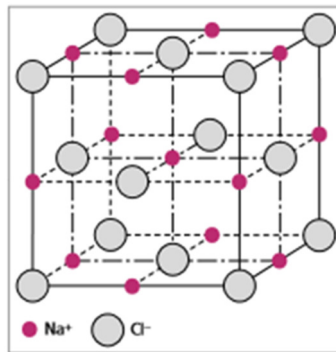
- un atome de chlore aux sommets de la maille (8 sommets chacun partagé parmi 8 mailles voisines)
- trois atomes de chlore au centre des faces de la maille (6 faces chacune partagée entre 2 mailles voisines)
- un atome de sodium au centre de la maille
- trois atomes sodium sur le milieu des arêtes de la maille (12 arêtes chacune partagée parmi 4 mailles voisines).

Le réseau de bravais est cubique à faces centrées ; la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions :



La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubiques à face centrée d'ions, décalés de la moitié du côté de la maille selon l'une des directions des côtés de la maille [12].

La coordinence est le nombre de plus proches atomes voisins dans la structure. Tous les ions Na^+ et Cl^- ont chacun dans le sel une coordinence 6, c'est-à-dire que n'importe quel ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+ formant un octaèdre autour du Cl^- . Et vice versa, autour de chaque ion Na^+ se trouvent comme plus proches voisins 6 ions Cl^- formant aussi un octaèdre.

Figure I.16 : Distribution des ions Na^+ et Cl^- dans la maille cubique

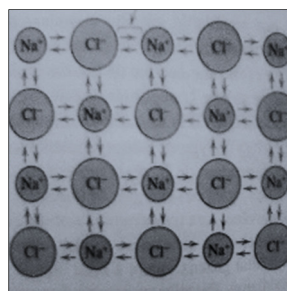
V.3. Liaison ionique

La liaison ionique est probablement la plus facile à décrire et à visualiser. On la rencontre toujours dans les composés constitués d'éléments métalliques et d'éléments non métalliques, ces éléments étant situés aux extrémités horizontales du tableau périodique. [13]

Les atomes d'un élément métallique abandonnent facilement leurs électrons de valence aux atomes non métalliques. Ce faisant, tous les atomes adoptent des configurations stables de gaz rares et acquièrent en outre une charge électrique : ils deviennent des ions. Par exemple, dans le chlorure de sodium (NaCl), un matériau ionique classique, un atome de sodium prend la structure atomique du néon (et une charge résultante positive) en transférant son électron de valence 3s à un atome de chlore.

Après ce transfert, l'atome de chlore devient ion chlorure, adoptant une configuration électronique identique à celle de l'argon (et une charge résultante négative). Dans le chlorure de sodium, la totalité du sodium et du chlore est à l'état ionique. La figure I.17 illustre schématiquement ce type de liaison.

Les forces de liaison d'attraction sont coulombiennes, c'est-à-dire que les ions positifs et négatifs, du fait de leur charge électrique résultante, s'attirent les uns les autres.

Figure I.17 : Représentation schématique de la liaison ionique de NaCl

V.4. Données cristallographiques de quelques composés de type NaCl

La table suivante donne quelques exemples de cristaux possédant la structure de NaCl. La valeur "a" du côté du cube est donnée en angströms ; $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$ [11].

Cristal	a (Å)	Cristal	a (Å)
Lih	4,08	BrO	5,54
NaCl	5,63	TiO	4,17
KCl	6,29	FeO	4,30
Pbs	5,29	CoO	4,26
AgBr	5,77	NiO	4,17
Mgo	4,20	CdO	4,69
MnO	4,43	SnAs	5,72
KBr	6,59	TiC	4,33
NaF	4,64	MgS	5,20
NaBr	5,98	LaN	5,30
NaI	6,47	LiF	4,03
CaO	4,81	LiCl	5,14
SrO	5,16	AgF	4,92

Tableau I.4 : Paramètres de la maille cubique des composés ioniques de type NaCl

Chapitre II

I.1 Introduction

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié, par comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés (aujourd'hui plus de 100 000 diagrammes de poudre sont recensés dans les diverses banques de données) [13]. Depuis peu, il est même devenu possible de résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre.

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs mesurées (d_{hkl} , I_{hkl}). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_{hkl} est spécifique du réseau (symétrie, paramètres du réseau), celle des I_{hkl} est spécifique de la structure (texture ou orientation préférentielle). Donc, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagrammes de toutes les espèces cristallines connues. Nous présentons dans le paragraphe suivant les bases de données de diffractogrammes de poudres les plus utilisées.

I.2. Les bases de données de diffractogrammes de poudres utilisées

I.2.1. Les fichiers « PDF » (Powder Diffraction File)

I.2.1.1. Historique

À la fin des années 1930, une réunion fut organisée sur l'île de Gibson (Maryland) par Wheeler P. Davey du Pennsylvania State College pour discuter de la création d'un fichier concernant l'analyse chimique par diffraction X. En 1936, Hanawalt et Rinn ont publié un travail sur l'intérêt de diffractogrammes de poudre pour l'analyse qualitative de mélanges. En 1941 fut créé « le Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods » [16], cet organisme, créé par un groupe de scientifiques issus de « American Society for Testing and Materials » (A.S.T.M). Le British Institute of Physics, publie 1000 diffractogrammes sous forme de cartes de format (3×5). Les diffractogrammes sont essentiellement issus de « Pennsylvania State University » et le siège est à philadelphie (Pennsylvanie), siège de l'A.S.T.M [15].

En 1969, l'association précédente est transformée en « organisation à but non lucratif » sous le nom « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) ».

En 1978, pour tenir compte de l'apport international, outre U.S.A., à la constitution du fichier, l'appellation « International Centre of Diffraction Data » (I.C.D.D.), a été rajoutée. Le sigle actuel est donc « J.C.P.D.S.-I.C.D.D. ». Ce « Centre International » est domicilié à Newtown Square (Pennsylvanie, U.S.A.)

Année	Événement
1941	Publication des premières fiches ASTM
1962	Les fiches sont introduites dans un ordinateur
1965	Les index sont édités à partir du fichier informatique
1969	Les différentes sociétés s'étant jointes à l'ASTM fondent le JCPDS
1976	Début du projet de la mise en base de données informatique
1979	Première version de la base de données informatique
1978	Le JCPDS devient l'ICDD
1985	Extension du format des données (informations supplémentaires) avec le format PDF-2
1987	Abandon de la distribution sous forme de cartes
1998	Intégration des fiches calculées à partir de la base de structure ICSD (Inorganic crystal structure database) du FIZ (Fachinformationszentrum, Karlsruhe)
2002	Intégration des fiches calculées à partir de la base de structure du National Institute of Standards and Technology (NIST) création du format PDF-4 : les fiches sont mises dans une base de données relationnelle (Microsoft Access) intégration des fiches de la CSD (Cambridge structure database) du CCDC (Cambridge crystallographic data center) dans la base PDF-4/Organics
2004	Abandon du format PDF-1
2005	Intégration des fiches calculées à partir de la base de structure Linus Pauling File (LPF) le format de base de données relationnelle devient <u>Sybase</u> ; PDF-2 devient elle aussi une base de données relationnelle

Tableau II.1 : Historique du "PDF".

I.2.1.2 Les différents fichiers "PDF"

Après les supports papiers (cartes individuelles, livres), les microfiches, les bandes et disquettes magnétiques, l'année 1987 a vu l'avènement du CD-ROM et l'ouverture de perspectives nouvelles dans l'utilisation du P.D.F. Actuellement, le "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." distribue sur CD-ROM les fichiers suivants : P.D.F.-2 et P.D.F.-4+ (composés inorganiques et quelques composés organiques de base), P.D.F.-4/Minéral (composés minéraux), P.D.F.-4/Organics (composés organiques).

- **P.D.F.-1** : Le nom P.D.F.-1 avait été attribué à un fichier sur disque magnétique qui comportait des "fiches simplifiées" : colonnes "d", "I", symbole de qualité, formule chimique, valeur de I/I_{cor} , numéro de la fiche. Ce fichier, moins encombrant, permettait de reconstituer le "spectre en bâtonnets" pour une recherche de phases. Compte tenu de l'évolution de la puissance de l'outil informatique ce fichier simplifié a disparu. Les logiciels de recherche de phases recréent les "spectres en bâtonnets" à partir des fichiers complets.

- **P.D.F.-2** : Fichier de base pour les composés inorganiques :

~230.000 fiches en 2010 (~200000 inorganiques ; ~30000 organiques)

Fiches expérimentales : ~1500 fiches nouvelles pour l'année 2010 (~3/4 trouvées dans les publications scientifiques et ~1/4 par des actions spécifiques de l'ICDD).

Depuis 1998, fiches théoriques (avec le symbole "C") : Elles sont simulées à partir des structures cristallines contenues dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base) de FIZ (FachInformationsZentrum ; KARLSRUHE – ALLEMAGNE), ou de celle du NIST (National Institute of Standards and Technology ; GAITHERSBURG-MARYLAND). Avec cette introduction massive de nouvelles fiches théoriques la base de données PDF-2 est passée de ~150000 cartes en 2002 (~90000 fiches expérimentales et ~60000 fiches calculées) à ~230000 cartes en 2010 (~105000 fiches expérimentales et ~125000 fiches calculées dont 114706 issues de l'ICSD et 10067 issues du NIST).

Avec le CD-ROM du PDF-2 le "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." distribue aussi un logiciel de recherche de phases qui utilise une "analyse booléenne" à partir de plusieurs entrées : sous-fichiers (minéraux, alliages, organiques...), éléments chimiques, les 3 raies les plus fortes...etc. L'affichage (ou l'impression) de la carte retenue est alors tout de suite possible. Jusqu'en 2004 ce programme associé ("PCPDFWIN") travaillait sur des fiches PDF dont la présentation et la numérotation étaient la continuité des anciennes fiches ASTM.

Depuis 2004 le nouveau logiciel associé ("DDVIEW") fournit une nouvelle présentation des fiches (avec la possibilité d'impression du "spectre en bâtonnets") ainsi qu'une nouvelle numérotation rendue nécessaire par l'introduction des "fiches calculées".

- **P.D.F.-4+** : depuis 2002 la base de données PDF-2 était proposée dans le nouveau format "relationnel" PDF-4. Dans ce format, la nature du produit (minéraux, métaux et alliages, composés pharmaceutiques, composés organiques, polymères, céramiques, produits de corrosion, ciments, explosifs, etc...), les informations contenues dans une fiche (données de diffraction, éléments chimiques, formule, température de fusion, maille cristalline, couleur, symbole de Pearson, groupe d'espace, positions atomiques, etc...) sont réparties en 31 champs de recherche. Une recherche de phases plus performante peut ainsi être effectuée avec des opérateurs booléens sur ces 31 champs.

En 2005 un partenariat avec le MPDS (Material Phases Data System ; VITZNAU – SUISSE ; LPF Database) s'est rajouté aux collaborations de l'ICDD avec FIZ et NIST. Cette synthèse de 4 bases de données a donné naissance à P.D.F.-4+ qui, en 2010, comportait ~301000 fiches (ICDD : 105573 ; FIZ : 59802 ; NIST : 3635 ; MPDS : 132272).

- **P.D.F.-4/organics** : cette nouvelle base de données (distribuée à partir de 2002) est proposée dans le format relationnel PDF-4 à l'intention des "chercheurs de phases" du domaine de la chimie organique et organo-métallique. Elle résulte d'un accord pour la réalisation de fiches "calculées" à partir des structures cristallines du CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center ; CAMBRIDGE - ANGLETERRE). En 2011 elle comportait ~437000 fiches (ICDD : 32150 ; FIZ : 5060 ; CCDC : 399662 ; NIST : 29).

I.2.1.3 Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec " PCPDFWIN "(→2004)

La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder Diffraction File (PDF) de « JCPDS – ICDD » (Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Centre of Diffraction Data) [16].

PCPDFWIN est un logiciel de recherche et de tri des fichiers de la base de données PDF mise à jour et distribuée par l'ICDD. Cette base de données regroupe des diagrammes de diffraction des rayons X par des poudres monophasées. La figure II.1 présente un exemple de la carte 27-1402 du silicium.

