

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI - CONSTANTINE  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N<sup>o</sup> d'ordre : ...

Série : ...

*MÉMOIRE*

**PRÉSENTÉ POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER**

**EN PHYSIQUE**

**OPTION  
CRISTALLOGRAPHIE**

**THEME**

**Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination  
de la symétrie de la maille cristalline**

**PAR**

**BENBELGACEM Khalfallah**

**Soutenu le ...../...../.....**

Devant le Jury :

Président :	Z. OUILI	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine.
Rapporteur :	A. BOULTIF	Prof.	Univ. Mentouri, Constantine.
Examineurs :	L.CHEKOUR	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine.
	S.BOUDJADAR	MC	Univ. Mentouri, Constantine.

## **REMERCIEMENTS**

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie de l'Université Mentouri - Constantine.

Je remercie vivement Monsieur A. BOULTIF Professeur à l'Université Mentouri de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité. Qu'il soit assuré de mon estime et ma reconnaissance.

Il m'est très agréable de remercier vivement Monsieur Z. OUILI, Maître de Conférences à l'Université Mentouri pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury du mémoire.

Je remercie vivement Monsieur L. CHEKOUR, Maître de Conférences à l'Université Mentouri pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur S. BOUDJADAR, Maître de Conférences à l'Université Mentouri pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>01</b>
 <b>CHAPITRE I : METHODES ET PROBLEMES D'INDEXATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE</b>	
<b>I – INTRODUCTION .....</b>	<b>03</b>
<b>II – LES METHODES DE LA DIFFRACTION DE RAYONS X .....</b>	<b>03</b>
<b>II – 1 – Principe fondamental .....</b>	<b>03</b>
<b>II – 2 – Conditions de résolution .....</b>	<b>04</b>
<b>III – METHODE DES POUDRE .....</b>	<b>04</b>
<b>III – 1 – Initiation .....</b>	<b>04</b>
<b>III – 2 – Enregistrement des données .....</b>	<b>06</b>
<b>III – 3 – Traitement des données .....</b>	<b>06</b>
<b>IV – INDEXATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE - PROBLEMES .....</b>	<b>07</b>
<b>IV – 1 – Principe d'indexation .....</b>	<b>07</b>
<b>IV – 2 – Problèmes d'indexation .....</b>	<b>08</b>
<b>IV – 3 – Forme quadratique (cas général) .....</b>	<b>08</b>

<b>V – METHODES D'INDEXATION .....</b>	<b>09</b>
<b>V – 1 – Méthode utilisée dans le programme ITO .....</b>	<b>09</b>
<b>V – 2 – Méthode de variation des indices de Miller .....</b>	<b>09</b>
<b>V – 3 – Méthode d'essais et erreur .....</b>	<b>09</b>
<b>V – 4 – Programme DICVOL - Principe de calcul .....</b>	<b>11</b>
<b>V – 5 – Figures de mérite .....</b>	<b>12</b>

## **CHAPITRE II : PRECISION DES MESURES**

<b>I – INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>II – PRECISION DES MESURES DES DONNEES .....</b>	<b>13</b>
<b>II – 1 – Cas général.....</b>	<b>13</b>
<b>II – 1 – 1 – <u>Erreurs de lecture sur le diagramme</u> .....</b>	<b>14</b>
<b>II – 1 – 2 – <u>Erreurs dues au film</u> .....</b>	<b>14</b>
<b>II – 1 – 3 – <u>Erreurs dues à l'échantillon</u> .....</b>	<b>14</b>
<b>II – 1 – 4 – <u>Erreurs dues à l'optique des rayons X</u>.....</b>	<b>15</b>
<b>II – 2 – Cas de diffractomètre sur poudre.....</b>	<b>15</b>
<b>III – PRECISION DES TRAITEMENTS DES DONNEES.....</b>	<b>17</b>
<b>III – 1 – Ambiguïté géométrique de réseau - singularité métrique</b>	
<b>de réseau .....</b>	<b>17</b>
<b>III – 1 – 1 – <u>Définition</u>.....</b>	<b>18</b>
<b>III – 1 – 2 – <u>Impact d'une singularité métrique de réseau</u></b>	
<b><u>sur l'indexation</u> .....</b>	<b>18</b>

III – 2 – Logiciels d’indexation des diagrammes de poudre.....	20
III – 2 – 1 – <u>Programmes d’indexation</u> .....	21
III – 2 – 2 – <u>Autres logiciels d’indexation</u> .....	22
 <b>CHAPITRE III : TESTS PROPOSES ET RESULTATS</b>	
I – INTRODUCTION.....	23
II – LES MAILLES CHOISIES POUR L’ETUDE .....	23
II – 1 – Système cubique.....	23
II – 2 – Système tétragonal.....	24
II – 3 – Système hexagonal.....	25
II – 4 – Système orthorhombique .....	26
II – 5 – Système monoclinique .....	27
II – 6 – Système triclinique .....	28
III – PRESENTATION DES TESTS .....	30
III – 1 – Première série de tests .....	30
III – 2 – Deuxième série de tests .....	31
III – 3 – Troisième série de tests.....	31
IV – DISCUSSION .....	32
CONCLUSION .....	44
BIBLIOGRAPHIE.....	46

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Dans toute étude cristallographique, l'indexation est le premier pas à réaliser pour un bon travail sur une microstructure ou une résolution structurale. La solution obtenue par indexation est le point de départ des opérations de détermination de structure ou d'affinement laquelle a pour but d'arriver à une solution plus précise.

Alors que le premier chapitre concerne les généralités et des initiations aux problèmes de diffraction de rayons X, et de l'indexation, le deuxième chapitre est réservé à la définition des différentes erreurs et leur influence sur la détermination de la maille cristalline.

Pour le troisième chapitre, nous donnons la description des essais réalisés et les résultats obtenus. Comme les erreurs sont des contraintes incontrôlables sur la résolution de structure dues aux différentes causes, le résultat est un réseau déformé et parfois complètement changé.

Il est bien connu que l'erreur peut fausser, parfois d'une manière très sensible, le résultat de la détermination de la symétrie de la maille. En fait, indépendamment des problèmes de l'existence de mailles équivalentes et de celui, moins évident, concernant les singularités métriques, la présence d'erreur non pondérées peut mener à des solutions complètement différentes. Cette différence peut concerner des solutions trouvées dans un même système mais peut aussi se situer entre des solutions trouvées dans des systèmes cristallins différents.

Il est vrai que le calcul de la figure de mérite peut constituer un moyen pour choisir la bonne solution mais ce paramètre peut être, dans certains cas, insuffisant notamment lorsque les valeurs de ce paramètre sont très proches pour un ensemble de solutions apparemment différentes. Il faut préciser que ce point précis ne concerne pas uniquement les erreurs mais la nature des données en général.

La pratique a montré que les erreurs influent beaucoup sur les résultats de l'indexation. Pour examiner un peu plus profondément cette influence, nous avons choisi d'étudier plusieurs symétries avec des mailles fixées théoriquement.

L'idée est de commencer par un réseau parfait avec des paramètres absolument connus, et d'effectuer des perturbations contrôlées sur les données et suivre la déformation du réseau initial.

Tous les calculs sont faits par un logiciel d'indexation qui est Dicvol04.

La perturbation des données peut se faire de plusieurs manières en choisissant, à chaque étape, différentes raies sur lesquelles s'effectuent les perturbations et, ensuite, en considérant différentes amplitudes de perturbation.

En fait, il y'a un nombre très grand de combinaisons possibles pour traiter le problème.

Pour ce travail, nous donnons à chaque fois le choix de la combinaison (ou des combinaisons) utilisée(s). Le but est de mettre en évidence l'influence des erreurs et de montrer qu'il y'a des considérations importantes relativement à l'erreur à ne pas négliger pour avoir une fiabilité minimale sur les résultats obtenus par l'indexation. Le deuxième objectif est d'alerter les utilisateurs non avertis sur ce problème qui, visiblement, peut constituer, s'il n'est pas bien pris en compte, un véritable handicap aux interprétations des résultats de l'indexation.



**CHAPITRE I**

**METHODES ET PROBLEMES D'INDEXATION  
D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION  
SUR POUDRE**

## I - INTRODUCTION

Dans des directions privilégiées de l'espace, correspondant aux nœuds du réseau réciproque, un profil de raies de la diffraction des rayons  $X$  sur poudre est une véritable signature de l'état structural et microstructural d'une matière cristalline.

La technique expérimentale de diffraction de rayons  $X$  a subi un essor considérable grâce au développement des moyens de calcul et l'amélioration des appareillages utilisés. Ces nouveaux développements ont permis d'énormes progrès aux études structurales et microstructurales sur poudre.

Pour toute méthode d'investigation dans le cas d'indexation d'un diagramme de  $DRX$ , la précision de mesure des données expérimentales que nous donnent les nouveaux appareils est aussi importante que la méthode utilisée pour traiter ces données.

