

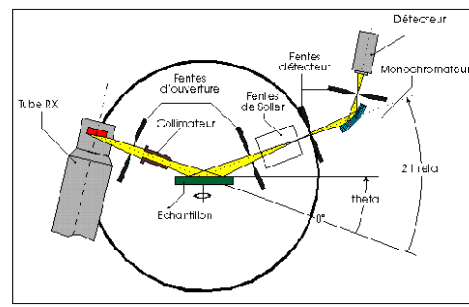
Exercice 1.4 :  
Indexation de diagrammes de diffraction par les poudres

**Echantillon :**

Poudre de  $\text{PbSO}_4$  traité à  $800^\circ\text{C}$ :

**Appareil d'acquisition :**

L'analyse radiocristallographique de l'échantillon à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER) opérant en géométrie focalisant de type Bragg- Brentano. La source de rayons X produit par une anticathode de cuivre et alimenté par un générateur fonctionnant sous 1800 W (45 k V, 40 mA).

**Diffractogramme :**

Mesure par pas de  $0,025^\circ$  en  $2\theta$ , avec un temps de comptage de 45s par pas.  
Balayage de  $10.00$  à  $160^\circ 2\theta$ .  
Fichier  $\text{PbSO}_{4x}.dat$

**Fichier contenant les paramètres de départ**

Open Labs/Corundum

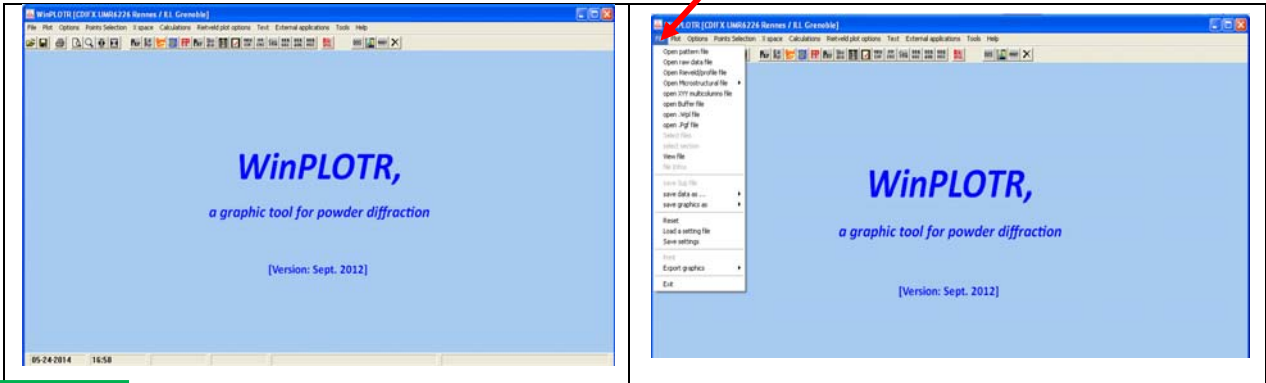
**Programme utilisé**

FULLPROF. Il existe beaucoup d'autres programmes similaires comme DBWS ou GSAS.