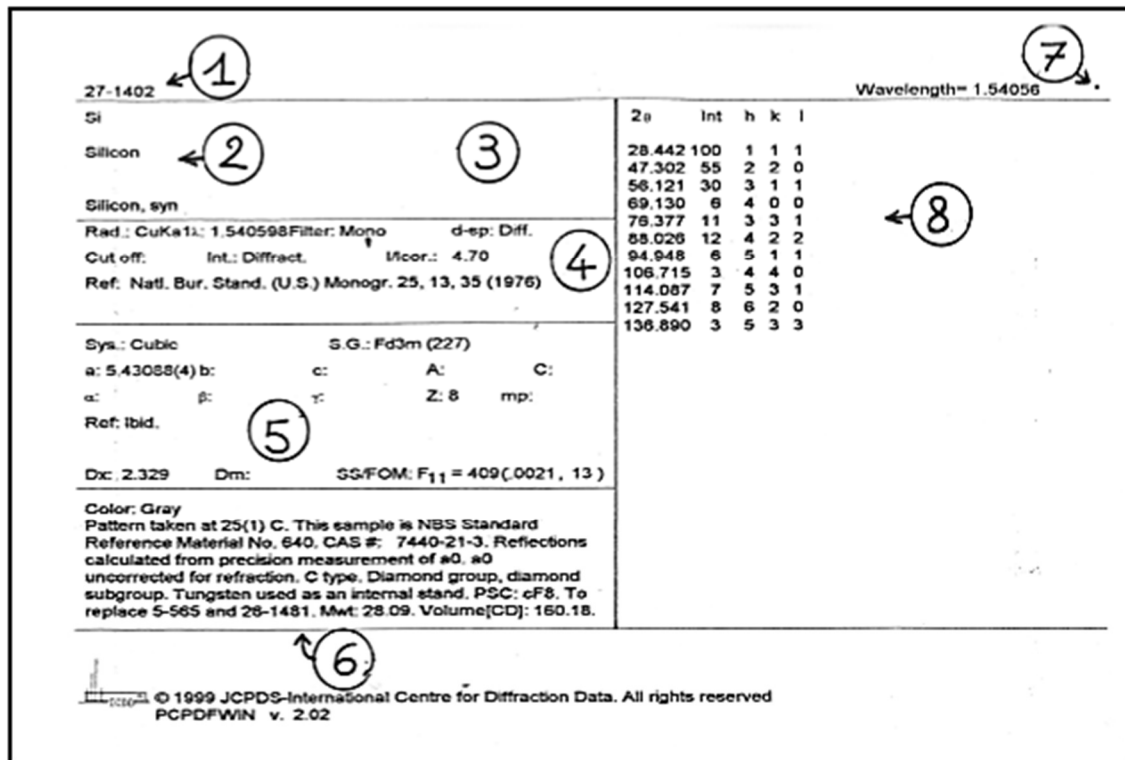


Figure II.1 : fichier « PDF » N°27-1402 du silicium

Zone 1 : Numéro d'identification de la carte constitué de 2 nombres :

- le numéro de fichier (un fichier supplémentaire est rajouté par an) qui s'obtient en retranchant 1950 du numéro de l'année considérée (exemple : le numéro de fichier de 1994 est 44)
- suivi du numéro de la carte dans le fichier (dans l'ordre d'enregistrement dans le fichier, jusqu'à 2500).

Zone 2 : Formule chimique et nom (dans la nomenclature IUPAC).

Zone 3 : Essentiellement : "formule structurale" et nom minéralogique (nomenclature de "International Mineralogical Association").

Zone 4 : Conditions expérimentales de l'enregistrement

Zone 5 : Données cristallographiques (A = a/b, C = c/b, Z = nombre de groupements formulaires par maille), masses volumiques, référence de la publication du diffractogramme et facteur de qualité de Smith et Snyder (Smith et Snyder Figure Of Merit : SS/FOM)

Sur certaines cartes zone entre 5 et 6 : Données optiques.

Zone 6 : Commentaires généraux.

Zone 7 : Symbole de "qualité" du diffractogramme.

Les 5 symboles utilisés :

Symbole "*" : toutes les raies sont indexées et très bonne qualité de dépouillement (d,I)

($|\Delta 2\theta| \leq 0,03^\circ$).

Symbole "i" : pas plus de 2 raies non indexées, $|\Delta 2\theta| \leq 0,06^\circ$, mesures quantitatives des I.

Pas de symbole : indexés (parfois pas complètement) mais de mauvaise qualité (ne répond pas aux critères pour "*" ou pour "i").

Symbole "O" : pas indexé et de qualité moyenne (faible précision, ou mélange de phases, ou mauvaise caractérisation chimique,...)

Symbole "C" : diffractogrammes Calculés à partir des positions atomiques. Au début ces cartes ont été rajoutées dans les cas de structures cristallines connues mais de diffractogrammes de poudres expérimentaux de mauvaise qualité.

Zone 8 : Colonnes des distances réticulaires, intensités relatives et indices de Miller. On y trouve parfois des abréviations supplémentaires : b (raie large, diffuse), n (indices non autorisés par le groupe d'espace donné), + (d'autres indices possibles),...

I.2.2. La base de données « COD » (Crystallography Open Database)

En 2003, un groupe international de cristallographes a proposé de créer une nouvelle base de données en accès gratuit qu'ils ont baptisé COD (Crystallography Open Database). Le principe est que les chercheurs qui déterminent de nouvelles structures cristallines alimentent cette base par simple envoi du fichier CIF via Internet. Des calculs de données dérivées peuvent être alors envisagés, entre autres la simulation de diffractogrammes de poudre dans l'objectif de l'analyse qualitative. En 2007 la base P2D2 (Predicted Powder Diffraction Database) ainsi créée comportait ~61000 fiches. En 2011 elle en avait plus de 150000.

II. Calcul des diagrammes de diffraction par le logiciel "CaRIne"

II.1. Introduction

Le logiciel de Calcul et de Représentation de structures cristallines "CaRIne" est un logiciel de cristallographie pour l'enseignement et la recherche. Ce logiciel permet de représenter dans l'espace tridimensionnel les structures cristallines, de calculer leurs réseaux réciproques et leurs diagrammes de diffraction des rayons X, ... [17].

II.2. Etapes de calcul des diagrammes de diffraction

II.2.1. Construction d'une nouvelle maille élémentaire

La création d'une nouvelle maille se fait par l'une des 2 fonctions suivantes :

II.2.1.1 Fonction "Création" du Menu Maille

Cette fonction permet de construire une maille élémentaire en entrant les paramètres de la maille et les positions des atomes. La boîte de saisie de la maille élémentaire est représentée sur la figure II.2. Il est possible d'utiliser la table de Mendeleïev pour donner séparément les caractéristiques des atomes (symbole chimique, degré d'oxydation, rayon, couleur et occupation). (fig.II.3).

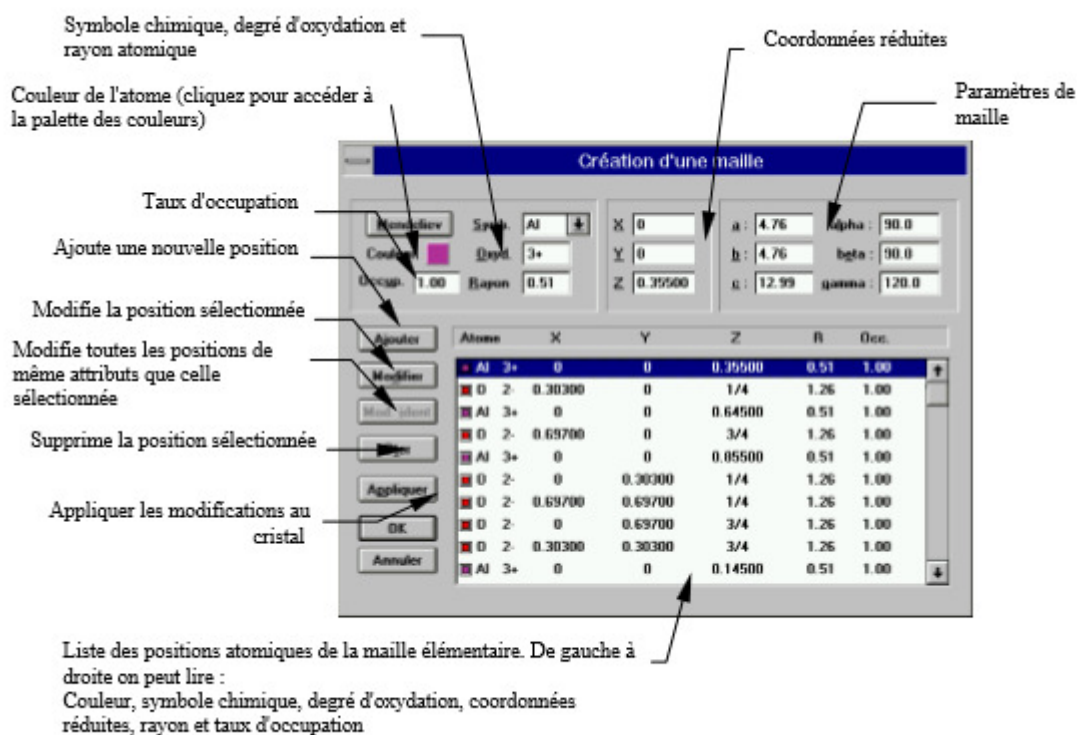


Figure II.2 : Boîte de saisie de la maille élémentaire.

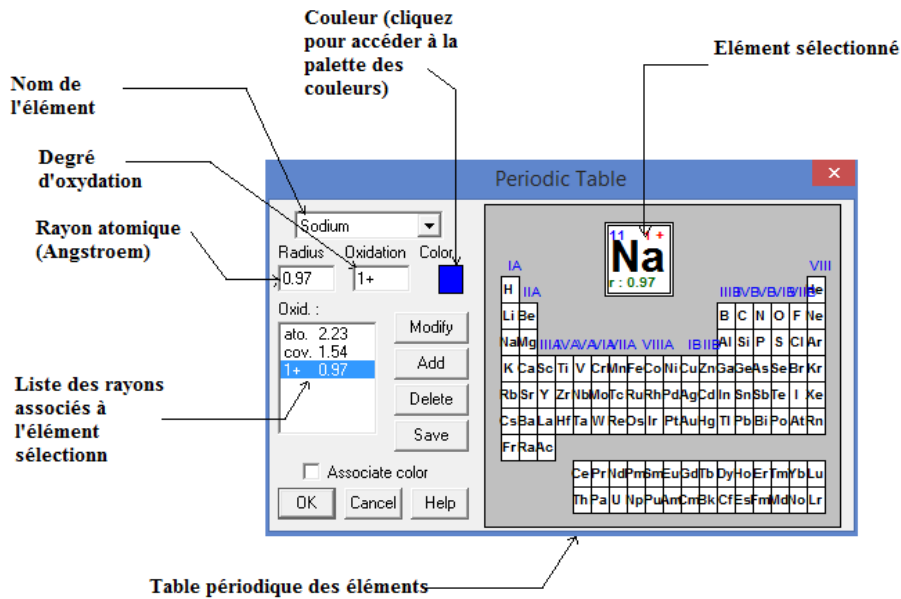


Figure II.3 : Table de Mendeleïev et les caractéristiques des atomes utilisés par "CaRIne".

II.2.1.2. Fonction « Groupes d'espaces » du Menu Maille

La fonction " Groupes d'espaces" du Menu Maille permet de construire une maille élémentaire à partir d'un motif et d'un groupe d'espace.

Après sélection du groupe d'espace, une boîte de dialogue est ouverte afin d'entrer les positions non équivalentes (c'est à dire le motif).

II.2.2. Fonction « Création XRD » du Menu Spécial

Cette fonction permet de créer le diagramme de diffraction des rayons X du réseau courant. (Fig II.4)

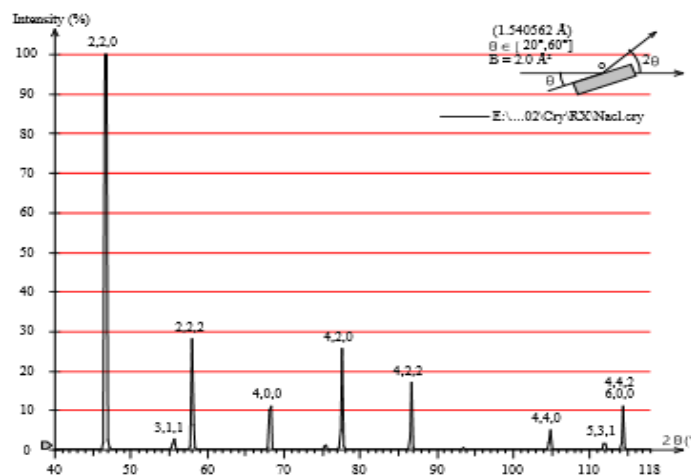


Figure II.4 : Les diagrammes DRX

Une boîte de dialogue permettant de régler les paramètres de calculs apparaît [Fig.II.5]. On doit alors :

- Choisir une longueur d'onde parmi la liste des longueurs d'ondes usuelles ou entrer directement sa valeur.
- fixer les bornes de calcul sur θ .
- entrer le facteur de température.
- entrer les proportions de chaque phase dans le cas où l'on représente les diagrammes des rayons X de différents réseaux associés.

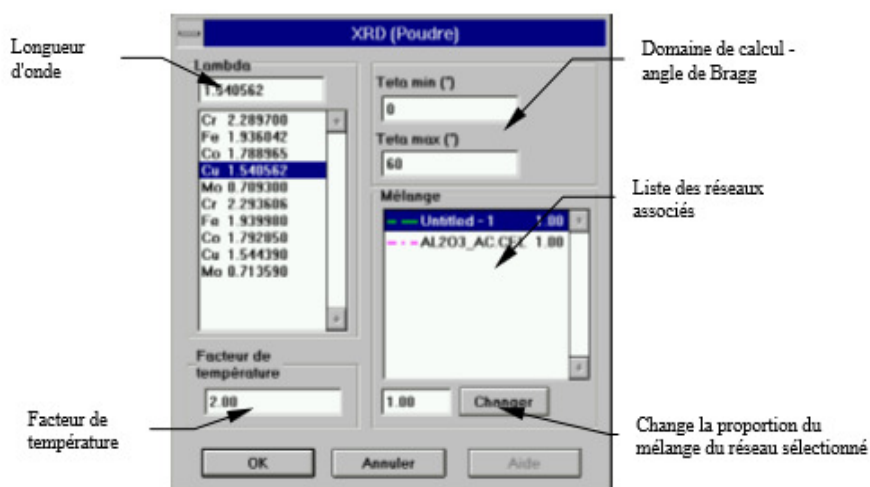


Figure II.5 : Boîte de saisie des paramètres de calculs d'un diagramme de diffraction calculé par " CaRIne ".