## II - LES METHODES DE DIFFRACTION DE RAYONS X

### II - 1 - Principe fondamental

En 1912, M.Von Laue et ses collaborateurs Friedrich et Kinning à Munich, réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction de rayon  $X$  par un cristal. Cela a été une confirmation directe de la périodicité des milieux cristallisés.

L'évolution rapide de la technique de diffraction des rayons  $X$ , a permis de déterminer les premières structures cristallines simples. Un an après, W.H Bragg et W.L Bragg réalisent un gros progrès, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure de l'intensité [1].

Selon la loi de Bragg, on a :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{I - 1})$$

On peut distinguer trois méthodes fondamentales de diffraction qu'on peut classer en deux groupes :

- 1) Dans le premier groupe, on fixe l'angle  $\theta$  de Bragg et on utilise un faisceau polychromatique ( $\theta$  fixe et  $\lambda$  variable). La méthode de Laue appartient à ce groupe.
- 2) Dans le deuxième groupe, on utilise un faisceau monochromatique et l'angle  $\theta$  variable ( $\lambda$  fixe et  $\theta$  variable). Dans ce groupe, on trouve la méthode du cristal tournant et la diffraction sur diffractomètre de poudre.

## II - 2 - Conditions de résolution

La condition générale de la diffraction est exprimée par la loi de Bragg (I-1), ou bien par l'équivalent formulé avec les équations de Laue [1, 2, 3].

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{a} &= h \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} &= k \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} &= l \end{aligned}$$

Où,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  sont les vecteurs de base de la maille cristalline ;  $h$ ,  $k$  et  $l$  des nombres entiers.

$$\mathbf{S} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$$

avec:

$\mathbf{k}_0$  : vecteur d'onde incidente,

$\mathbf{k}$  : vecteur d'onde diffusée.

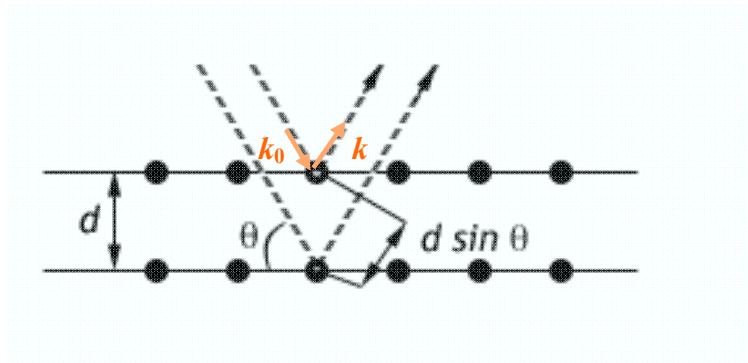


Figure I -1 : Condition de résolution de Bragg.

## III - METHODE DES POUDRES

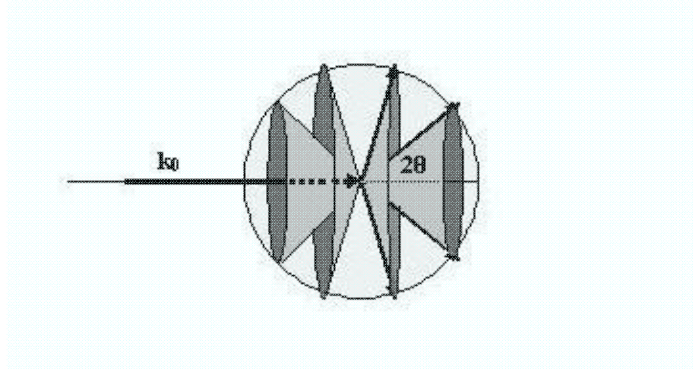
### III - 1 - Initiation

Le grand nombre des cristallites ayant des orientations parfaitement statistique de poudre présentent au faisceau monochromatique de  $RX$ , une famille de plans  $(hkl)$  donnée une incidence d'angle  $\theta$  compatible avec une réflexion sélective d'ordre  $n$  vérifiant la relation de Bragg (éq. I-1).

Les rayons diffractés forment un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident  $\mathbf{k}_0$ , et pour demi angle au sommet l'angle  $2\theta$  (fig. I-2).

L'ordre successif des rayons diffractés par une famille de plans  $(hkl)$  est constitué par la famille des cônes de révolutions coaxiaux, ayant leur sommet commun dans l'échantillon de demi angle au sommet  $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3, \dots, 2\theta_n$  pour l'ordre  $1, 2, 3, \dots, n$  respectivement (fig. I-2) [1].

Pour l'ensemble des familles de plans compatibles avec la condition de résolution  $d_{(hkl)} \geq \lambda/2$ , les rayons diffractés forment un ensemble de cônes de révolution coaxiaux.



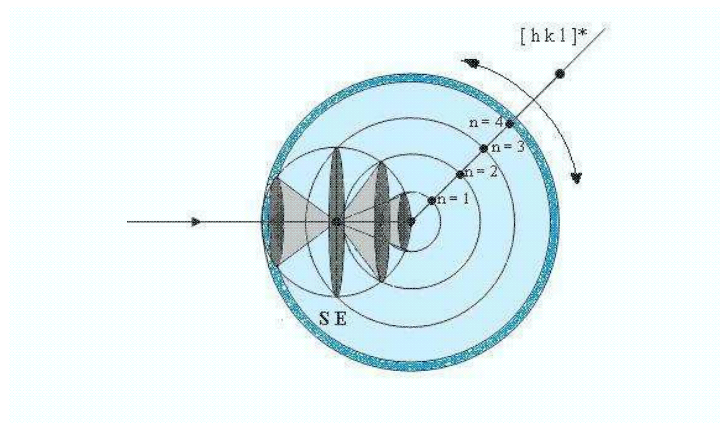
**Figure I - 2 :** *Forme des cônes de diffraction sur poudre.*

Une représentation équivalente est la condition d'Ewald qui fait correspondre à chaque cristallite son réseau réciproque. Et comme la poudre est parfaitement polycristalline, l'espace réciproque sera constitué par une infinité de réseaux, de même origine  $O$ , et d'orientation aléatoire.

Le lieu des nœuds réciproques  $hkl$  forme une sphère de centre  $O$  et de rayon  $r^*(hkl)$ , et une rangée  $[hkl]^*$ , en tournant, forme une famille de sphères concentriques de rayon  $r^* = n \cdot d^*(hkl)$ , où  $d^*(hkl) = d(hkl)^{-1}$ . Ces sphères coupent la sphère d'Ewald suivant des cercles parallèles, ayant comme axe la direction  $k_0$ .

Une famille de plans  $(hkl)$  sera formée par des cônes de révolution de centre  $c$  (centre de l'échantillon) et d'axe  $k_0$ , s'appuyant sur les cercles cités ci-dessus (fig. I-3).

Pour qu'il existe au moins une réflexion de premier ordre, il faut que le premier nœud  $[hkl]$  se trouve à l'intérieur de la sphère de résolution, sphère de rayon  $1/\lambda$ .



**Figure I - 3 :** *Interprétation des cônes de la diffraction donnés par une famille des plans  $(hkl)$  dans la représentation de d'Ewald.*

### III - 2 - Enregistrement des données

Pour collecter les données de la diffraction, il est nécessaire d'amener chaque nœud du réseau réciproque en position de résolution, ceci est réalisé par une rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident. Et pour que ces données couvrent la plus grande partie de l'espace réciproque, il faut que cette rotation se fasse d'une manière homogène par un pas suffisamment petit et sans laisser un trop grand nombre de zones aveugles.

La collecte des données se fait grâce à des détecteurs permettant d'enregistrer les tranches de l'espace de diffraction, et la rotation de l'échantillon se fait par un incrément déterminé qui doit être judicieusement choisi afin d'obtenir suffisamment de taches de diffraction.

Dans la stratégie de collecte, on doit tenir compte de l'orientation des cristallites afin d'avoir un nombre significatif de taches. Il faut donc que l'espace de la diffraction soit enregistré avec soin pour optimiser le traitement des données [1, 2, 4].

### III - 3 - Traitement des données

En général, les données de la diffraction sur poudre sont sous forme de profil de raie, qui représente une distribution de l'intensité constituée par des pics ayant la forme d'une fonction de Dirac, et qui est localisée aux nœuds du réseau réciproque [2, 5].

Pratiquement, la source n'émet pas de rayonnement monochromatique (dispersion spectrale), et l'ordre tridimensionnel n'est jamais réalisé car le cristal inclut des défauts (défauts d'empilement, défauts de déformation, dislocations ...). De plus les dimensions finies des cristallites entraînent un élargissement dans la distribution de l'intensité laquelle devrait avoir la forme des pics de Dirac [6].

Une autre cause de modification de la forme et de la position des pics est due à la propriété géométrique du diffractomètre. Ces modifications sont représentées par une fonction dite fonction instrumentale. D'après la théorie [5, 6], un profil de raie de diffraction de rayon  $X$  sur poudre donné par un diffractomètre, est déterminé par deux facteurs principaux :

- 1 - l'effet intrinsèque au réseau (dimension de cristal, défauts d'empilement, contraintes internes, etc),
- 2 - l'effet dû à l'appareillage.