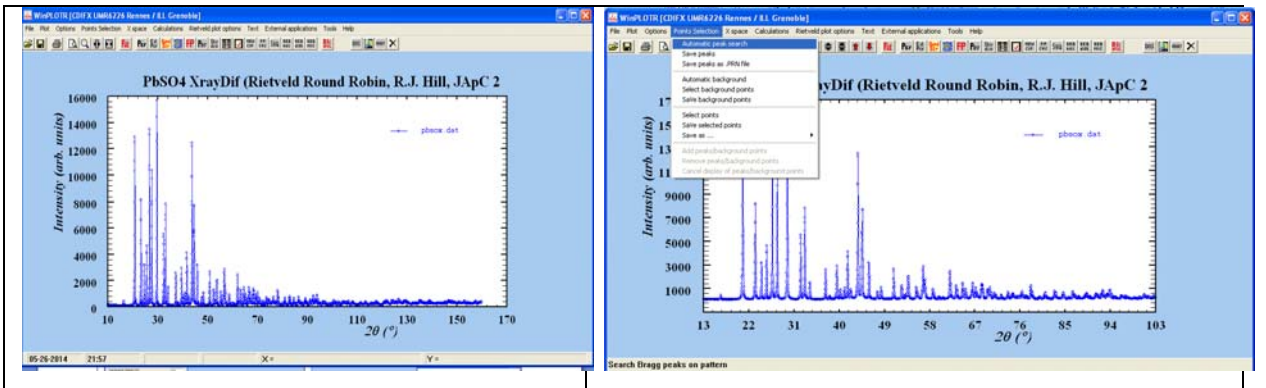
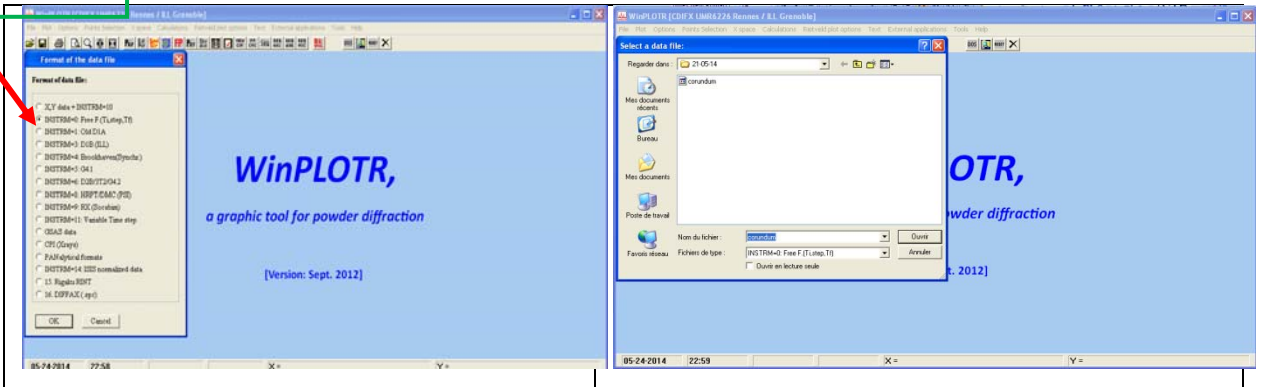
Le but de ces exercices est d'indexer des diagrammes de diffraction par les poudres et de déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace compatible avec le diagramme, en suivant les différentes étapes suivantes :

**Démarrage du programme****FullProf suite****WinPLOTR****Détermination du système cristallin et des paramètres de maille par DICVOL****Lancer WinPLOTR**