II.2.3. Fonction « Sauver XRD vers fichier ASCII » du Menu Spécial

Cette fonction permet d'exporter sous forme de fichier ASCII un diagramme calculé par CaRIne (Tableau II.2).

Max. value : 429664.312
 Number of peaks : 15

(hkl)	2teta	intensity	dhkl	fs ²	P
(200)	32.53	100.0	2.750	6305.23	3
(400)	68.14	6.1	1.375	1990.76	3
(600)	114.35	1.2	0.917	571.18	3
(420)	77.56	14.3	1.230	1500.08	12
(220)	46.67	56.4	1.945	3958.81	6
(440)	104.79	2.8	0.972	715.92	6
(531)	111.90	0.8	0.930	48.93	24
(511)	93.39	0.4	1.058	56.34	12
(331)	75.25	0.6	1.262	61.11	12
(311)	55.36	1.5	1.658	76.72	12
(111)	28.08	8.6	3.175	296.54	4
(442)	114.35	4.9	0.917	571.18	12
(422)	86.65	9.5	1.123	1156.04	12
(222)	58.04	15.8	1.588	2733.14	4
(333)	93.39	0.1	1.058	56.34	4

Tableau II.2 : Fichier ASCII d'un diagramme de diffraction calculé par "CaRIne ".

Chapitre III

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des diagrammes de diffraction des rayons X ($I=f(2\theta)$; I : l'intensité du pic, θ : angle de Bragg) de trois composés ioniques NaCl, LiF et KCl. Ces diagrammes ont été calculés pour deux longueurs d'onde de rayons X : $\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54 \text{ \AA}$ (anticathode de Cuivre) et $\lambda_{K\alpha}Mo = 0.70 \text{ \AA}$ (anticathode de Molybdène). Nous nous intéresserons par la suite à la comparaison des diagrammes calculés avec les diagrammes donnés par la base de données "PDF" (Powder Diffraction File) et ceux calculés par le logiciel "CaRine".

II. Etude du diagramme de diffraction du composé NaCl

II.1 Calcul et discussion du facteur de structure

Le composé NaCl se cristallise dans la structure cubique.

Les positions des ions Cl^- et Na^+ dans la maille sont :

$$Cl^- \left\{ (0, 0, 0) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) ; \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \right\}$$

$$Na^+ \left\{ \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right\}$$

Le facteur de structure du composé NaCl calculé par la relation (I.6) est alors :

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_{Cl^-} \cdot \left(e^{2\pi i} + e^{2\pi i\left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+l}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k+l}{2}\right)} \right) \\ &\quad + f_{Na^+} \cdot \left(e^{2\pi i\left(\frac{h}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{l}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right) \\ F_{hkl} &= f_{Cl^-} \cdot \left(1 + e^{2\pi i\left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+l}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k+l}{2}\right)} \right) \\ &\quad + f_{Na^+} e^{2\pi i\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \cdot \left(1 + e^{2\pi i\left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+l}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k+l}{2}\right)} \right) \\ F_{hkl} &= (f_{Cl^-} + f_{Na^+} e^{\pi i(h+k+l)}) \cdot \left(1 + e^{2\pi i\left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+l}{2}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k+l}{2}\right)} \right) \\ F_{hkl} &= (f_{Cl^-} + f_{Na^+} e^{\pi i(h+k+l)}) \cdot (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \end{aligned} \quad (III.1)$$

On distingue trois cas :

- Si h , k et l sont tous pairs :

$$F_{hkl} = 4 \cdot (f_{Cl^-} + f_{Na^+}) \quad (\text{III.2})$$

- Si h , k et l sont tous impairs :

$$F_{hkl} = 4 \cdot (f_{Cl^-} - f_{Na^+}) \quad (\text{III.3})$$

- Si h , k et l sont mixtes :

$$F_{hkl} = 0 \quad (\text{III.4})$$

Si on pose $N = h^2 + k^2 + l^2$. N est un nombre entier.

D'après les conditions (III.2) et (III.3), les plans (hkl) qui diffractent selon les valeurs de N croissantes et possibles sont regroupés dans le tableau (III.1).

N	(hkl)
3	(111)
4	(200)
8	(220)
11	(311)
12	(222)
16	(400)
19	(331)
20	(420)
24	(422)
27	(511)
32	(440)
35	(531)
36	(600)

Tableau III.1 : Plans (hkl) diffractés des composés de type NaCl.

II.2. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments

Pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments Na^+ et Cl^- nous avons utilisé l'équation (I.7).

Les paramètres a_i , b_i et c correspondants aux éléments Na^+ et Cl^- donnés par la table Internationale de Cristallographie, Volume C Sont rassemblés dans le tableau (III.2) [16].

	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Na^+	3.25650	2.66710	3.93620	6.11530	1.39980	0.200100	1.00320	14.0390	0.404000
Cl^-	18.2915	0.006600	7.20840	1.17170	6.53370	19.5424	2.33860	60.4486	-16.378

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres a_i , b_i et c des ions Na^+ et Cl^- .

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Na^+ et Cl^- en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (pour les longueurs d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$) sont regroupées dans le tableau III.3.

$\frac{\sin \theta}{\lambda_{\text{Cu}}}$	f_{Na^+}	f_{Cl^-}	$\frac{\sin \theta}{\lambda_{\text{Mo}}}$	f_{Na^+}	f_{Cl^-}
0.153	8,985	13,611	0,155	8,961	13,536
0.177	8,683	12,742	0,180	8,652	12,662
0.251	7,633	10,565	0,254	7,585	10,487
0.294	6,983	9,636	0,298	6,926	9,565
0.307	6,786	9,397	0,311	6,727	9,328
0,355	6,092	8,678	0,359	6,027	8,619
0,387	5,651	8,299	0,392	5,583	8,245
0,397	5,515	8,192	0,402	5,447	8,139
0,434	5,033	7,833	0,440	4,965	7,784
0,461	4,720	7,612	0,467	4,651	7,564
0,502	4,273	7,298	0,508	4,206	7,250
0,525	4,044	7,132	0,531	3,979	7,083
0,561	3,712	6,875	0,539	3,909	7,030

Tableau III.3 : Valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Na^+ et Cl^- , en fonction de $\sin \theta / \lambda$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$).

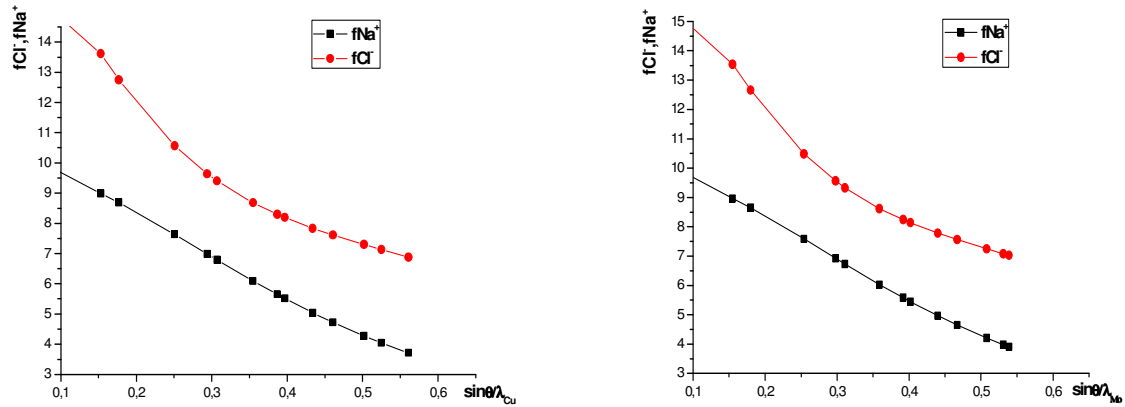


Figure III.1 : Variation des facteurs de diffusion atomique de Na⁺ et de Cl⁻ en fonction de sin θ/λ (λ_{Cu} = 1.54 Å et λ_{Mo} = 0.70 Å).

On remarque ici que le facteur de diffusion atomique des ions Na⁺ et Cl⁻ est une fonction décroissante de sin θ/λ, pour les deux valeurs de λ (λ_{Cu} = 1.54 Å, et λ_{Mo} = 0.70 Å).

II.3. Calcul du diagramme de diffraction de NaCl

II.3.1. Calcul des angles de Bragg

Le paramètre de la maille cubique du composé NaCl donné par la base de données "PDF" est a = 5.64 Å (Fig III.2).

Nous avons calculé les angles de diffraction en utilisant la relation de Bragg (eq I.3). La distance interréticulaire d_{hkl} dans les structures cubique est donnée par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{III.5}$$

Les angles de diffraction calculés pour les longueurs d'onde de RX λ_{Kα}Cu et λ_{Kα}Mo du composé NaCl sont regroupés dans le tableau III.4.

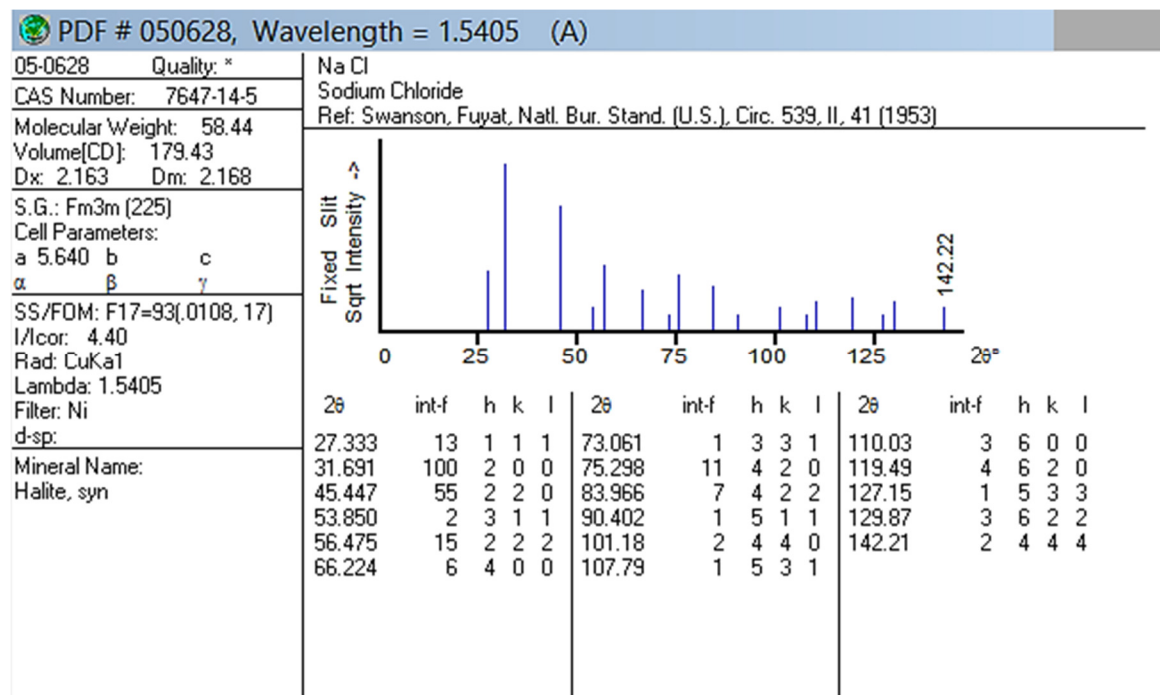


Figure III.2 : Fiche "PDF" du composé NaCl ($\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$\theta_{Cu}(\text{°})$	$\theta_{Mo}(\text{°})$
(111)	13,667	6,246
(200)	15,846	7,222
(220)	22,724	10,245
(311)	26,925	12,034
(222)	28,238	12,583
(400)	33,112	14,568
(331)	36,531	15,907
(420)	37,649	16,335
(422)	41,983	17,938
(511)	45,201	19,070
(440)	50,590	20,840
(531)	53,895	21,841
(600)	59,745	22,164

Tableau III.4 : Angles de diffraction du composé NaCl

pour les longueurs d'onde : $\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$.

II.3.2. Calcul des intensités diffractées

Nous avons calculé les intensités des pics de diffraction du composé NaCl, en utilisant l'équation (III.6) en négligeant le facteur de température et le facteur d'absorption dans la relation (I.8)

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot LP(\theta) \cdot m_{hkl} \quad (\text{III.6})$$

Les résultats du calcul sont regroupés dans les tableaux III.5 et III.6 pour les longueurs d'onde de RX : $\lambda K_{\alpha} \text{Cu}$ et $\lambda K_{\alpha} \text{Mo}$ respectivement.