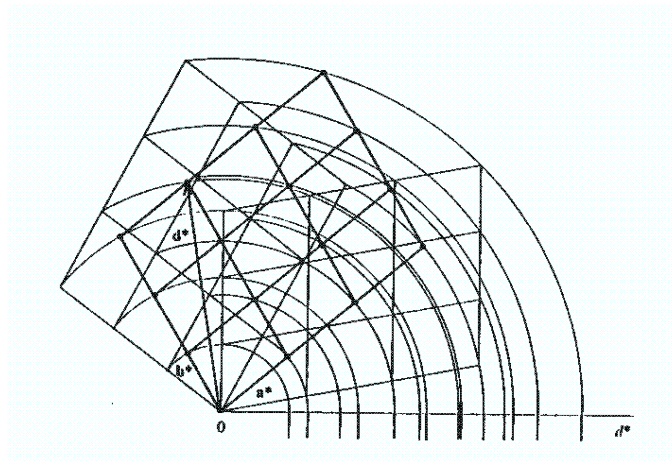
Le premier effet correspond au profil vrai. Le second correspond au profil instrumental.

Donc, la forme des raies est en rapport direct avec l'état microstructural du domaine cohérent de diffraction. Par contre, la position des pics est en rapport direct avec la symétrie du réseau, donc avec la maille cristalline.

## IV - INDEXATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE

### IV - 1 - Principe d'indexation

L'indexation des diagrammes de diffraction de rayon X sur poudre se résume à la reconstitution du réseau réciproque à partir des modules des vecteurs  $d^*(hkl)$  de ce réseau, dont les directions sont indéterminées car l'information sur ces directions est perdue au moment de la mesure des angles de Bragg par la rotation du réseau réciproque attaché à chaque cristallite. La figure (I - 4) montre cette opération de rotation [6].



**Figure I - 4 :** *Projection bidimensionnelle de rotation des réseaux réciproques attachés aux différentes cristallites*

Ce problème se traduit mathématiquement par la relation générale entre les vecteurs du réseau réciproque  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  et les données expérimentales  $d^*$  :

$$Q(hkl) = 1/d^{*2}(hkl) = h^2 Q_A + k^2 Q_B + l^2 Q_C + hk Q_D + kl Q_E + lh Q_F \dots \dots \dots (I-2)$$

où,

$$Q_A = a^*a^*, \quad Q_B = b^*b^*, \quad Q_C = c^*c^*.$$

$$Q_D = 2a^*b^*, \quad Q_E = 2b^*c^*, \quad Q_F = 2c^*a^*.$$

Cette relation a une forme quadratique.

## IV - 2 - Problème d'indexation

La résolution du système engendré par la forme quadratique ci-dessus dépend de deux types d'inconnues :

- 1- les paramètres de la maille réciproque  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ , et  $\gamma^*$ .
- 2- Les indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ , qui sont des entiers relatifs et qui varient d'une équation à une autre.

Le problème général peut être présenté comme suit. Etant donné une liste expérimentale de nombres décroissants  $Q_m$  :

$$Q_m = d_{hkl}^{-2} = n^2 4 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (I-3),$$

Il faut trouver les paramètres de la relation (I-2) tels que l'ensemble de toutes les valeurs mesurées  $Q_m$  soient identiques à l'ensemble des valeurs calculées selon l'équation (I-3), en affectant une valeur pour les indices de chaque triplet  $hkl$  (équation I-2)

En pratique, la liste  $Q_m$  est déterminée par la diffraction sur poudre

Dans le cas du système triclinique, on se trouve devant un problème à six paramètres inconnus. Mais pour les symétries plus hautes, cubique par exemple, le problème se réduit au seul paramètre de maille qui est inconnu. La difficulté croît de la symétrie cubique à la symétrie triclinique.

## IV - 3 - Forme quadratique - Cas général

Il est utile d'établir les formes quadratiques correspondant aux sept systèmes cristallins. La relation (I - 2) s'écrit :

$$Q(hkl) = |r^*(hkl)|^2 = 4 \sin^2 \theta / \lambda^2$$

Elle représente donc le carré du vecteur du réseau réciproque. Dans le cas général on a :

$$Q(hkl) = (ha^* + hb^* + lc^*)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lh c^*a^* \cos \beta^* \quad (I-4)$$

## V - METHODES D'INDEXATION

### V - 1 - Méthode utilisée dans le programme ITO

Dans la méthode utilisé par le programme ITO [12], élaboré par Visser, on considère que les plus petites valeurs  $Q(hkl)$  sont :

$$Q(100) = a^{*2}, \quad Q(010) = b^{*2}, \quad Q(001) = c^{*2}.$$

Les autres paramètres (angulaires), sont déterminés en utilisant les relations dans le réseau réciproque. Les relations dites d'ITO sont aussi utilisées dans ce programme.

Pour les réseaux à haute symétrie, le programme ITO donne de bons résultats. Cependant, cette méthode nécessite une grande précision sur les données expérimentales en particulier sur les raies de base ainsi que leur présence.

### V - 2 - Méthode de variation des indices de Miller

Proposé par Werner [5, 12], Jomard, Taupin et Gunier [12], cette méthode considère les trois premières raies indépendantes correspondant aux plus petites valeurs de  $Q_m$  (trois pour l'orthorhombique, par exemple, six pour le triclinique). Un triplet  $hkl$  est attribué à chacune des valeurs  $Q_m$ . On obtient donc un système d'équations linéaires (à trois inconnues pour le cas orthorhombique et six inconnues pour le cas triclinique) à partir duquel on déduit les paramètres de la maille. Les valeurs de ces paramètres permettent d'attribuer à chaque raie expérimentale des indices  $h, k$ , et  $l$ , tels que toutes les inégalités suivantes soient vérifiées :

$$Q_i(hkl) - \Delta Q_i \leq h^2 Q_A + k^2 Q_B + l^2 Q_C + hk Q_D + kl Q_E + lh Q_F \leq Q_i(hkl) + \Delta Q_i \quad (I-5),$$

Où,  $i=3$  pour le système orthorhombique,

et  $i=6$  pour le système triclinique.

On essaie toutes les combinaisons possibles pour les raies de base et on ne retient que les solutions qui permettent d'indexer l'ensemble des données  $Q(hkl)$ . Le réseau retenu est celui qui rend compte de toutes les raies observées avec la plus petite maille possible.

### V - 3 - Méthode d'essais et erreur

Une variation par les dichotomies successives des paramètres permet de calculer les indices  $hkl$ , à partir des distances des nœuds du réseau à l'origine de ce réseau [6, 7, 12].

Le principe de la méthode est de considérer une fonction paramétrique du type  $f(\mathbf{m}, \mathbf{x})$  où :



$\mathbf{m}$  : un vecteur de  $p$  paramètres  $(m_1, m_2, m_3, \dots, m_p)$ .

$\mathbf{x}$  : un vecteur de  $n$  variables  $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ .

Dans la suite, le vecteur  $\mathbf{m}$  désigne les paramètres et on l'appellera vecteur paramètre, et la fonction obtenue pour  $\mathbf{m}^k$  sera notée  $f^k$ .

Si pour tout vecteur paramètre  $\mathbf{m}$  appartenant à un ensemble prédéfini  $M$ , la fonction  $f$  est continue dans le domaine à  $n$  dimensions :

$$D = [x_1^1, x_1^2] [x_2^1, x_2^2] \dots [x_n^1, x_n^2], \quad (\text{I-6}),$$

on a l'implication logique :

$$x \in D \Rightarrow f(\mathbf{m}^0, \mathbf{x}) \in [f_{\min}^0, f_{\max}^0], \forall \mathbf{m}^0 \in M$$

$f_{\min}^0$  et  $f_{\max}^0$  sont respectivement le minimum et le maximum de la fonction  $f(\mathbf{m}^0, \mathbf{x})$  dans le domaine  $D$ .

La contraposée de cette proposition permet de déduire, à partir des valeurs  $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_N$ , correspondant aux valeurs  $f(\mathbf{m}^1, \mathbf{x}), f(\mathbf{m}^2, \mathbf{x}), f(\mathbf{m}^3, \mathbf{x}), \dots, f(\mathbf{m}^N, \mathbf{x})$  de  $f$ , une méthode numérique pour la recherche des inconnues  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{m}^j$  ( $j=1, N$ ).

Supposons, en effet, que le cardinal de l'ensemble  $M$  soit suffisamment petit pour que tous ses éléments puissent être parcourus en un temps raisonnable au sens informatique du terme.

Soit un domaine initial  $D$  donné par l'équation (I-6).

Si on a la proposition

$$\forall \mathbf{m}^k \in M, \exists Y_i \in \{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\} / Y_i \notin [f_{\min}^k, f_{\max}^k],$$

alors  $D$  ne contient pas la solution  $\mathbf{x}$  cherchée. Il est donc nécessaire de chercher celle-ci dans un autre nouveau domaine.