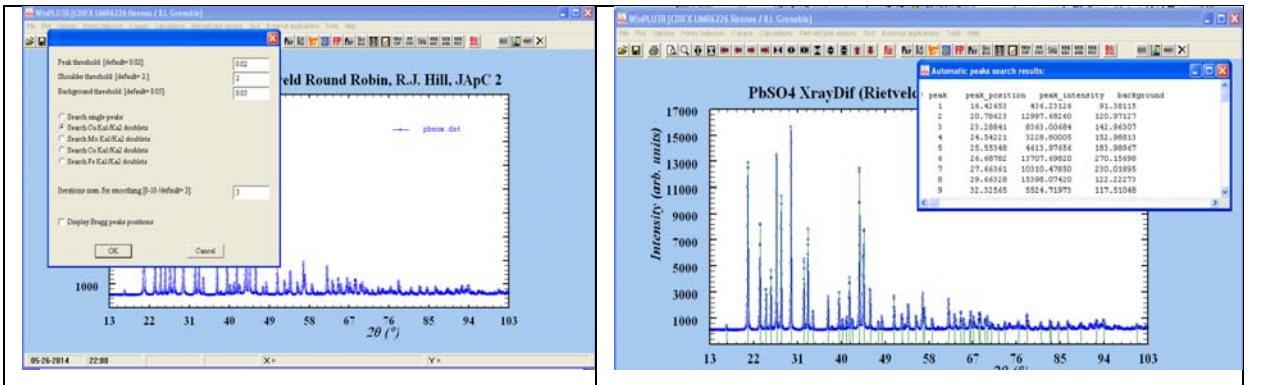
File



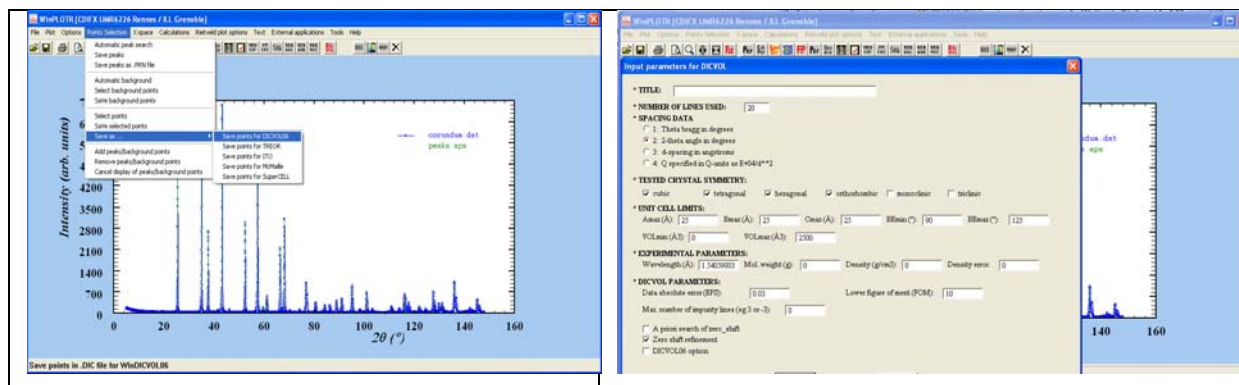
INSTRM=0



- Recherche des positions des réflexions de Bragg



- Sauvegarde des positions pour les programmes d'indexation DICVOL



SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)  
\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 0.00 Å\*\*3 HIGHER BOUND = 400.00 Å\*\*3

ORTHORHOMBIC SYSTEM  
DIRECT PARAMETERS : A= 8.48351 B= 6.96199 C= 5.39913 VOLUME= 318.88  
STANDARD DEVIATIONS : 0.0057 0.0057 0.0048  
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0181 deg 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH OBS	2TH CAL	DF.2TH
0	0	1	5.39206	5.40505	-0.01298	16.427	16.387	0.040
1	1	0	5.38764	0.00442	16.440	-0.014		
0	1	1	4.26993	4.27016	-0.00023	20.786	20.785	0.001
1	1	1	3.81651	3.81452	0.00198	23.288	23.301	-0.012
2	1	0	3.62430	3.62500	-0.00070	24.542	24.537	0.005
0	2	0	3.48311	3.48341	-0.00030	25.553	25.551	0.002
2	0	1	3.33759	3.33771	-0.00013	26.688	26.687	0.001
1	2	0	3.22203	3.22249	-0.00046	27.664	27.660	0.004

```

0 3 1      2.13293 0.00143      42.341 -0.030
1 2 2      2.06896 2.06965 -0.00069  43.717  43.701  0.015
1 3 1      2.06857 0.00039      43.725 -0.009
4 1 0      2.02973 2.02961 0.00012  44.606  44.609 -0.003
4 0 1      1.97473 1.97477 -0.00004  45.919  45.918  0.001
    
```

```

* NUMBER OF LINES
- LINES INPUT      = 20
- LINES INDEXED    = 20
- LINES CALCULATED = 39
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
<Q> =0.3229E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.4334E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
    
```

```

* FIGURES OF MERIT
1.- M(20) = 101.8
2.- F(20) = 118.3(0.0043, 39)
    
```

**Détermination du système cristallin et des paramètres de maille par TREOR**

- Recherche à nouveau les positions des réflexions de Bragg
- Sauvegarde des positions pour les programmes d'indexation TREOR

**Création d'un fichier .pcr pour FullProf**

- Affinement du diagramme complet avec FullProf en mode "profile matching"

**La méthode "profile matching" ou Méthode Le Bail**

Créer un fichier .pcr approprié pour une résolution structurale avec FullProf.