On remarque que lorsque les indices h,k et l des plans diffractant vérifient la condition (III.2) l'intensité du pic est forte, et lorsque les indices h,k et l vérifient la condition (III.3) l'intensité du pic est faible.

$$I_{\text{rel}} = \frac{I_{hkl}}{I_{\text{Max}}} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	27,333	32,984	8	18,505	90361,920	9
(200)	31,691	24,038	6	85,698	1059239,196	100
(220)	45,447	10,842	12	72,793	689385,084	65
(311)	53,85	7,373	24	10,608	19914,595	2
(222)	56,475	6,617	8	64,730	221818,227	21
(400)	66,224	4,651	6	59,082	97410,048	9
(331)	73,061	3,810	24	10,594	10263,296	1
(420)	75,298	3,603	24	54,827	259945,621	25
(422)	83,966	3,040	24	51,467	193244,990	18
(511)	90,402	2,819	24	11,569	9054,514	1
(440)	101,18	2,738	12	46,285	70382,552	7
(531)	107,79	2,842	48	12,351	20812,527	2
(600)	119,49	3,305	6	42,351	35563,633	3

Tableau III.5 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé NaCl pour $\lambda K_{\alpha}Cu$.

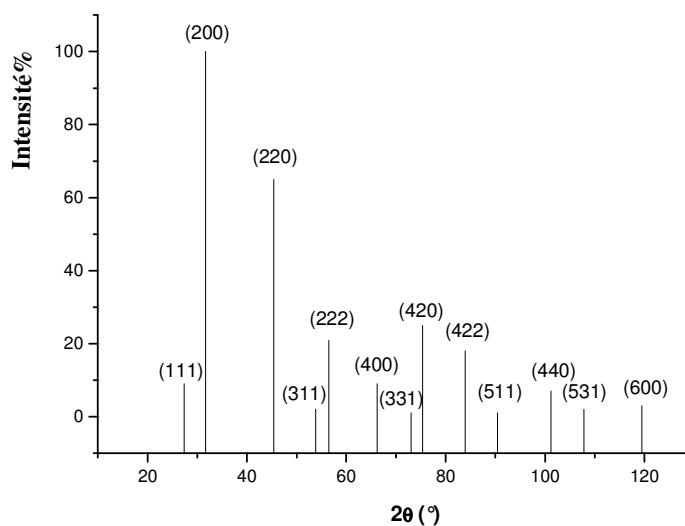


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des RX calculé du composé NaCl ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	12,491	166,023	8	18,302	444898,081	8
(200)	14,444	123,594	6	85,258	5390407,497	100
(220)	20,49	60,313	12	72,285	3781719,254	70
(311)	24,068	43,132	24	10,553	115282,134	2
(222)	25,165	39,277	8	64,219	1295845,397	24
(400)	29,136	28,791	6	58,584	592878,824	11
(331)	31,814	23,838	24	29,999	514877,506	10
(420)	32,669	22,510	24	54,345	1595548,894	30
(422)	35,876	18,356	24	50,997	1145745,053	21
(511)	38,139	16,044	24	11,651	52272,857	1
(440)	41,679	13,171	12	45,827	331925,267	6
(531)	43,681	11,855	48	12,417	87734,725	2
(600)	44,327	11,470	6	43,756	131756,909	2

Tableau III.6 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé NaCl pour $\lambda K_{\alpha} Mo$.

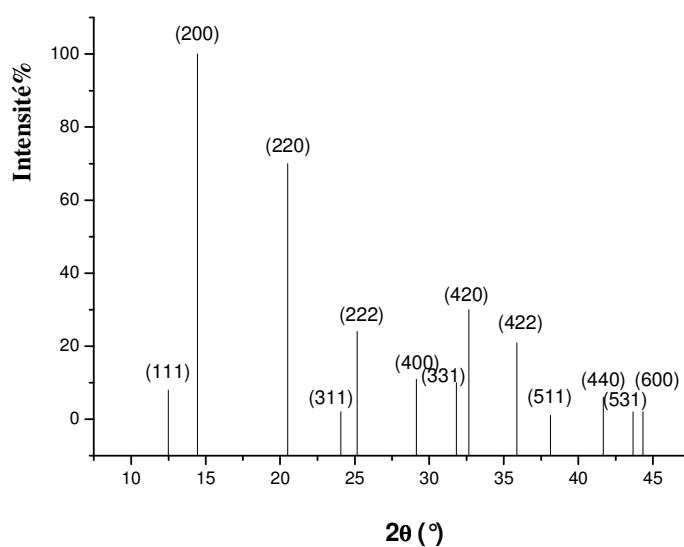


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des RX calculé du composé NaCl ($\lambda=0.70\text{\AA}$).

II.4. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne"

Nous avons calculé les diagrammes de diffraction de rayons X du composé NaCl par le logiciel "CaRIne" pour les longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha Mo} = 0.70\text{\AA}$.

Les diagrammes calculés sont représentés sur les figures III.5 et III.6. Les résultats du calcul obtenus par ce logiciel sont regroupés dans les tableaux (III.7 et III.8) ci- dessous

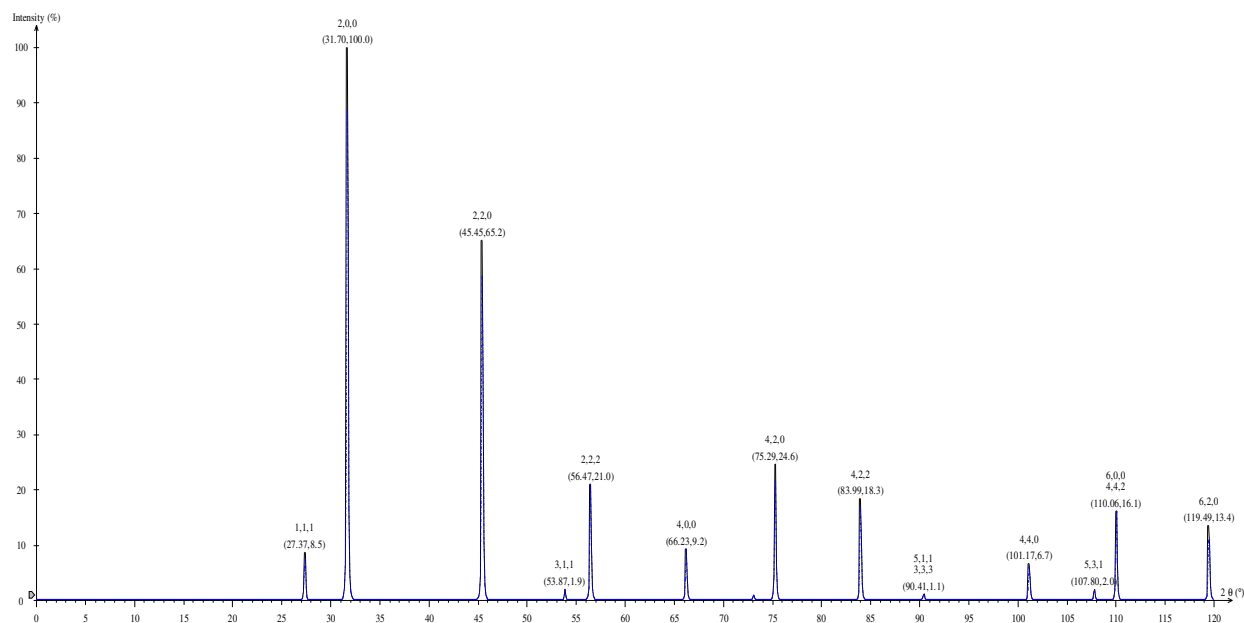


Figure III.5 : Diagramme de diffraction des RX du composé NaCl ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54\text{\AA}$) calculé par le logiciel "CaRIne".

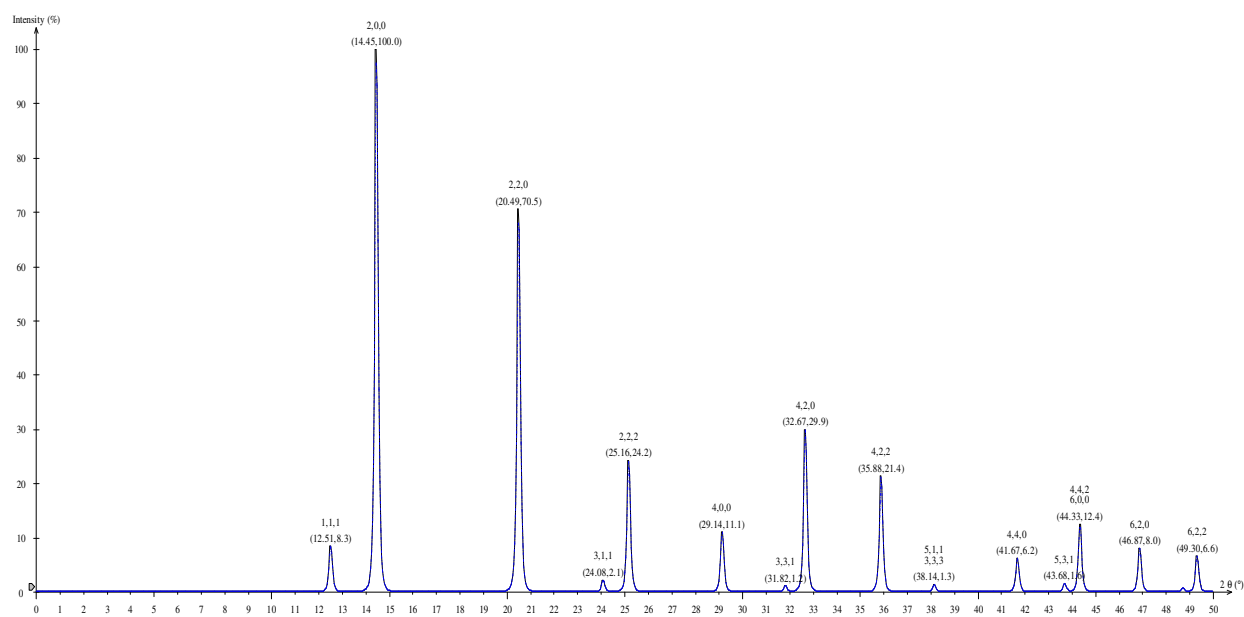


Figure III.6 : Diagramme de diffraction des RX du composé NaCl ($\lambda_{K\alpha Mo} = 0.70\text{\AA}$) calculé par le logiciel "CaRIne".

(hkl)	2 θ (°)	I_{hkl}	d_{hkl}	F_{hkl}^2	m_{hkl}
(1 1 1)	27.37	89999.6	3.256	341.96	8
(2 0 0)	31.70	1058322.5	2.820	7344.06	6
(2 2 0)	45.45	689613.1	1.994	5300.79	12
(3 1 1)	53.87	19900.1	1.701	112.54	24
(2 2 2)	56.47	221950.1	1.628	4192.07	8
(4 0 0)	66.23	97442.1	1.410	3492.16	6
(3 3 1)	73.07	10258.9	1.294	112.21	24
(4 2 0)	75.29	260136.7	1.261	3007.78	24
(4 2 2)	83.99	193200.7	1.151	2649.22	24
(3 3 3)	90.41	3017.0	1.085	133.81	8
(5 1 1)	90.41	9051.1	1.085	133.81	24
(4 4 0)	101.17	70425.7	0.997	2143.62	12
(5 3 1)	107.80	20808.9	0.953	152.50	48
(4 4 2)	110.06	136262.9	0.940	1955.14	24
(6 0 0)	110.06	34065.7	0.940	1955.14	6

Tableau III.7 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé NaCl.

($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$) obtenus par le logiciel "CaRIne".

(hkl)	2 θ (°)	I_{hkl}	d_{hkl}	F_{hkl}^2	m_{hkl}
(1 1 1)	12.51	453143.8	3.256	341.97	8
(2 0 0)	14.45	5441817.0	2.820	7344.09	6
(2 2 0)	20.49	3836622.2	1.994	5300.85	12
(3 1 1)	24.08	116434.5	1.701	112.55	24
(2 2 2)	25.16	1317464.9	1.628	4192.11	8
(4 0 0)	29.14	603282.4	1.410	3492.20	6
(3 3 1)	31.82	64186.1	1.294	112.21	24
(4 2 0)	32.67	1625334.8	1.261	3007.81	24
(4 2 2)	35.88	1166558.4	1.151	2649.25	24
(3 3 3)	38.14	17171.2	1.085	133.81	8
(5 1 1)	38.14	51513.6	1.085	133.81	24
(4 4 0)	41.67	338892.4	0.997	2143.64	12
(5 3 1)	43.68	86789.4	0.953	152.50	48
(6 0 0)	44.33	134519.9	0.940	1955.15	6

Tableau III.8 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé NaCl.

($\lambda K_{\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$) obtenus par le logiciel "CaRIne".

II.5. Comparaison des diagrammes

Le tableau III.9 regroupe les valeurs des intensités des pics de diffraction du composé NaCl calculées pour la longueur d'onde $\lambda K_{\alpha}Cu$, les intensités des pics obtenues par le logiciel CaRIne et celles données par la base de données "PDF".

De même, le tableau III.10 regroupe les valeurs des intensités précédentes pour la longueur d'onde $\lambda K_{\alpha}Mo$.

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
27,37	8.5	13	9
31.70	100	100	100
45.45	65.2	55	65
53.87	1.9	2	2
56.47	21.0	15	21
66.23	9.2	6	9
73.07	< 1	1	1
75.29	24.6	11	25
83.99	18.3	7	18
90.41	1.1	1	1
101.17	6.7	2	7
107.80	2.0	1	3
110.06	16.1	3	9

Tableau III.9 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
12.51	8.3	13	8
14.45	100	100	100
20.49	70.5	55	70
24.08	2.1	2	2
25.16	24.2	15	24
29.14	11.1	6	11
31.82	1.2	1	10
32.67	29.9	11	30
35.88	21.4	7	21
38.14	1.3	1	1
41.67	6.2	2	6
43.68	1.6	1	2
44.33	12.4	3	2

Tableau III.10 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda_{K_{\alpha}}Mo = 0.70\text{\AA}$).