Dans le cas contraire, on peut trouver un élément  $\mathbf{m}^k$  de  $M$ , tel que, quelque soit  $i$ ,  $Y_i$  appartenant à  $[f_{\min}^k, f_{\max}^k]$ , et la solution  $\mathbf{x}$  peut exister dans le domaine  $D$ . donc si :

$$\forall Y_i \in \{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\} / \exists \mathbf{m}^k \in M, Y_i \in [f_{\min}^k, f_{\max}^k],$$

la solution peut exister dans le domaine  $D$ .

Alors on réduit le domaine  $D$  en divisant chaque intervalle  $[x_j^1, x_j^2]$  par deux, et on explore de la même manière, chacun des ces  $2^n$  nouveaux petits domaines.

Ce processus dichotomique est répété plusieurs fois jusqu'à ce que les bornes des domaines réduits puissent être pris comme confondu avec les composantes  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  de  $\mathbf{x}$ . Les paramètres  $\mathbf{m}^j$  cherchés seront alors ceux retenus à la fin du calcul dichotomique [6, 7].

## V - 4 - Programme DICVOL - Principe de calcul

Un programme d'indexation des diagrammes correspondant aux composés de haute symétrie (jusqu'à la symétrie orthorhombique) utilisant les dichotomies successives a été mis au point par D. Louër et M. Louër en 1972 [7]. Plus tard, la symétrie monoclinique a été incluse au programme Dicvol par Vargas et Louër en 1982.

Cette dernière version utilise la partition de volume et cherche d'abord les solutions à plus petit volume. Une recherche de maille utilisant la densité (si elle est connue) a été intégrée au programme. Dans ce cas, la solution trouvée doit correspondre à un nombre entier de motifs par maille.

Parfois le programme souffrait d'une lenteur d'exécution importante : la durée de calcul peut être de plusieurs heures, voire même, de plusieurs jours. La raison n'était pas bien cernée en ce moment. Cependant, une surestimation des intervalles  $[Q^-, Q^+]$  était constatée. Les travaux de Boultif et Louër en 1991, ont permis de résoudre le problème de la surestimation de l'intervalle  $[Q^-, Q^+]$  et, de plus, d'appliquer les dichotomies successives à la symétrie triclinique [6, 7].

Dans le programme Dicvol, les variables de la fonction  $f$  sont les paramètres de la maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ .

Dans le cas général on a :

$$Q = f(A, B, C, \alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{I-7}).$$

Et le domaine initial de la dichotomie est défini par :

$$D = [A^-, A^+][B^-, B^+][C^-, C^+][\alpha^-, \alpha^+][\beta^-, \beta^+][\gamma^-, \gamma^+] \quad (\text{I-8}).$$

L'espace complet est exploré par incrémentation des entiers  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ,  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$ , et  $n_\gamma$ , dans les intervalles tels que :

$$\begin{aligned} [A^- = A_0 + n_a p, \quad A^+ = A^- + p] \\ [B^- = B_0 + n_b p, \quad B^+ = B^- + p] \\ [C^- = C_0 + n_c p, \quad C^+ = C^- + p] \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} [\alpha^- = \alpha_0 + n_\alpha \theta, \quad \alpha^+ = \alpha^- + \theta] \\ [\beta^- = \beta_0 + n_\beta \theta, \quad \beta^+ = \beta^- + \theta] \\ [\gamma^- = \gamma_0 + n_\gamma \theta, \quad \gamma^+ = \gamma^- + \theta] \end{aligned}$$

où  $p$  et  $\theta$  sont respectivement les pas d'incrémentations sur les paramètres linéaires  $a$ ,  $b$ , et  $c$ , et sur les paramètres angulaires  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils valent respectivement  $0.4 \text{ \AA}$  et  $5^\circ$ .

$A_0, B_0, C_0, \alpha_0, \beta_0$  et  $\gamma_0$  sont définies par certaines contraintes spécifiques à chaque réseau [6, 7, 10, 11, 12].

Partant du domaine  $D$ , on génère un diagramme calculé dans lequel chaque raie  $hkl$  est représentée dans l'espace  $Q$  par les bornes  $Q^-(hkl)$  et  $Q^+(hkl)$ . Si chaque valeur  $Q_i$  observée est incluse dans le domaine  $[Q^-(hkl) - \Delta Q, Q^+(hkl) + \Delta Q]$ ,  $\Delta Q$  étant l'erreur absolue sur  $Q_i$ , le domaine est retenu.

Dans le cas contraire, on passe au domaine suivant, par incrémentation.

Dans l'affirmative, ce domaine sera réduit progressivement en utilisant le procédé dichotomique.

En pratique, la recherche de la solution se fait en allant des symétries hautes vers les symétries basses.

#### Remarque

Pour les hautes symétries ( $n \leq 3$ ), l'utilisation de l'espace direct est la plus courante, de ce fait les calculs sont plus simples. Par contre, pour la symétrie triclinique pour laquelle  $n = 6$ , le programme utilise la forme quadratique dans l'espace réciproque.

### **V - 5- Figures de mérite**

Deux critères de fiabilité appelés figures de mérite sont utilisés pour pondérer la validité d'une solution.

Le premier critère noté  $M(N)$  a été introduit par Wolf [2, 16] :

$$M(N) = Q_N / 2 \langle \Delta Q \rangle N_{poss} \quad (I-14),$$

où  $N$  est le nombre des raies indexées, et  $Q_N = 1/d_N^2$ ,  $d_N$  étant la distance interréticulaire de la  $N^{\text{ème}}$  raie observée ;

$\langle \Delta Q \rangle$  est la moyenne sur les  $N$  raies des écarts absolus  $|Q_{i\text{ obs}} - Q_{i\text{ cal}}|$ .

$N_{poss}$  est le nombre de raies théoriquement possible jusqu'à la  $N^{\text{ème}}$  raie.

Plus tard, un deuxième critère a été proposé par Smith et Snyder [2, 17], il est défini comme suit :

$$F(N) = N / \langle \Delta(2\theta) \rangle N_{poss} \quad (I-15),$$

Où,  $\langle \Delta(2\theta) \rangle$  représente la valeur moyenne des écarts absolus entre  $2\theta_{cal}$  et  $2\theta_{obs}$ .

La probabilité pour qu'une solution soit juste est d'autant plus grande que la figure de mérite qui la caractérise est élevée.

## **CHAPITRE II**

### **PRECISION DES MESURES**

## I - INTRODUCTION

Dans le premier chapitre, nous avons vu les méthodes et les principes de la diffraction des rayons  $X$  sur poudre pour la détermination de la maille cristalline. Cette détermination nécessite une grande précision des mesures, donc un minimum d'erreurs sur la mesure des données est requis.

Les différentes erreurs empêchent d'avoir une vision claire sur la véracité des solutions obtenues à partir d'une méthode d'indexation.

Les différentes causes et les sources de ces erreurs font l'objet de ce chapitre.

## II - PRECISION DES MESURES DES DONNEES

### II - 1 - Cas général

Pour certaines applications aussi bien quantitatives que qualitatives, les valeurs sur les données expérimentales doivent être connues avec la plus grande précision possible.

Il existe différentes erreurs influant sur les analyses de la spectrométrie des rayons  $X$ , que nous pouvons classer comme suit :

1 - les erreurs aléatoires (*Random errors*) :

Ces erreurs consistent en des différences, en général faibles, sur des valeurs successives d'une mesure, dans des conditions expérimentales presque constantes. On peut évaluer et minimiser ce type d'erreur, mais pas le corriger [2].

2 - les erreurs systématiques (*Systematic errors*) :

Elles consistent en des valeurs qui sont soit constantes, soit oscillant autour d'une certaine moyenne. Ce type d'erreurs peut être évité, ou du moins, évalué et corrigé [2, 5]. Les différentes causes et/ou les sources de ce type d'erreurs dans le cas général de la diffraction des rayons  $X$  sont :

- 1- erreurs de lecture sur le digramme ;
- 2- erreurs dues au film ;
- 3- erreurs dues à l'échantillon ;
- 4- erreurs dues à l'optique des rayons.

Nous allons voir aussi que le choix de la méthode de la diffraction de rayon  $X$  peut se présenter comme un facteur qui peut minimiser certaines d'erreurs.

### II - 1 - 1 - Erreurs de lecture sur le diagramme

L'utilisation des chambres de grand diamètre (pour le cas de film) ou des dispositifs de mesure précis où le maximum de pics est plus facile à définir permettent de diminuer ce type d'erreur,

Il est conseillé, aussi, d'utiliser des échantillons bien cristallisés, la mesure de la position des raies étant alors plus précise.

### II - 1 - 2 - Erreurs dues au film

Pour minimiser l'erreur due au film on peut photographier une échelle sur le film, ou utiliser une substance étalon mélangée à l'échantillon.

On peut aussi éliminer le film et utiliser les méthodes de mesure directe.