Analyser et corriger le fichier .pcr créé par dicvol ou treor.

La construction du fichier .pcr passe par les étapes suivantes :

- Vérification des différents paramètres instrumentaux :

histograms : Job : X-ray Data , 2 $\theta$  min/max , pas (Thmin, Step, Thmax), Wavelength 1 , Wavelength 2 , Ratio , Base Width, Cthm, AsyLim, Polarization, Jbt, Irf

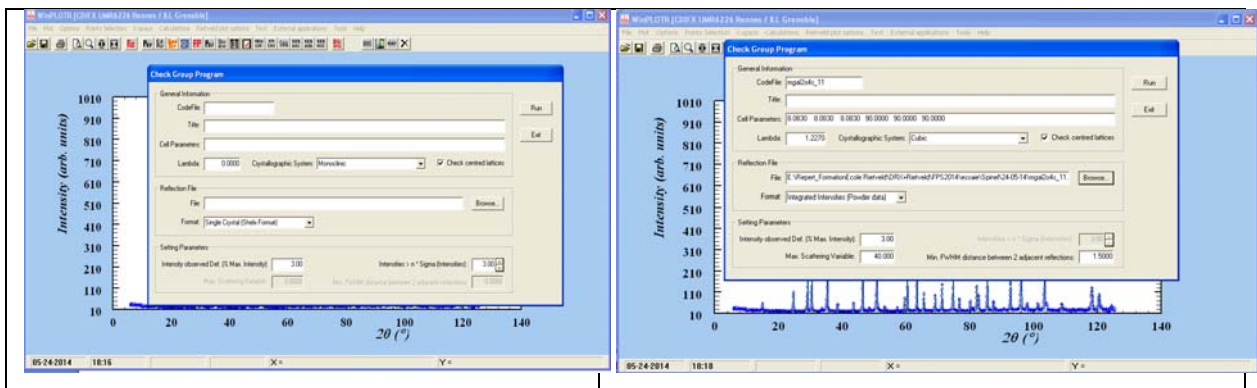
Lorsque tout cela est fait, l'affinement peut commencer en effectuant dans l'ordre :

- 1) Le zéro
- 2) Les facteurs a, b, c et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (attention, ne pas affiner les angles : 90, 120, ...)
- 3) Le W
- 4) U et V
- 1) Les termes de la polynomiale représentant le background

Consulter les fichiers de sortie : .out, .sum

### Recherche du Groupe d'espace

Lancer Check Group Program



- Déterminer un groupe d'espace le plus probable, compatible avec le diagramme observé avec le programme Check Group

Sur le fichier .pcr, changer le groupe d'espace Pm m m en Pn m a et lancer le programme

### La méthode "Rietveld" ou Résolution structurale

```

COL  ICSD Collection Code 75955
DATE  Recorded Apr 22, 1996
NAME  Lead sulfate
FORM  Pb (S 04)
      = 04 Pb S
TITL  The use of the serial-correlations concept in the figure-of-merit
REF   Journal of Applied Crystallography
      JACGA 27 (1994) 288-297
AUT   Andreev Yu G
CELL  a=8.479(0) b=5.398(0) c=6.959(0)  $\alpha$ =90.0  $\beta$ =90.0  $\gamma$ =90.0
      U=318.5 Z=4
SGR   P n m a          (62) - orthorhombic
CLAS  mmm (Hermann-Mauguin) - D2h (Schoenflies)
PRS   oP24
ANX   ABX4
PARM  Atom_No OxStat Wyck  X      Y      Z      -SOF-
Pb    1  2.000  4c    0.1880(7)  1/4    0.1667(11)
S     1  6.000  4c    0.0651(23)  1/4    0.6832(28)
O     1  -2.000  4c    0.9072(13)  1/4    0.5943(14)
O     2  -2.000  4c    0.1924(14)  1/4    0.5443(16)
O     3  -2.000  8d    0.0813(8)   0.0279(12)  0.8092(10)
WYCK  d c4
ITF   Pb 1 B=1.43(15)
    
```