En comparant les différentes intensités (tableau III.9 est III.10), on remarque que :

- Les intensités calculées sont très proches à celles obtenues par le logiciel CaRIne.
- Une différence entre les intensités calculées et celles données par la base de données PDF. Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul (facteurs d'agitation thermique et facteur d'absorption).

III. Etude du diagramme de diffraction du composé KCl

III.1. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments

Pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments K^+ et Cl^- nous avons utilisé l'équation (I.7).

Les paramètres a_i , b_i et c correspondants aux éléments K^+ et Cl^- donnés par la table Internationale de Cristallographie, Volume C sont rassemblés dans le tableau (III.11) [18].

	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	a₄	b₄	c
K⁺	7.95780	12.6331	7.49170	0.767400	6.35900	-0.0020	1.19150	31.9128	-4.9978
Cl⁻	18.2915	0.006600	7.20840	1.17170	6.53370	19.5424	2.33860	60.4486	-16.378

Tableau III.11 : Valeurs des paramètres a_i , b_i et c des ions K^+ et Cl^- .

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions K^+ et Cl^- en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (pour les longueurs d'onde $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{Mo} = 0.70 \text{ \AA}$) sont regroupées dans le tableau III.12.

$\frac{\sin \theta}{\lambda_{Cu}}$	f_{K^+}	f_{Cl^-}	$\frac{\sin \theta}{\lambda_{Mo}}$	f_{K^+}	f_{Cl^-}
0,138	15,659	14,216	0,139	15,607	14,147
0,159	15,024	13,403	0,161	14,961	13,327
0,225	13,009	11,246	0,228	12,923	11,165
0,264	11,901	10,264	0,267	11,810	10,188
0,275	11,592	10,010	0,279	11,499	9,936
0,318	10,561	9,215	0,322	10,470	9,149
0,347	9,966	8,788	0,351	9,879	8,727
0,355	9,796	8,669	0,360	9,711	8,610
0,390	9,210	8,266	0,395	9,132	8,213
0,413	8,862	8,027	0,419	8,788	7,977
0,450	8,398	7,702	0,456	8,332	7,654
0,470	8,173	7,536	0,476	8,112	7,489
0,477	8,105	7,484	0,483	8,044	7,437

Tableau III.12 : Valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions K^+ et Cl^- en fonction de $\sin\theta/\lambda$ ($\lambda_{Cu}=1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{Mo}=0.70\text{\AA}$).

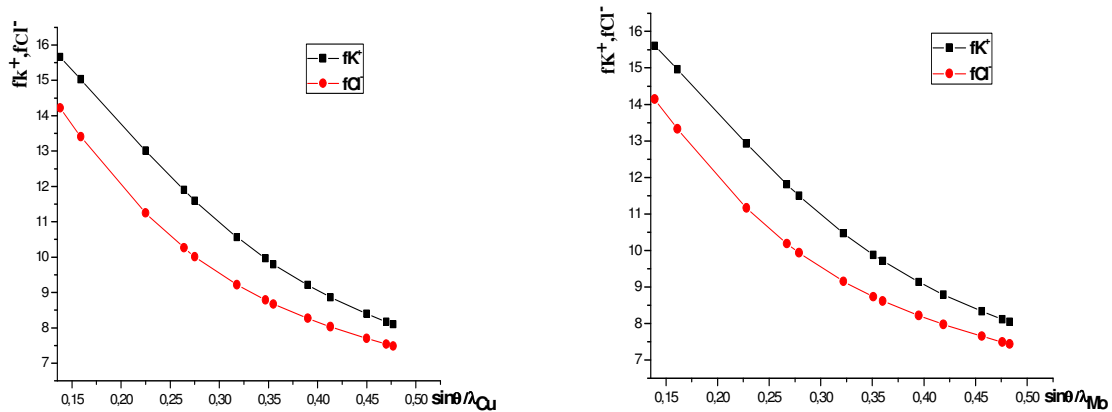


Figure III.7 : Variation des facteurs de diffusion atomique de K^+ et de Cl^- en fonction de $\sin \theta/\lambda$ ($\lambda_{Cu}=1.54 \text{\AA}$ et $\lambda_{Mo}=0.70 \text{\AA}$).

On remarque ici que le facteur de diffusion atomique des ions K^+ et Cl^- est une fonction décroissante de $\sin\theta/\lambda$, pour les deux valeurs de λ ($\lambda_{Cu} = 1.54 \text{\AA}$, et $\lambda_{Mo} = 0.70\text{\AA}$).

III.2. Calcul du diagramme de diffraction de KCl

III.2.1. Calcul des angles de Bragg

Le paramètre de la maille cubique du composé KCl donné par la base de données "PDF" est $a = 6.291 \text{ \AA}$ (Fig III.8).

Nous avons calculé les angles de diffraction en utilisant la relation de Bragg (eq I.3).

Les angles de diffraction calculés pour les longueurs d'onde de RX : $\lambda K_{\alpha}Cu$ et $\lambda K_{\alpha}Mo$ du composé KCl sont regroupés dans le tableau III.13.

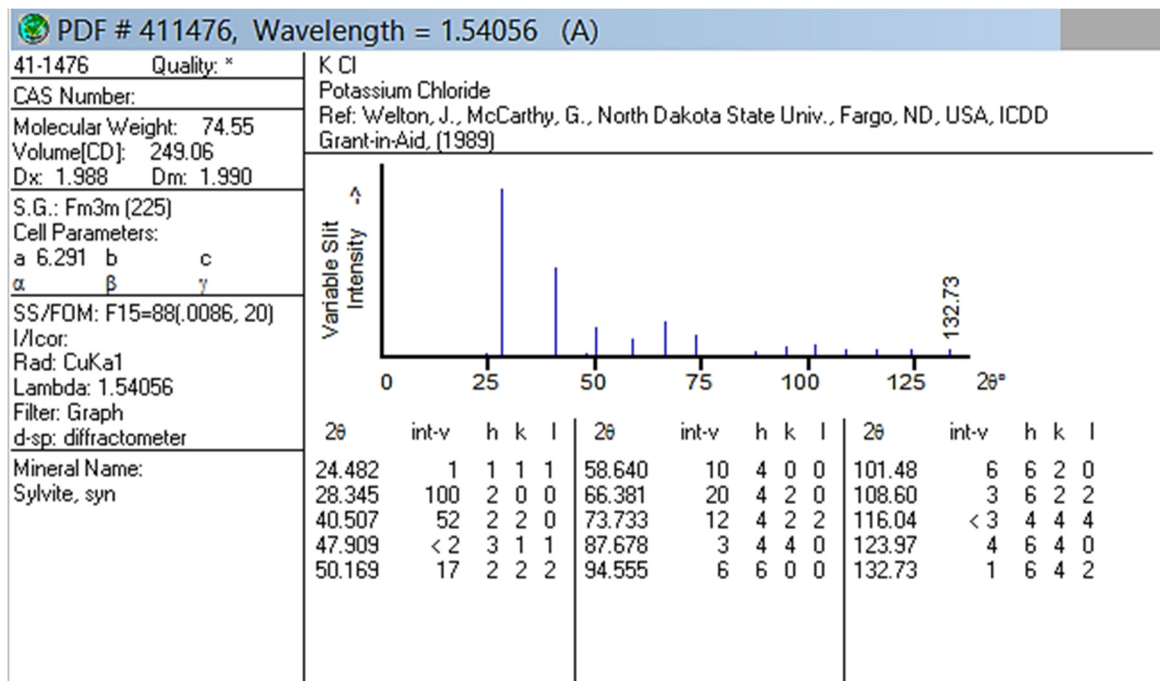


Figure III.8 : Fiche "PDF" du composé KCl ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$\theta_{\text{Cu}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{Mo}}(^{\circ})$
(111)	12,241	5,602
(200)	14,173	6,473
(220)	20,254	9,172
(311)	23,955	10,774
(222)	25,085	11,256
(400)	29,320	13,030
(331)	33,191	14,599
(420)	36,867	16,036
(422)	43,839	18,597
(511)	47,278	19,770
(440)	50,740	20,886
(531)	54,300	21,957
(600)	58,020	22,988

Tableau III.13 : Angles de diffraction du composé KCl

pour les longueurs d'onde : $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Cu} = 1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Mo} = 0.70\text{\AA}$.

III.2.2. Calcul des intensités diffractées

Nous avons calculé les intensités des pics de diffraction du composé KCl, en utilisant l'équation (III.6). Les diagrammes calculés sont représentés sur les figures (Fig.III.9 et Fig.III.10)

Les résultats du calcul sont regroupés dans les tableaux III.14 et III.15 pour les longueurs d'onde de RX : $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Cu}$ et $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Mo}$ respectivement.

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	24,482	41,616	8	5,771	11089,698	0
(200)	28,345	30,532	6	113,705	2368422,498	100
(220)	40,507	14,037	12	97,019	1585467,084	67
(311)	47,909	9,621	24	6,548	9898,589	0
(222)	50,169	8,663	8	86,406	517444,051	22
(400)	58,64	6,078	6	79,104	228207,711	10
(331)	64,51	4,921	24	79,104	738952,537	31
(420)	66,381	4,628	24	73,859	605855,792	26
(422)	73,733	3,745	24	69,905	439231,888	19
(511)	79,02	3,318	24	69,905	389187,585	16
(440)	87,678	2,895	12	64,399	144059,149	6
(531)	92,83	2,771	48	64,399	551662,222	23
(600)	94,555	2,748	6	62,356	64114,975	3

Tableau III.14 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé KCl pour $\lambda K_{\alpha}Cu$.

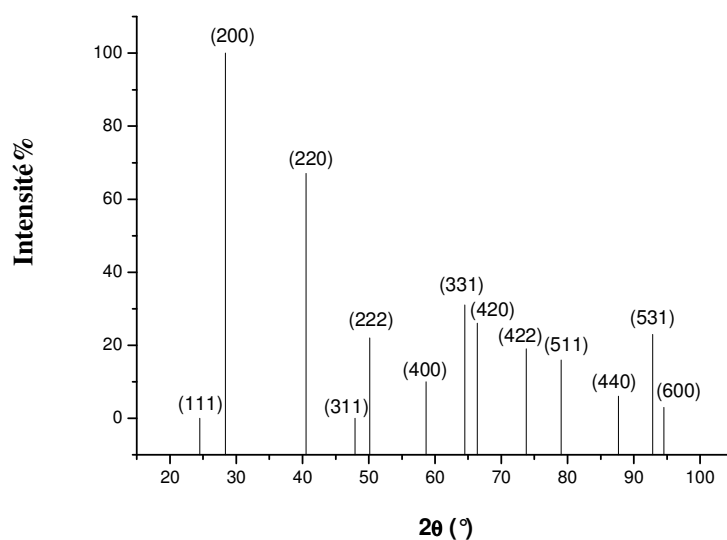


Figure III.9 : Diagramme de diffraction des RX du composé KCl calculé ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	11,204	206,907	8	5,841	56470,886	0
(200)	12,945	154,426	6	113,152	11862953,047	100
(220)	18,343	75,795	12	96,350	8443428,890	71
(311)	21,548	54,330	24	6,485	54842,648	0
(222)	22,512	49,599	8	85,740	2917014,921	25
(400)	26,06	36,488	6	78,478	1348319,616	11
(331)	28,45	30,292	24	78,478	4477512,165	38
(420)	29,197	28,663	24	73,284	3694412,112	31
(422)	32,071	23,428	24	69,379	2706393,376	23
(511)	34,07	20,549	24	69,379	2373815,241	20
(440)	37,193	16,958	12	63,945	832098,377	7
(531)	38,96	15,305	48	63,945	3003975,351	25
(600)	39,54	14,812	6	61,923	340770,841	3

Tableau III.15 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé KCl pour $\lambda_{K\alpha}Mo$.

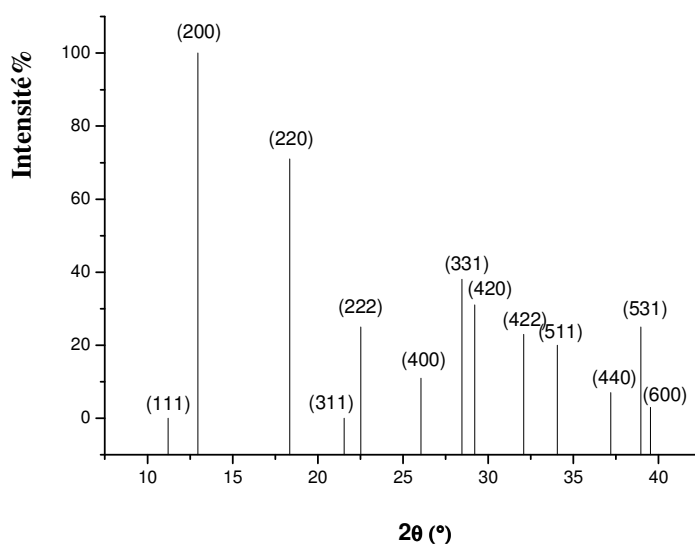


Figure III.10 : Diagramme de diffraction des RX du composé KCl calculé ($\lambda=0.70\text{\AA}$).