### II - 1 - 3 - Erreurs dues à l'échantillon

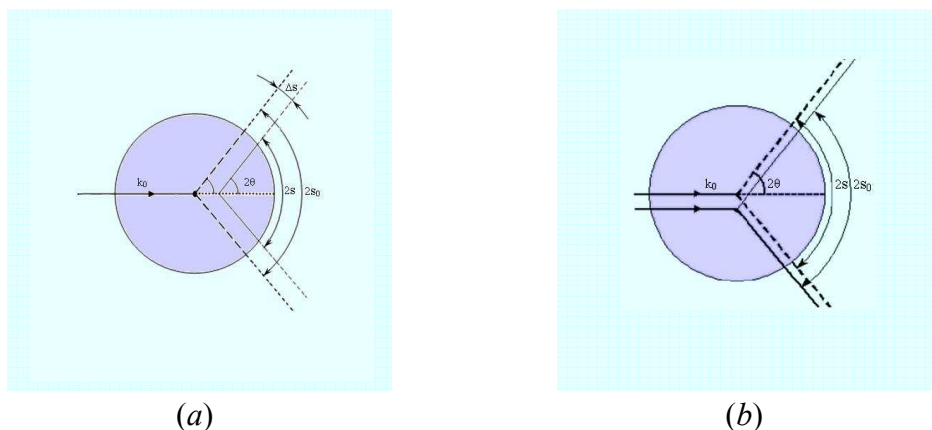
Avec un échantillon parfaitement cristallisé, deux types d'erreur peuvent se présenter :

-a) Erreur d'excentricité : La figure (II-1-a) montre qu'une excentricité  $\varepsilon$  suivant  $k_0$  introduit un déplacement de raie  $\Delta s$  donnée par :

$$\Delta s = \varepsilon \sin 2\theta$$

qui s'annule pour  $\theta = 90^\circ$

Un déplacement perpendiculaire à  $k_0$  introduit une erreur de second ordre par suite d'une compensation des déplacements (fig. II-1-b) [1].



**Figure II-1 :** Déplacement due à l'échantillon (erreur d'excentricité)

(a) : L'erreur d'excentricité suivant  $k_0$

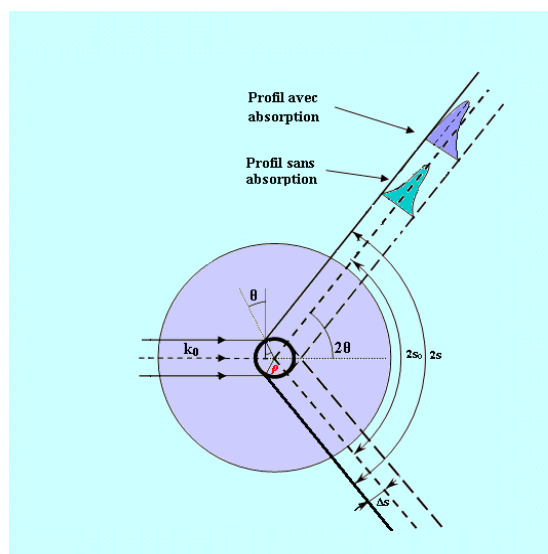
(b) : Erreur d'excentricité  $\perp k_0$

- b) Erreur d'absorption : pour un échantillon parfaitement centré mais très absorbant, seule une couche cylindrique superficielle participe à la diffraction. Pour une couche infiniment mince, cela introduit un déplacement maximal :

$$\Delta s = \rho \cos\theta$$

ou  $\rho$  est le rayon de l'échantillon.

Pour une absorption moyenne, le déplacement réel est plus faible, il est dû à une dissymétrie du profil des raies (fig. II-2-c).



**Fig (II-2-c) :** Déplacement due à l'échantillon (erreur d'absorption).

#### II - 1 - 4 - Erreur due à l'optique des rayons X

Le collimateur présente une ouverture qui limite le faisceau incident, ceci constitue une cause d'élargissement des raies qui altère la précision des mesures, d'où la nécessité d'un compromis entre finesse du collimateur, rayon de la chambre et temps de pose (pour le cas d'un film) [1, 5].

### II - 2 - Cas d'un diffractomètre de poudre

Malgré une grande précision d'enregistrement sur diffractomètre, il existe des erreurs systématiques [2, 5, 12] qui apparaissent et dont les causes sont :

- 1- le déplacement de la surface de l'échantillon ;
- 2- la forme de la surface ;
- 3- la pénétration du faisceau dans l'échantillon ;

- 4- l'erreur de zéro pour la mesure de l'angle  $2\theta$  ;
- 5- la divergence axiale.

\* Pour l'erreur (1), un déplacement de la surface de l'échantillon  $\Delta y$  donne une correction pour  $d_{hkl}$  soit :

$$\Delta d = d_{hkl} (\Delta y / R) \cos^2 \theta \quad (\text{II-1}),$$

où  $R$  est la distance du détecteur à l'échantillon.

\* L'erreur (2) peut être minimisée en :

- choisissant des échantillons de petites dimensions
- en utilisant des échantillons avec une surface courbée, la courbure devant correspondre aux grands angles de réflexion.

\* l'erreur (3) est importante seulement lorsque l'échantillon a un grand coefficient d'absorption. Pour la minimiser, il faut utiliser des échantillons minces, ce qui permet d'augmenter l'intensité.

L'approximation des erreurs (2) et (3) sont de même ordre que l'erreur (1), on peut les approcher toutes les trois par la relation :

$$(\Delta d/d) = K \cos^2 \theta \quad (\text{II-2})$$

\* L'erreur (4) est donnée par une constante  $\Delta\theta$  indépendante de  $\theta$ . Mais pour les réflexions d'ordres élevés (grand angle) la relation correspondante est :

$$(\Delta d/d) = K' \cos \theta \quad (\text{II-3}).$$

Pour minimiser cette erreur, il est nécessaire de déterminer le zéro de la mesure de l'angle  $2\theta$  avec la plus grande précision possible. Pour cela, il faut que le centre du faisceau incident coïncide avec les axes de l'instrument (diffractomètre).

\* L'erreur due à la divergence axiale (5) est approchée par l'équation :

$$(\Delta d/d) = (h^2/8R^2) - [(h-y)^2 + y^2]/4R \cos^2 \theta \quad (\text{II-4}),$$

$R$  est le rayon de chambre ;

$h$  est la distance de la position de diffraction ;

$y$  est la moitié de la valeur de l'épaisseur de l'échantillon.



Dans la relation (II-4) la constante  $h^2/8R^2$  ne peut pas être éliminée par extrapolation de  $\cos^2\theta$  au zéro, et par conséquent, ce type d'erreur ne peut pas être éliminé [5]. Cependant, comme ce terme constant dépend du diffractomètre, on peut choisir les conditions d'enregistrement afin de minimiser cette erreur.

Dans les derniers paragraphes, nous avons vu plusieurs causes d'erreur avec différentes manières possibles pour certaines, pour les réduire.

Ces erreurs ont une influence, parfois très négative sur le travail de résolution structurale et sur la fiabilité des résultats de l'indexation d'un diagramme de diffraction de rayon X sur poudre. D'où la nécessité de les réduire le plus possible.

### **III - PRECISION DES TRAITEMENTS DES DONNEES**

Même s'il n'y a aucune erreur de type expérimental, au cours de la collection des données, il existe une difficulté qui apparaît au cours du traitement des données et qui peut conduire à commettre des erreurs lors de l'indexation d'un diagramme. La cause ici est d'aspect mathématique, il s'agit de la singularité métrique [11].

#### **III - 1 - Ambiguïté géométrique de réseau – singularité métrique**

L'indexation des diagrammes de diffraction est pondérée par un facteur de reliabilité appelé figure de mérite de Wolff, (1968); Smith et Snyder, (1979) (voir § V - 5 chapitre I) qui est traditionnellement employé comme critère pour juger l'exactitude de l'indexation.

Une solution trouvée est considérée correcte si la figure de mérite est élevée et toutes les raies sont indexées.

Par exemple : dans l'introduction à la NSB monographie 25[11], on affirme qu'« une valeur de  $M(20) > 10$  garantira l'exactitude de l'indexation ». Cependant, un facteur élevé ne signifie pas nécessairement une solution correcte. Comme démontré par Mighell et Santoro (1975), certains cas existent pour lesquels une indexation unique des données de poudre est impossible en raison de l'existence d'une ambiguïté géométrique [11, 13, 15].

Cette ambiguïté mathématique s'appelle singularité métrique de réseau.

### III - 1 - 1 - Définition

Une singularité métrique de réseau se produit quand les mailles définissant deux (ou plus) réseaux, rapportent un ensemble identique de  $d_{hkl}$  [11].

Les singularités métriques peuvent poser des problèmes pratiques importants dans l'analyse courante par diffraction sur poudre.

Des recherches ont été réalisées sur ce sujet, les résultats montrent que la singularité métrique est fréquente et ne constitue pas une rareté mathématique

### III - 1 - 2 - Impact d'une singularité métrique de réseau sur l'indexation

Un exemple classique de l'impact d'une singularité métrique de réseau sur l'indexation de diagramme de poudre est la paire 'monoclinique –rhomboédrique'.