III.3. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne"

Nous avons calculé les diagrammes de diffraction de rayons X du composé KCl par le logiciel "CaRIne" pour les longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha Mo} = 0.70\text{\AA}$

Les diagrammes calculés sont représentés sur les figures (Fig.III.11 et Fig.III.12). Les résultats du calcul obtenus par ce logiciel sont regroupés dans les tableaux (III.16 et III.17) ci- dessous

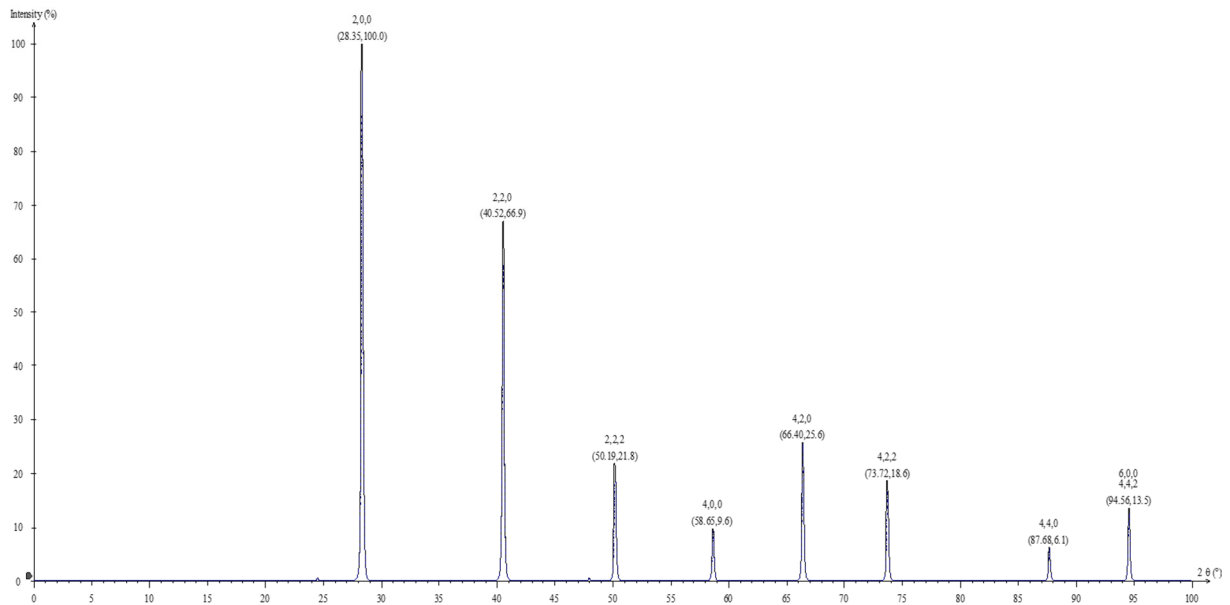


Figure III.11 : Diagramme de diffraction des RX du composé KCl calculé par le logiciel "CaRIne" ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54\text{\AA}$).

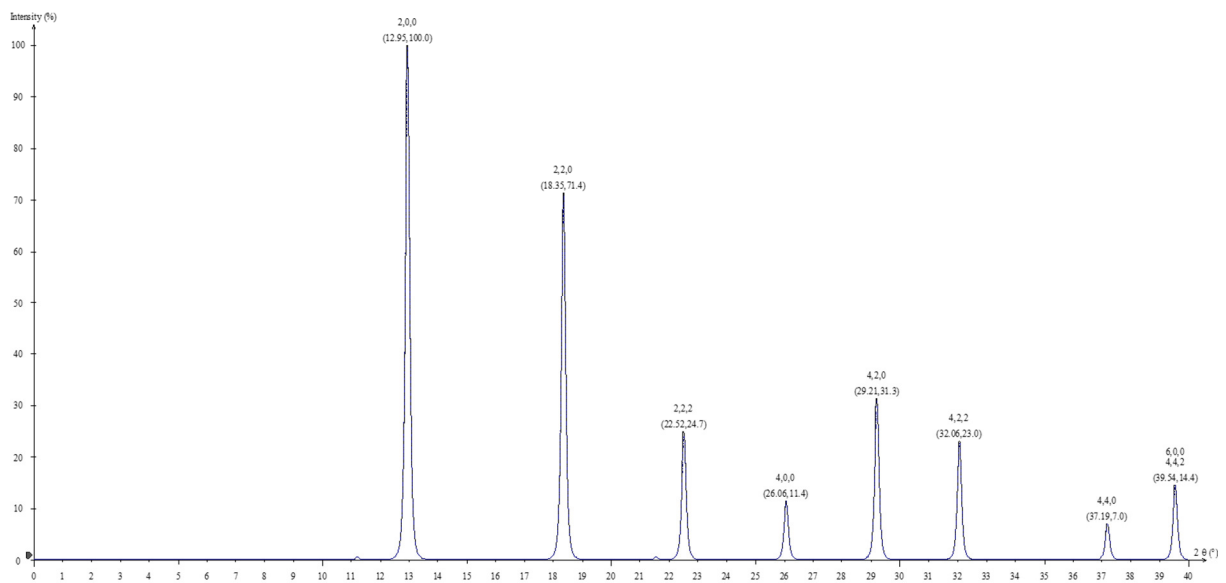


Figure III.12 : Diagramme de diffraction des RX du composé KCl calculé par le logiciel "CaRIne" ($\lambda_{K\alpha Mo} = 0.70\text{\AA}$).

(hkl)	2 θ (°)	I _{hkl}	d _{hkl}	F _{hkl} ²	m _{hkl}
(1 1 1)	24.49	11081.1	3.632	33.30	8
(2 0 0)	28.35	2367903.8	3.145	12930.76	6
(2 2 0)	40.52	1583861.0	2.224	9412.21	12
(3 1 1)	47.92	9896.0	1.897	42.88	24
(2 2 2)	50.19	516798.8	1.816	7465.05	8
(4 0 0)	58.65	228171.8	1.573	6258.95	6
(3 3 1)	64.51	2625.2	1.443	22.23	24
(4 2 0)	66.40	605515.2	1.407	5455.66	24
(4 2 2)	73.72	439698.4	1.284	4889.93	24
(3 3 3)	79.02	296.1	1.211	11.15	8
(5 1 1)	79.02	888.3	1.211	11.15	24
(4 4 0)	87.68	144116.4	1.112	4148.95	12
(5 3 1)	92.83	866.1	1.063	6.51	48
(6 0 0)	94.56	64139.8	1.048	3889.76	6

Tableau III.16 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé KCl.

($\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$) obtenus par le logiciel "CaRIne".

(hkl)	2 θ (°)	I _{hkl}	d _{hkl}	F _{hkl} ²	m _{hkl}
(1 1 1)	11.21	55093.5	3.632	33.30	8
(2 0 0)	12.95	11976319.0	3.145	12930.79	6
(2 2 0)	18.35	8554112.0	2.224	9412.29	12
(3 1 1)	21.55	55888.7	1.897	42.88	24
(2 2 2)	22.52	2959175.0	1.816	7465.18	8
(4 0 0)	26.06	1369797.8	1.573	6259.04	6
(3 3 1)	28.45	16163.8	1.443	22.23	24
(4 2 0)	29.21	3750735.0	1.407	5455.70	24
(4 2 2)	32.06	2750702.2	1.284	4889.99	24
(3 3 3)	34.07	1834.2	1.211	11.16	8
(5 1 1)	34.07	5502.6	1.211	11.16	24
(4 4 0)	37.19	844314.9	1.112	4148.96	12
(5 3 1)	38.96	4782.6	1.063	6.51	48
(6 0 0)	39.54	345685.8	1.048	3889.78	6

Tableau III.17 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé KCl.

($\lambda_{K\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$) obtenus par le logiciel "CaRIne".

III.4. Comparaison des diagrammes

Le tableau III.18 regroupe les valeurs des intensités des pics de diffraction du composé KCl calculées pour la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}Cu$, les intensités des pics obtenues par le logiciel CaRIne et celles données par la base de données "PDF".

De même, le tableau III.19 regroupe les valeurs des intensités citées précédemment pour la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}Mo$.

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
24.49	0	1	0
28.35	100	100	100
40.52	66.9	52	67
47.92	0	< 2	0
50.19	21.8	17	22
58.65	9.6	10	10
64.51	-	<1	31
66.40	25.6	20	26
73.72	18.6	12	19
79.02	-	<1	16
87.68	6.1	3	6
92.83	-	<1	23
94.56	13.5	6	3

Tableau III.18 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
11.21	0	1	0
12.95	100	100	100
18.35	71.4	52	71
21.55	0	<2	0
22.52	24.7	17	25
26.06	11.4	10	11
28.45	-	<1	38
29.21	31.3	20	31
32.06	23	12	23
34.07	-	<1	20
37.19	7	3	7
38.96	-	<1	25
39.54	14.4	6	3

Tableau III.19 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda K_{\alpha} Mo = 0.70\text{\AA}$).

En comparant les différentes intensités (tableau III.18 est III.19), on remarque que :

- Les intensités calculées sont très proches à celles obtenues par le logiciel CaRIne.
- Une différence entre les intensités calculées et celles données par la base de données PDF. Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

IV. Etude du diagramme de diffraction du composé LiF

Si on pose $N = h^2 + k^2 + l^2$. N est un nombre entier.

D'après les conditions (III.2) et (III.3), les plans (hkl) qui diffractent selon les valeurs de N croissantes et possibles sont regroupés dans le tableau (III.20).

N	(hkl)
3	(111)
4	(200)
8	(220)
11	(311)
12	(222)
16	(400)
19	(331)
20	(420)
24	(422)

Tableau III.20 : Plans (hkl) diffractés des composés de type LiF.

IV.1. Approximation analytique pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments

Pour le calcul du facteur de diffusion atomique des éléments Li^+ et F^- nous avons utilisé l'équation (I.7).

Les paramètres a_i , b_i et c correspondants aux éléments Li^+ et F^- donnés par la table Internationale de Cristallographie, Volume C sont regroupés dans le tableau (III.21) [18].

	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Li^+	0.69680	4.62370	0.78880	1.95570	0.34140	0.63160	0.15630	10.0953	0.01670
F^-	3.63220	5.27756	3.51057	14.7353	1.26064	0.442258	0.940706	47.3437	0.653396

Tableau III.21 : Valeurs des paramètres a_i , b_i et c des ions Li^+ et F^- .

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Li^+ et F^- en fonction de $\sin \theta/\lambda$ (pour les longueurs d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$) sont regroupées dans le tableau III.22.

$\frac{\sin \theta}{\lambda_{\text{Cu}}}$	f_{Li^+}	f_{F^-}	$\frac{\sin \theta}{\lambda_{\text{Mo}}}$	f_{Li^+}	f_{F^-}
0,215	1,729	6,614	0,218	1,723	6,558
0,248	1,652	5,966	0,252	1,644	5,906
0,351	1,391	4,314	0,356	1,379	4,253
0,412	1,235	3,594	0,417	1,222	3,539
0,430	1,190	3,412	0,436	1,176	3,359
0,497	1,031	2,863	0,503	1,017	2,819
0,541	0,933	2,581	0,548	0,918	2,542
0,555	0,903	2,503	0,563	0,889	2,466
0,608	0,799	2,253	0,616	0,784	2,221

Tableau III.22 : Valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Li^+ et F^- en fonction de $\sin \theta/\lambda$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$).

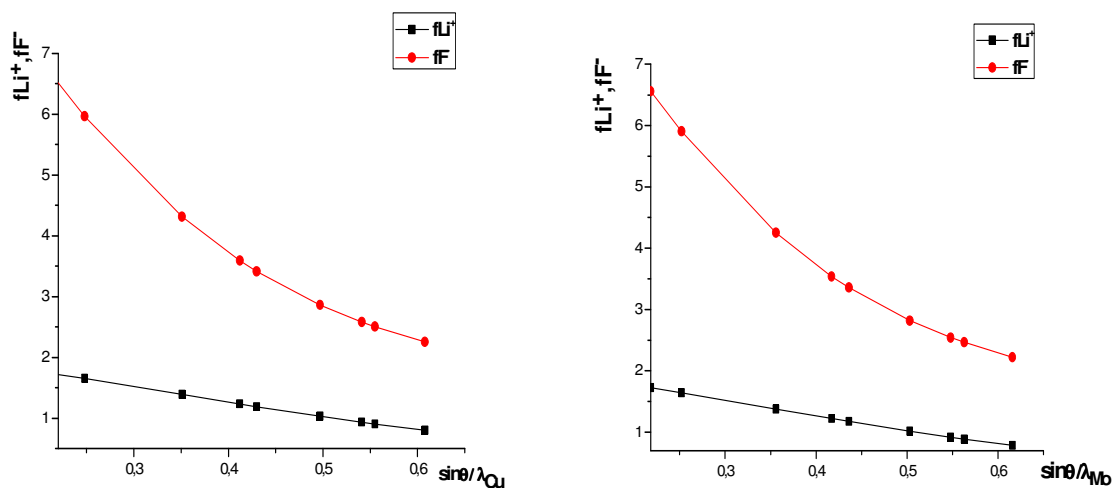


Figure III.13 : Variation des facteurs de diffusion atomique de Li^+ et de F^- en fonction de $\sin \theta/\lambda$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$).