Ceci peut être illustré par la structure du  $\zeta$ -LiBO<sub>2</sub>. Pour cette phase, Liang et *al.* (1995) ont rapporté une maille élémentaire monoclinique qui a été déterminée en utilisant le programme de Werner [11, 18].

Cependant, l'analyse de la réduction de la maille [11, 13, 15], montre une spécification de la transformation qui donne la maille réduite. A partir de cette observation, la structure de  $\zeta$ -LiBO<sub>2</sub> a été réindexée par le programme d'indexation DICVOL91 utilisant les données expérimentales de Liang et *al.* (1995).

Deux mailles ont été obtenues, avec des figures de mérites très semblables. Une maille monoclinique et une seconde hexagonale triple définissant un réseau de symétrie rhomboédrique.

La réduction de maille a donc mis en évidence l'existence de deux mailles qui définissent clairement deux réseaux de symétries différentes. Les deux mailles ont été alors affinées par analyse des moindres carrés en utilisant NBS\*AIDS83.

Les valeurs des figures de mérite, résultant des améliorations, étaient également semblables. Pour la maille monoclinique, M (20) et F (22) étaient 14 et 11, respectivement, tandis que pour la maille rhomboédrique, les valeurs correspondantes étaient 15 et 13.

L'analyse des résultats par McMurdie (1999), montre que l'un et l'autre des modèles jouent un rôle équivalent, et le composé a été reporté ainsi dans le fichier d'ICDD.

Toutes ces mailles sont montrées dans le tableau (II-1). Pour le réseau rhomboédrique (réseau I), le tableau donne deux mailles :

- maille1 : une maille hexagonale ;
- maille2 : une maille rhomboédrique primitive dérivée de la maille 1.

Pour le réseau monoclinique (réseau II), le tableau donne trois mailles monocliniques qui sont essentiellement identiques :

- la maille 3 est monoclinique dérivée de la maille rhomboédrique ;
- la maille 4 est monoclinique déterminée par Liang et *al.* (1995) ;
- la maille 5 est monoclinique déterminée par Alan D. Mighell (1999).

	Réseau I : rhomboédrique		réseau II : monoclinique		
	maille1 RH	maille 2 RR	maille 3 MP	maille 4 MP	maille 5 MP
$a(\text{Å})$	9.189(3)	8.622	7.9578	7.951	7.964(7)
$b(\text{Å})$	9.189(3)	8.622	4.5945	4.594	4.590(2)
$c(\text{Å})$	20.39(1)	8.622	7.2959	7.302	7.285(4)
$\alpha(^{\circ})$	90.0	64.40	90.0	90.0	90.0
$\beta(^{\circ})$	90.0	64.40	111.32	111.3	111.28(6)
$\gamma(^{\circ})$	120.0	64.40	90.0	90.0	90.0
$V(\text{Å}^3)$	1491.0	497.0	248.5	248.5	248.1

**Tableau (II-1) :** *singularité métrique de réseau (monoclinique - rhomboédrique) d'indexation de la structure de  $\zeta\text{-LiBO}_2$  par diffraction sur poudre.*

De point de vue de l'indexation, les deux solutions sont des solutions satisfaisantes, même si elles sont différentes. Mais alors, quelle est la solution la plus correcte ?

- le réseau (I) avec la symétrie la plus haute ?
- le réseau (II) avec la maille la plus petite ?

Pour faire un choix, on a besoin d'avoir un complément d'informations. Dans ce cas particulier, le fait que  $Z$  (nombre des molécules par maille) est 6 signifie que la maille rhomboédrique est vraisemblablement la plus correcte.

Cependant, pour cette hypothèse, le travail exige une étude de diffraction sur monocristal, ou une détermination de structure *ab initio* à partir des données de diffraction sur poudre.

Précisons qu'ici et en raison des erreurs expérimentales et des paramètres entrés, le programme d'indexation Dicvol peut déterminer seulement la maille monoclinique, ou seulement la maille rhomboédrique, ou toutes les deux.

Il est à noter que d'autres singularités métriques de réseau ont été trouvées dans lesquelles une maille de symétrie inférieure a les mêmes valeurs calculées de  $d_{hkl}$  qu'une super-maille d'une symétrie plus élevée [13, 19, 20].

### III - 2 - Logiciels d'indexation des diagrammes de poudre

Les trois plus gros programmes d'indexation sont : ITO, TREOR, et DICVOL. Les suites logicielles contiennent souvent les trois gros programmes et éventuellement d'autres tels que : CRYSFIRE, POWDER v2.00, POWDERX, PROSZKI, WINPLOTR. Pour les derniers nés, on cite : INDEX, X-Cell, Mc Maille.

Pour une première fois une compétition sur 8 diagrammes de poudre, incluant l'indexation, a eu lieu en fin 2002 [8]. Huit diagrammes de poudre ont été proposés pour l'indexation. Une centaine de participants ont téléchargé les données, six réponses ont été données.

Par exemple, nous donnons les résultats fournis par six réponses pour l'indexation du troisième diagramme, qui a été un diagramme de diffraction sur poudre d'un échantillon de symétrie cubique simple avec le paramètre  $a = 18.881 \text{ \AA}$  de volume ( $vol = 6731 \text{ \AA}^3$ ) :

La réponse (P1), le programme utilisé est CRYSFIRE, le résultat trouvé a été une maille de symétrie tétragonale avec les paramètres  $a = 13.349 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.439 \text{ \AA}$ , de volume  $vol = 1638 \text{ \AA}^3$ .

Pour la réponse (P2) qui a utilisé le programme DICVOL, la solution fournie a été une maille de symétrie cubique de paramètres  $a = 18.878 \text{ \AA}$ .

Une autre maille tétragonale de paramètres  $a = 13.354 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.442 \text{ \AA}$  a été trouvée par la réponse (P3), qui utilise le programme CRYSFIRE.

Pour la réponse (P4), le programme ITO qui a été utilisé n'a trouvé aucune solution. Par contre, pour les réponses (P5) et (P6), le système cubique a été trouvé avec une maille de paramètres  $a = 18.878 \text{ \AA}$  pour la réponse (P5) qui utilise le programme Index et une maille de paramètre  $a = 18.88 \text{ \AA}$  pour la réponse (P6) qui utilise le programme X-Cell.

Dans ces résultats, on remarque qu'il n'y a que 50% de réponses correctes, ce qui implique clairement que l'indexation n'est pas un problème facile.

Le tableau II-2 montre les résultats de l'indexation des huit diagrammes, pour les six réponses.

	1	2	3	4	5	6	7	8
P1	X	X	X					
P2	X	X	X					
P3	X	X	X					
P4		X						
P5	X	X	X		X		X	X
P6	X	X	X					

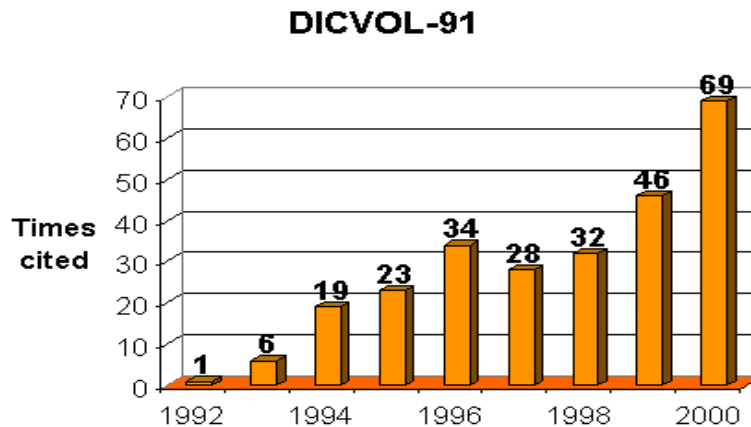
**Tableau (II-2):** Les six réponses, CRYSFIRE (P1, P3), DICVOL (P2), ITO (P4), Index (P5) et X-Cell (P6).

Ce problème d'indexation est mené en respectant deux conditions :

La première est de trouver la plus petite maille, et la deuxième est d'avoir la symétrie la plus haute. Il faut, de plus, avoir une figure de mérite raisonnable.

#### IV - 2 - 1 - Programmes d'indexation

Les organigrammes ci-dessous montrent la chronologie de la progression pour les trois gros logiciels d'indexation [8].



**Figure (II-3):** Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattice by the successive dichotomy method.

## ITO

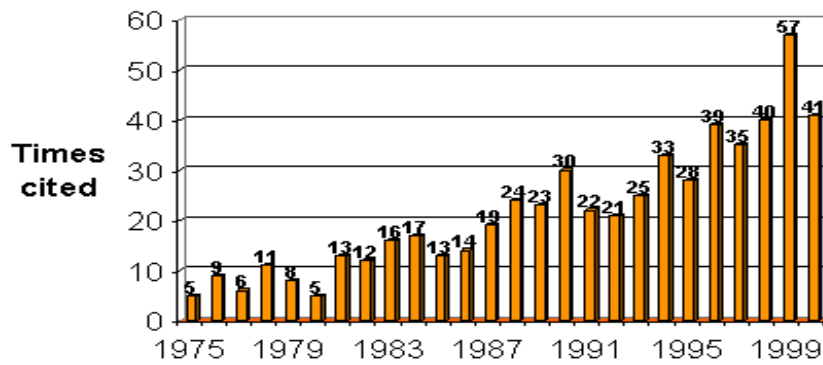


Figure (II-4): Automatic programme for finding the unit cell from powder data.