On remarque ici que le facteur de diffusion atomique des ions Li^+ et F^- est une fonction décroissante de $\sin \theta/\lambda$, pour les deux valeurs de λ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$, et $\lambda_{\text{Mo}} = 0.70 \text{ \AA}$).

IV.2. Calcul du diagramme de diffraction de LiF

IV.2.1. Calcul des angles de Bragg

Le paramètre de la maille cubique du composé LiF donné par la base de données "PDF" est $a = 4.027 \text{ \AA}$ (Fig III.14).

Nous avons calculé les angles de diffraction en utilisant la relation de Bragg (eq I.3).

Les angles de diffraction calculés pour les longueurs d'onde de RX : $\lambda K_{\alpha}Cu$ et $\lambda K_{\alpha}Mo$ du composé LiF sont regroupés dans le tableau III.23.

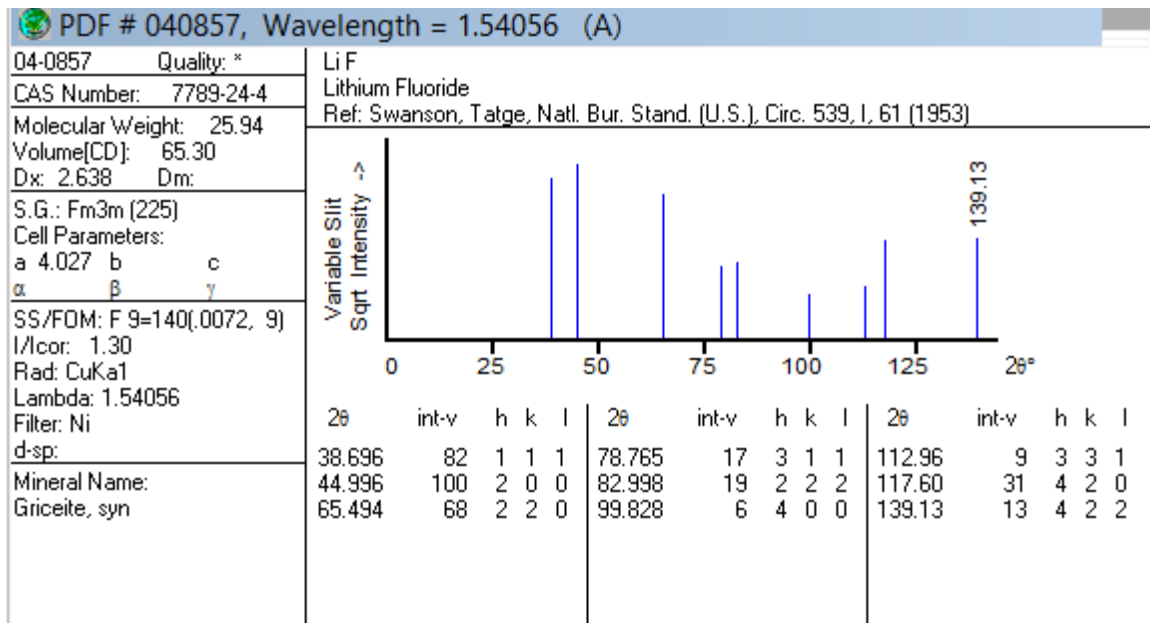


Figure III.14 : Fiche "PDF" du composé LiF ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$\theta_{\text{Cu}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{Mo}}(^{\circ})$
(111)	19,348	8,774
(200)	22,498	10,148
(220)	32,747	14,422
(311)	39,3825	16,986
(222)	41,499	17,763
(400)	49,914	20,626
(331)	56,48	22,573
(420)	58,8	23,194
(422)	69,565	25,560

Tableau III.23 : Angles de diffraction du composé LiF. Pour les longueurs d'onde :

$$\lambda K_{\alpha} \text{Cu} = 1.54 \text{ \AA} \text{ et } \lambda K_{\alpha} \text{Mo} = 0.70 \text{ \AA}.$$

IV.2.2. Calcul des intensités diffractées

Nous avons calculé les intensités des pics de diffraction du composé LiF, en utilisant l'équation (III.6).

Les diagrammes calculés sont représentés sur les figures (Fig.III.15 et Fig.III.16).

Les résultats du calcul sont regroupés dans les tableaux III.24 et III.25 pour les longueurs d'onde de RX : $\lambda K_{\alpha} \text{Cu}$ et $\lambda K_{\alpha} \text{Mo}$ respectivement.

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	38,696	15,538	8	19,537	47444,273	77
(200)	44,996	11,089	6	30,471	61775,463	100
(220)	65,494	4,762	12	22,819	29757,616	48
(311)	78,765	3,336	24	9,433	7123,838	12
(222)	82,998	3,086	8	18,406	8364,399	14
(400)	99,828	2,730	6	15,578	3975,482	6
(331)	112,96	3,002	24	6,592	3130,640	5
(420)	117,6	3,205	24	13,627	14282,830	23
(422)	139,13	5,127	24	12,208	18338,177	30

Tableau III.24 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé LiF pour $\lambda K_{\alpha}Cu$.

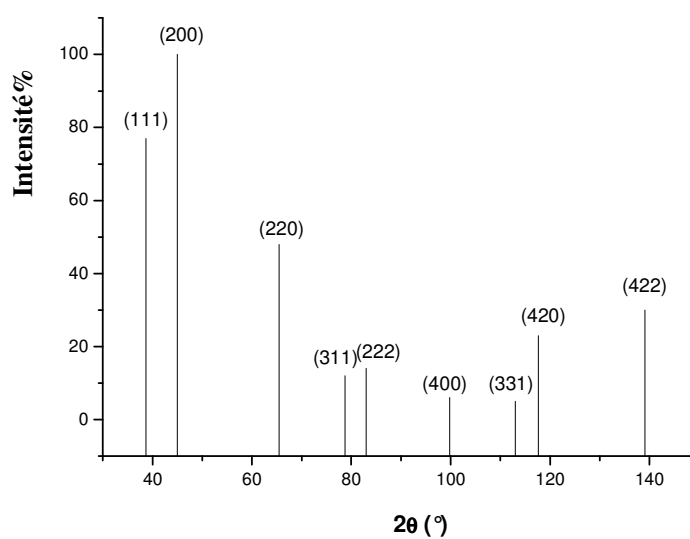


Figure III.15 : Diagramme de diffraction des RX du composé LiF calculé ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	LP	m_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	$I_{rel}(\%)$
(111)	17,548	83,021	8	19,339	248401,228	74
(200)	20,295	61,519	6	30,201	336664,716	100
(220)	28,843	29,419	12	22,531	179213,036	53
(311)	33,971	20,679	24	9,268	42633,275	13
(222)	35,525	18,756	8	18,141	49380,656	15
(400)	41,251	13,478	6	15,342	19034,183	6
(331)	45,146	11,006	24	6,494	11139,521	3
(420)	46,387	10,351	24	13,417	44722,055	13
(422)	51,119	8,301	24	12,021	28790,655	9

Tableau III.25 : Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé LiF pour $\lambda K_{\alpha}Mo$.

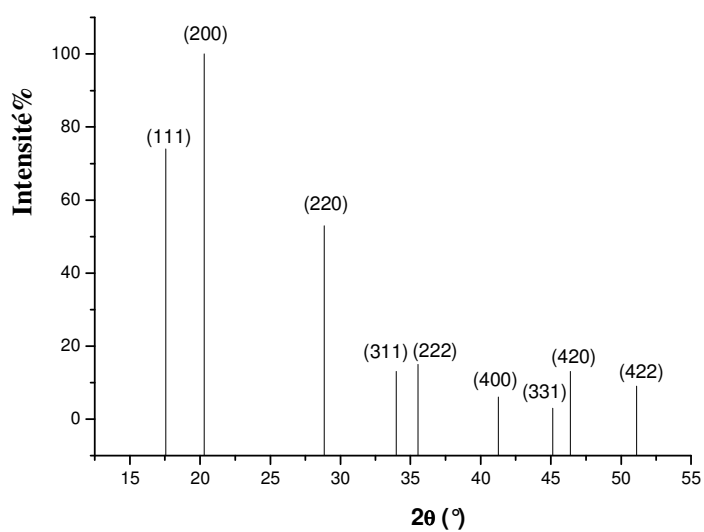


Figure III.16 : Diagramme de diffraction des RX du composé LiF calculé ($\lambda=0.70\text{\AA}$).

IV.3. Calcul du diagramme par le logiciel "CaRIne"

Nous avons calculé les diagrammes de diffraction de rayons X du composé LiF par le logiciel "CaRIne" pour les longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$

Les diagrammes calculés sont représentés sur les figures (Fig.III.17 et Fig.III.18). Les résultats du calcul obtenus par ce logiciel sont regroupés dans les tableaux (III.26 et III.27) ci- dessous

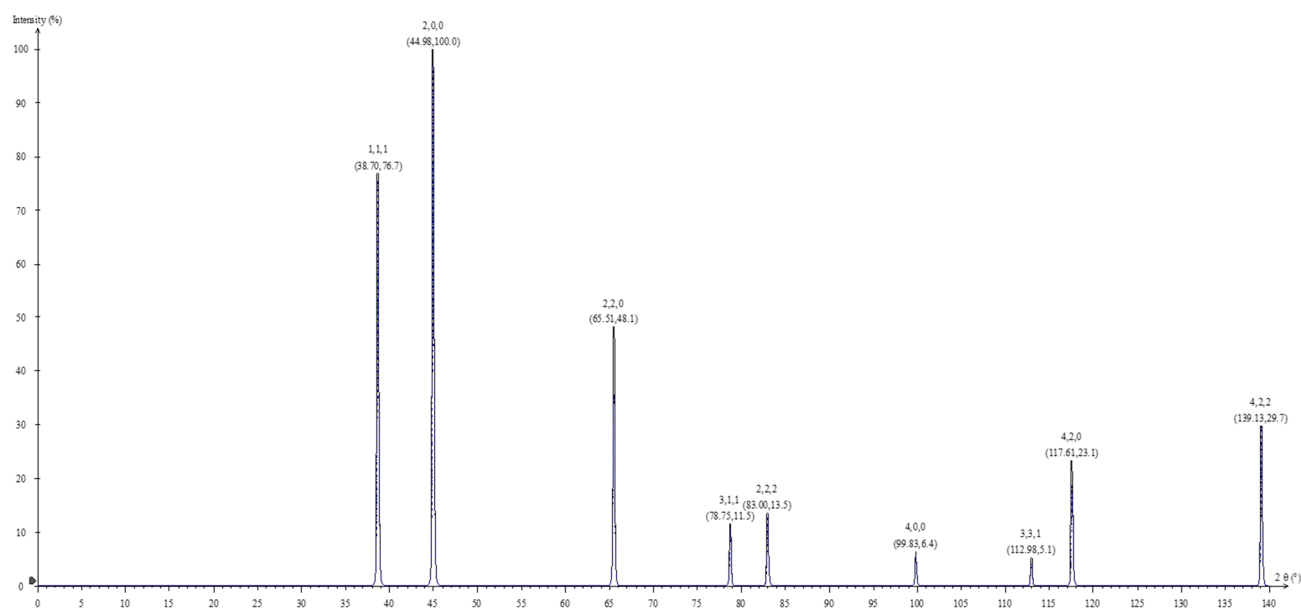


Figure III.17 : Diagramme de diffraction des RX du composé LiF obtenu par le logiciel "CaRIne" ($\lambda_{K\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

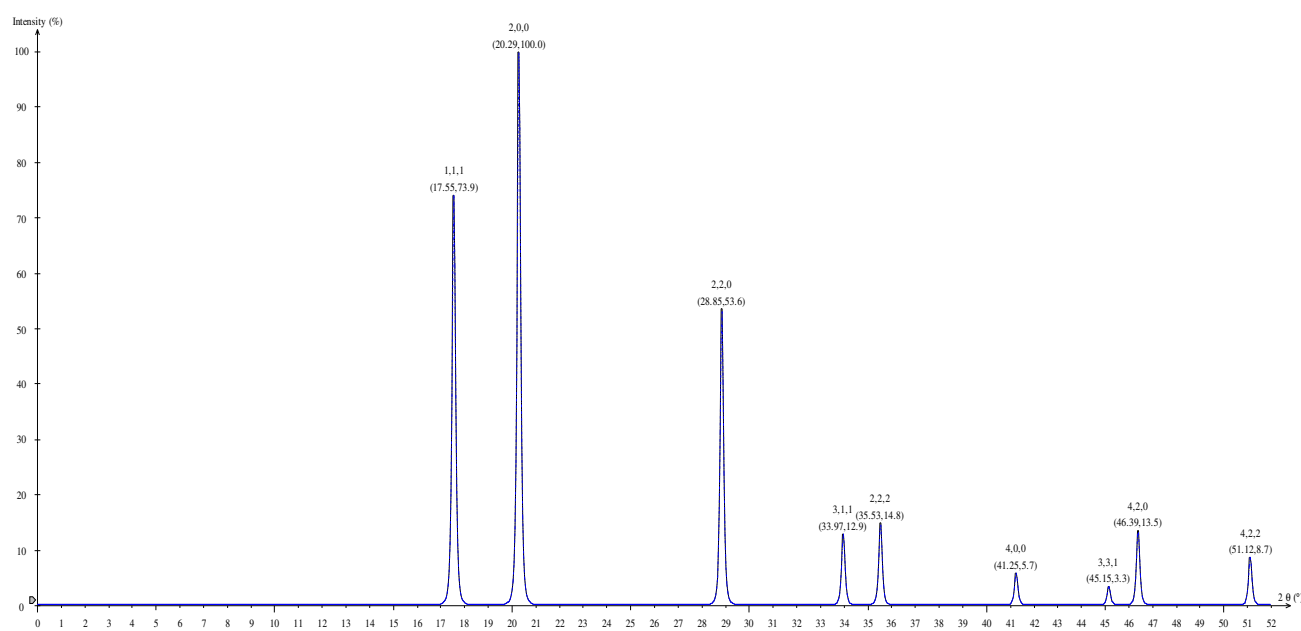


Figure III.18 : Diagramme de diffraction des RX du composé LiF obtenu par le logiciel "CaRIne" ($\lambda_{K\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$).