## TREOR

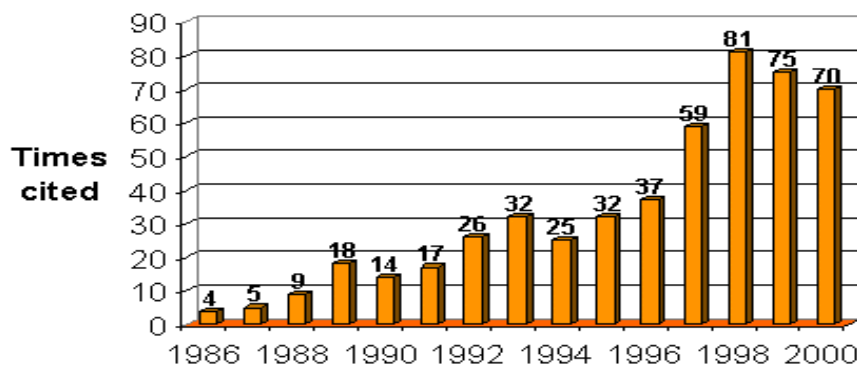


Figure (II-5): A semi-exhaustive trial-and error powder indexing programme from all symmetry.

### IV - 2 - 2 - Autres logiciels d'indexation

Il existe d'autres programmes d'indexation de moindre envergure que les trois précédents.

Ci-dessous, nous citerons quelques uns :

Taup (=Powder), Lzon, Kohl (=TMO), Losh, Mmap (dans Crysfire), Supercell, Scanix, Autox.

## **CHAPITRE III**

### **TESTS PROPOSES ET RESULTATS**

## I - INTRODUCTION

Les développements récents de la détermination de structure *ab initio* a montré suffisamment l'importance de l'indexation dans le traitement de données de diffraction.

Le problème d'indexation est relativement facile avec des données précises, mais il devient plus compliqué par la présence d'erreurs.

Dans ce chapitre, nous allons aborder quelques aspects en vue de montrer l'influence des erreurs sur la détermination de la maille. Pour cela, plusieurs traitements ont été réalisés sur les différents systèmes cristallins.

Pour réaliser le travail, nous avons considéré des exemples théoriques pour chaque symétrie cristalline, chaque exemple détermine un réseau parfait d'un système cristallin avec des paramètres absolument connus. Ensuite, nous effectuons une perturbation contrôlée sur ces données et suivrons la déformation du réseau initial. Cette perturbation peut se faire de plusieurs manières en choisissant, à chaque étape, différentes raies sur lesquelles s'effectuent les perturbations et en considérant différentes amplitudes de perturbation dans chaque étape.

Nous avons réalisé trois séries de tests pour étudier l'effet de la perturbation sur les résultats d'indexation d'un diagramme de diffraction par les poudres. Chaque série est construite sur la base d'un choix de combinaisons de raies perturbées et de l'amplitude de l'erreur produite sur chaque raie. Tous les calculs se sont effectués au moyen du logiciel d'indexation DICVOL04.

Les exemples traités sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

## II - MAILLES CHOISIES POUR L'ETUDE

### II - 1 - Système cubique

Pour la symétrie cubique, nous avons considéré une maille avec les paramètres :

$$a = 5.120 \text{ \AA}, \text{ volume} = 134.22 \text{ \AA}^3.$$

Les données  $2\theta$  correspondant à cet exemple sont :

$2\theta$  ( $^\circ$ ): 17.306/ 24.569/ 30.210/ 35.023/ 39.317/ 43.249/ 50.369/ 53.660/  
56.818/ 59.865/ 65.701/ 68.517/ 73.997/ 76.679/ 79.331/ 81.959/ 84.571/  
89.767.

Pour les données initiales (test 1), le programme trouve la maille cubique exacte. Les résultats sont fournis en détails dans le tableau (III-1).



SYSTEM CUBIQUE

PARAMETERS DIRECTS: A= 5.12001 Å ---- VOLUME= 134.22 Å<sup>3</sup>

DEVIATIONS STANDARD: 0.00000

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	5.11997	5.12001	-0.00004	17.306	17.306	0.000
1	1	0	3.62040	3.62040	0.00001	24.569	24.569	0.000
1	1	1	2.95599	2.95604	-0.00005	30.210	30.210	0.000
2	0	0	2.56001	2.56001	0.00000	35.023	35.023	0.000
2	1	0	2.28974	2.28974	0.00000	39.317	39.317	0.000
2	1	1	2.09024	2.09024	0.00000	43.249	43.249	0.000
2	2	0	1.81019	1.81020	-0.00001	50.369	50.369	0.000
2	2	1	1.70668	1.70667	0.00000	53.660	53.660	0.000
3	0	0		1.70667	0.00000		53.660	0.000
3	1	0	1.61908	1.61909	-0.00001	56.818	56.818	0.000
3	1	1	1.54375	1.54374	0.00001	59.865	59.865	0.000
3	2	0	1.42004	1.42004	0.00000	65.701	65.701	0.000
3	2	1	1.36838	1.36838	0.00000	68.517	68.517	0.000
4	0	0	1.28000	1.28000	0.00000	73.997	73.997	0.000
3	2	2	1.24178	1.24179	-0.00001	76.679	76.678	0.001
4	1	0		1.24179	-0.00001		76.678	0.001
3	3	0	1.20679	1.20680	-0.00001	79.331	79.330	0.001
4	1	1		1.20680	-0.00001		79.330	0.001
3	3	1	1.17461	1.17461	0.00000	81.959	81.959	0.000
4	2	0	1.14487	1.14487	0.00000	84.571	84.571	0.000
3	3	2	1.09159	1.09159	0.00000	89.767	89.767	0.000

\* FIGURES DE MERITE

1.- M(18) = 6822.8

2.- F(18) = 3654.0(0.0002, 23)

**Tableau III-1 : Résultats de l'indexation des données initiales du système cubique (test 1).**

## II - 2 - Système tétragonal

Nous avons pris, pour la symétrie tétragonale, une maille avec les paramètres :

$$a = 4.011 \text{ \AA}, c = 6.102 \text{ \AA}, \text{Volume} = 98.17 \text{ \AA}^3.$$

La série  $2\theta$  correspondante est :

$2\theta$  ( ) : 29.248/ 31.518/ 34.855/ 36.989/ 43.532/ 44.508/ 45.175/ 50.254/ 53.180/  
54.728/ 55.554/ 59.755/ 60.656/ 65.285/ 65.802/ 67.789/ 69.859/ 72.287.

Le programme exécuté avec ces données initiales trouve la maille tétragonale vraie. Les résultats se trouvent dans le tableau (III-2).

SYSTEM TETRAGONAL

PARAMETERS DIRECTS: A= 4.01100 Å C=6.10199 Å VOLUME= 98.17 Å<sup>3</sup>  
 DEVIATIONS STANDARD: 0.00001 0.00001

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	2	3.05099	3.05099	0.00000	29.248	29.248	0.000
1	1	0	2.83624	2.83621	0.00003	31.518	31.518	0.000
1	1	1	2.57196	2.57196	0.00000	34.855	34.855	0.000
1	0	2	2.42833	2.42832	0.00001	36.989	36.989	0.000
1	1	2	2.07730	2.07729	0.00002	43.532	43.532	0.000
0	0	3	2.03399	2.03400	-0.00001	44.508	44.508	0.000
2	0	0	2.00550	2.00550	0.00000	45.175	45.175	0.000
1	0	3	1.81406	1.81408	-0.00001	50.254	50.254	0.000
2	1	1	1.72094	1.72096	-0.00001	53.180	53.180	0.000
2	0	2	1.67587	1.67587	0.00000	54.728	54.728	0.000
1	1	3	1.65289	1.65289	0.00000	55.554	55.554	0.000
2	1	2	1.54633	1.54632	0.00001	59.755	59.755	0.000
0	0	4	1.52550	1.52550	0.00000	60.656	60.656	0.000
2	0	3	1.42808	1.42807	0.00001	65.285	65.285	0.000
2	2	0	1.41810	1.41810	0.00000	65.802	65.802	0.000
2	2	1	1.38129	1.38129	0.00000	67.789	67.789	0.000
2	1	3	1.34534	1.34534	0.00000	69.859	69.859	0.000
3	0	1	1.30601	1.30602	0.00000	72.287	72.287	0.000

\* FIGURES de MERIT

1.- M( 18) = 4912.3

2.- F( 18) = 3464.8(0.0002,26)

**Tableau (III-2) :** Résultats de l'indexation des données initiales du système tétragonal (test 2).

### II - 3 - Système hexagonal

Pour la symétrie hexagonale, nous avons choisi une maille de paramètres :

$$a = 7.124 \text{ \AA}, c = 5.838 \text{ \AA}, \text{volume} = 256.59 \text{ \AA}^3.$$

Les valeurs des angles  $2\theta$  de Bragg utilisés dans cet exemple sont :

$2\theta(^{\circ})$ : 15.164/ 24.978/ 28.921/ 30.602/ 33.948/ 38.578/ 43.995/ 43.995/ 50.023  
 53.509/ 54.541/ 55.812/ 59.923/ 60.883/ 65.687/ 68.111/ 69.552/ 71.913

L'indexation de ces données initiales a fourni la maille vraie. Le tableau (III-3) montre plus de détails.