(hkl)	2 θ	I _{hkl}	d _{hkl}	F _{hkl} ²	m _{hkl}
(1 1 1)	38.70	47474.5	2.325	381.93	8
(2 0 0)	44.98	61865.1	2.013	929.31	6
(2 2 0)	65.51	29758.8	1.424	520.92	12
(3 1 1)	78.75	7136.5	1.214	89.12	24
(2 2 2)	83.00	8371.4	1.162	339.06	8
(4 0 0)	99.83	3978.7	1.007	242.87	6
(3 3 1)	112.98	3133.6	0.924	43.49	24
(4 2 0)	117.61	14296.7	0.900	185.84	24
(4 2 2)	139.13	18355.7	0.822	149.17	24

Tableau III.26 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé LiF.
Obtenus par le logiciel "CaRIne" ($\lambda K_{\alpha} Cu = 1.54 \text{ \AA}$).

(hkl)	2 θ (°)	I _{hkl}	d _{hkl}	F _{hkl} ²	m _{hkl}
(1 1 1)	17.55	253665.9	2.325	381.94	8
(2 0 0)	20.29	343213.5	2.013	929.32	6
(2 2 0)	28.85	183836.5	1.424	520.93	12
(3 1 1)	33.97	44244.1	1.214	89.12	24
(2 2 2)	35.53	50874.7	1.162	339.07	8
(4 0 0)	41.25	19638.7	1.007	242.87	6
(3 3 1)	45.15	11485.6	0.924	43.49	24
(4 2 0)	46.39	46164.1	0.900	185.84	24
(4 2 2)	51.12	29720.2	0.822	149.17	24

Tableau III.27 : Résultats du calcul du diagramme de diffraction des RX du composé LiF.
Obtenus par le logiciel "CaRIne" ($\lambda K_{\alpha} Mo = 0.70 \text{ \AA}$).

IV.4. Comparaison des diagrammes

Le tableau III.28 regroupe les valeurs des intensités des pics de diffraction du composé LiF calculées pour la longueur d'onde $\lambda K_{\alpha} Cu$, les intensités des pics obtenues par le logiciel CaRIne et celles données par la fiche base "PDF".

De même, le tableau III.29 regroupe les valeurs des intensités précédentes pour la longueur d'onde $\lambda K_{\alpha} Mo$.

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
38.70	76.7	82	77
44.98	100	100	100
65.51	48.1	68	48
78.75	11.5	17	12
83.00	13.5	19	14
99.83	6.4	6	6
112.98	5.1	9	5
117.61	23.1	31	23
139.13	29.7	13	30

Tableau III.28 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$).

$2\theta(^{\circ})$	$I_{rel}(CaRIne)(\%)$	$I_{rel}(PDF)(\%)$	$I_{rel}(calculée)(\%)$
17.55	73.9	82	74
20.29	100	100	100
28.85	53.6	68	53
33.97	12.9	17	13
35.53	14.8	19	15
41.25	5.7	6	6
45.15	3.5	9	3
46.39	13.5	31	13
51.12	8.7	13	9

Tableau III.29 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRIne et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda K_{\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$).

En comparant les différentes intensités (tableau III.28 est III.29), on remarque que :

- Les intensités calculées sont très proches à celles obtenues par le logiciel CaRIne.
- Une différence entre les intensités calculées et celles données par la base PDF. Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

V. Étude structurale du composé LiF par la diffraction des rayons X

La figure III.19 représente le diagramme de diffraction expérimental d'une poudre LiF pour une longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$.

Le paramètre de la maille cubique calculé à partir de ce diagramme est $a=4.012\text{\AA}$. Cette valeur est très proche à celle donnée par la base de données "PDF" ($a=4.027\text{\AA}$).

Le tableau III.30 regroupe les intensités relatives des pics de diffraction calculées et expérimentales.

Pic	$I_{\text{Cal}}(\%)$	$I_{\text{Exp}}(\%)$
1	77	97.53
2	100	100
3	48	34.37
4	12	6.45
5	14	6.26

Tableau III.30 : Valeurs des intensités des pics de diffraction expérimentales et de diffraction calculées.

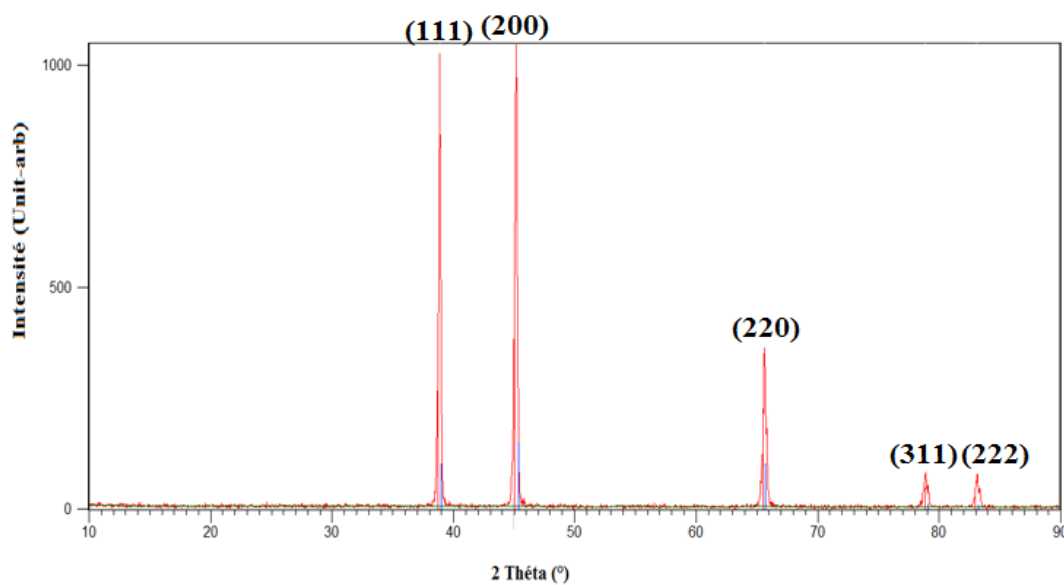


Figure III.19 : Diagramme de diffraction des RX du composé LiF ($\lambda_{K\alpha}\text{Cu} = 1.54\text{\AA}$).

On remarque qu'il y a une différence entre ces deux intensités. Ceci est attribué aux termes négligés dans le calcul de I (agitation thermique et absorption).

Conclusion
générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X ($I=f(2\theta)$) des composés ioniques de type NaCl. Ce calcul a été réalisé sur trois composés ioniques NaCl, LiF et KCl pour deux longueurs d'onde de RX : ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$) et ($\lambda K_{\alpha}Mo = 0.70\text{\AA}$).

Les positions des pics de diffraction de RX des composés étudiés ont été calculées à partir de la loi de Bragg en utilisant les paramètres de la maille donnés par les fiches PDF (Powder Diffraction File). Les intensités des pics ont été calculées à partir de la relation théorique de I en négligeant les facteurs d'agitation thermique et les facteurs absorption. Pour le calcul des facteurs de diffusion atomique des éléments constituant les composés étudiés, nous avons utilisé une approximation analytique de ce facteur en introduisant les paramètres a_i , b_i ($i=1,2,3,4$) et c correspondants à ces éléments de la table Internationale de Cristallographie, Volume C.

Nous sommes intéressés par la suite à la comparaison des diagrammes calculés avec les diagrammes donnés par la base de données "PDF" (Powder Diffraction File) et ceux calculés par le logiciel "CaRIne" (Calcul et Représentation de structures cristallines). Nous avons obtenu les résultats suivants :

- Les intensités calculées sont très proches à celles obtenues par le logiciel CaRIne.
- Il ya une différence entre les intensités calculées et celles données par la base PDF. Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

Enfin, nous avons réalisé un diagramme de diffraction de RX d'une poudre de LiF pour une longueur d'onde ($\lambda K_{\alpha}Cu = 1.54\text{\AA}$). La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé a montré une différence entre ces deux diagrammes qui est due aux termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographie (1956) Dunod, Paris.
- [2] Ouahes R., Eléments de radiocristallographie, publisud-Paris, Office des Publications Universitaires Ben-Aknoun, Alger (1984).
- [3] Christophe A, Erwann J, Catherine S., Diffraction des rayons X, Techniques et études des structures cristallines, École Normale Supérieure de Lyon (2009).
- [4] Oumezzine M., Zemni S., Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Centre de publication universitaire, Tunis, 2008.
- [5] Zater M., Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb, Thèse de magister en chimie Université Mentouri de Constantine (2007).
- [6] Étude de matériaux cimentaires par diffraction des rayons x, Institut des matériaux laboratoire de matériaux de construction (2008).
- [7] Lifa S., Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et de l'acide oxalique $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4 - (\text{H}_3\text{O}^+) 2 (\text{H}_2\text{O})$, Thèse de magister en chimie Université Mentouri Constantine (2009).
- [8] Pierre G., Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Bordeaux (2012).
- [9] Lakel A., Etude de la microstructure de quelques kaolins avec la méthode de Warren et averbach, Thèse de Magister En Physique, Université MentouriConstantine (2009).
- [10] Rousseau J.J., Cristallographie Géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, (2000).
- [11] Kittel Ch., Physique de l'état solide, Bordes, Paris (1983).
- [12] Callister W.D., Science et génie des matériaux, Modulo Editeur (2001).
- [13] Powder diffraction file "PDF" de « JCPDS ICDD » (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre of Diffraction Data).

Bibliographie

[14] Pierre G., Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Bordeaux (2012).

[15] Boudias. C, Monceau, D., Manuel d'utilisation, CaRIne Cristallographie 3.1, (1989-1998).

[16] Ansel D., Cristallographie et radiocristallographie, Cours de 2^{ème} Année Matériaux et Nano-Technologie, Université INSA Rennes, 2006.

[17] Makhloufi R ., Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}[\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.42}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$ de structure pérovskite, Thèse : le titre de magister en chimie, 2000.

Résumé :

L'objectif de ce travail est le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X ($I=f(2\theta)$) des composés ioniques NaCl, LiF et KCl pour deux longueurs d'onde de RX : $\lambda=1.54\text{\AA}$ et $\lambda=0.70\text{\AA}$. La comparaison des diagrammes obtenus avec les diagrammes calculés par le logiciel "CaRIne" et ceux donnés par la base de données "PDF" (Powder Diffraction File) a montré que : i) Les intensités calculées sont très proches à celles obtenues par le logiciel CaRIne, ii) Il y a une différence entre les intensités calculées et celles données par la base PDF. Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul de I (facteurs d'agitation thermique et facteurs d'absorption). Enfin, la comparaison du diagramme expérimental de diffraction de RX d'une poudre de LiF ($\lambda=1.54\text{\AA}$) avec le diagramme calculé a montré une différence entre ces deux diagrammes qui est due aux termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

Mots clés : Diffraction des rayons X ; Calcul diagramme de diffraction ; Composés ioniques.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو حساب مخططات حيود الأشعة السينية ($I=f(2\theta)$) للمركبات الأيونية؛ كلوريد الصوديوم، فلوريد الليثيوم وكلوريد البوتاسيوم من أجل أطوال موجات الأشعة السينية : $\lambda = 1.54\text{\AA}$ و $\lambda = 0.70\text{\AA}$. إن مقارنة المخططات المتحصل عليها مع المخططات المحسوبة بواسطة برنامج "CaRIne" وتلك المعطاة من قاعدة البيانات "PDF" (Powder Diffraction File) أظهرت أن:

- i. الشدة المحسوبة قريبة جدا من الشدة المتحصل عليها بواسطة برنامج "CaRIne"
- ii. هناك فرق بين شدة المحسوبة والشدة المعطاة من قاعدة البيانات PDF. هذا الاختلاف في الشدة راجع إلى إهمال معامل الاهتزاز الحراري ومعامل الامتصاص في عملية حساب الشدة.

إن مقارنة مخطط التجريبي لحيود الأشعة السينية لمسحوق من LiF ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) مع المخطط المحسوب أظهر أن هناك اختلاف بين هذين المخططين سببه إهمال معامل الاهتزاز الحراري ومعامل الامتصاص في الحساب.

الكلمات المفتاحية: حيود الأشعة السينية؛ حساب مخطط الانعراج؛ المركبات الأيونية.