SYSTEM HEXAGONAL

PARAMETERS DIRECTS: A=7.12400 Å C=5.83800 Å VOLUME=256.59 Å<sup>3</sup>  
 DEVIATIONS STANDARD: 0.00001 0.00001

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH
0	0	1	5.83803	5.83800	0.00003	15.164	15.164	0.000
1	1	0	3.56204	3.56200	0.00004	24.978	24.978	0.000
2	0	0	3.08474	3.08478	-0.00004	28.921	28.921	0.000
0	0	2	2.91902	2.91900	0.00002	30.602	30.602	0.000
1	0	2	2.63857	2.63858	-0.00001	33.948	33.948	0.000
2	1	0	2.33188	2.33188	0.00001	38.578	38.578	0.000
3	0	0	2.05651	2.05652	-0.00001	43.995	43.995	0.000
2	1	2	1.82190	1.82190	0.00000	50.023	50.023	0.000
3	1	0	1.71113	1.71113	0.00001	53.509	53.509	0.000
3	0	2	1.68117	1.68118	-0.00001	54.541	54.541	0.000
2	0	3	1.64586	1.64587	-0.00001	55.812	55.812	0.000
4	0	0	1.54239	1.54239	0.00000	59.923	59.923	0.000
2	2	2	1.52035	1.52035	0.00000	60.883	60.883	0.000
1	0	4	1.42031	1.42030	0.00001	65.687	65.687	0.000
3	2	1	1.37554	1.37555	0.00000	68.111	68.111	0.000
1	1	4	1.35053	1.35053	0.00000	69.552	69.552	0.000
4	1	1	1.31188	1.31188	0.00000	71.913	71.913	0.000

\* FIGURES DE MERIT

1.- M( 17) = 3110.3

2.- F( 17) = 1963.9(0.0002, 41)

**Tableau (III-3) :** Résultats de l'indexation des données initiales du système hexagonale (test 3).

## II - 4 - Système orthorhombique

Pour le système orthorhombique, la maille choisie a pour paramètres :

$a = 4.231 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.523 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.704 \text{ \AA}$ ,  $volume = 86.55 \text{ \AA}^3$ .

Ci-dessous, nous donnons les angles  $2\theta$  utilisés :

$2\theta (^{\circ})$  : 16.034/ 24.006/ 29.003/ 32.091/ 36.069/ 42.707/ 45.899/ 49.584/ 52.452  
 54.605/ 55.711/ 60.106/ 60.481/ 64.399/ 66.211/ 67.819/ 69.517/ 72.651

Pour les données initiales, la maille trouvée est rigoureusement identique à la maille vraie (tableau III-4).

SYSTEM ORTHORHOMBIQUE

PARAMETERS DIRECT: A=5.52302 Å B=4.23098 Å C=3.70400 Å VOLUME=86.55 Å<sup>3</sup>  
 DEVIATIONS STANDARD:0.00001 0.00001 0.00001

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	5.52317	5.52302	0.00014	16.034	16.034	0.000
0	0	1	3.70402	3.70400	0.00002	24.006	24.006	0.000
1	0	1	3.07621	3.07625	-0.00004	29.003	29.003	0.000
0	1	1	2.78689	2.78693	-0.00004	32.091	32.091	0.000
1	1	1	2.48813	2.48811	0.00002	36.069	36.069	0.000
0	2	0	2.11550	2.11549	0.00001	42.707	42.707	0.000
1	2	0	1.97553	1.97553	0.00000	45.899	45.899	0.000
0	2	1	1.83700	1.83699	0.00000	49.584	49.584	0.000
1	2	1	1.74310	1.74310	0.00000	52.452	52.452	0.000
2	2	0	1.67935	1.67936	-0.00001	54.605	54.605	0.000
3	0	1	1.64860	1.64860	0.00000	55.711	55.711	0.000
2	0	2	1.53813	1.53813	0.00001	60.106	60.106	0.000
2	2	1	1.52949	1.52950	0.00000	60.481	60.481	0.000
2	1	2	1.44557	1.44557	0.00000	64.399	64.399	0.000
0	3	0	1.41033	1.41033	0.00000	66.211	66.211	0.000
4	0	0	1.38075	1.38076	0.00000	67.819	67.819	0.000
1	2	2	1.35112	1.35112	0.00000	69.517	69.517	0.000
3	2	1	1.30036	1.30037	0.00000	72.651	72.651	0.000

\* FIGURES DES MERITS

1.- M( 18) = 3687.2

2.- F( 18) = 2252.7(0.0002, 37)

**Tableau (III-4) :** Résultats de l'indexation des données initiales du système orthorhombique (test 4).

## II - 5 - Système monoclinique

Pour le système monoclinique, nous avons choisi une maille dont les paramètres sont :

$a = 8.110 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.422 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.540^\circ$ ,  $\text{volume} = 439.59 \text{ \AA}^3$ .

Les angles  $2\theta$  utilisées sont :

$2\theta (^\circ)$ : 28.612 / 30.930 / 34.461 / 36.822 / 43.433 / 44.513 / 45.323 / 49.918 / 52.906  
 54.658 / 55.344 / 59.621 / 60.549 / 65.181 / 65.855 / 67.897 / 69.581 / 72.660.

Pour ces données, le programme trouve la maille reprise dans le tableau (III-5). Comme on peut le voir, la maille trouvée est la bonne.

SYSTEM MONOCLINIQUE

PARAMETERS DIRECTS: A= 8.1100 Å B=10.4220 Å C= 5.2060 Å  $\beta$ = 92.540 VOL=439.59 Å<sup>3</sup>  
 DEVIATIONS STANDARD: 0.0000 0.0000 0.0000 0.000

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
2	1	-1	3.11735	3.11732	0.00003	28.612	28.612	0.000
0	3	1	2.88881	2.88881	0.00000	30.930	30.930	0.000
0	0	2	2.60046	2.60045	0.00001	34.461	34.461	0.000
1	1	-2	2.43896	2.43894	0.00002	36.822	36.822	0.000
0	3	2	2.08181	2.08181	0.00000	43.433	43.433	0.000
1	3	-2	2.03377	2.03378	-0.00001	44.513	44.513	0.000
1	3	2	1.99929	1.99929	0.00001	45.323	45.323	0.000
2	3	2	1.82548	1.82547	0.00001	49.918	49.918	0.000
3	2	2	1.72921	1.72920	0.00001	52.906	52.906	0.000
3	3	-2	1.67785	1.67784	0.00001	54.658	54.658	0.000
4	3	-1		1.67798	-0.00014		54.653	0.005
1	1	3	1.65866	1.65868	-0.00001	55.344	55.344	0.000
5	1	-1	1.54948	1.54948	0.00000	59.621	59.621	0.000
5	0	1	1.52794	1.52794	0.00000	60.549	60.549	0.000
1	4	-3	1.43010	1.43010	0.00001	65.181	65.181	0.000
2	3	3		1.42982	0.00028		65.195	-0.014
3	0	3		1.43038	-0.00027		65.167	0.014
3	1	3	1.41709	1.41709	0.00000	65.855	65.855	0.000
3	2	3	1.37936	1.37936	0.00000	67.897	67.897	0.000
2	6	2	1.35003	1.35004	0.00000	69.581	69.581	0.000
0	0	4	1.30023	1.30023	0.00000	72.660	72.660	0.000

\* FIGURES DES MERIT

1.- M( 18) = 643.1

2.- F( 18) = 440.7(0.0002, 229)

**Tableau (III-5) : Résultats de l'indexation des données initiales du système monoclinique (test 5).**

## II - 6 - Système triclinique

Les paramètres de la maille choisie pour le système triclinique ont été les suivants :

$$a = 6.2981 \text{ \AA}, b = 4.7854 \text{ \AA}, c = 14.5796 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 92.105^\circ, \beta = 98.842^\circ, \gamma = 106.408^\circ, \text{volume} = 415.02 \text{ \AA}^3.$$

Les valeurs suivantes correspondent aux angles  $2\theta$  de Bragg utilisés pour cet exemple.

$2\theta$  : 6.15212679/14.8708658/17.0609875/18.5281410/19.8513870/20.8583679/  
 21.3835983/21.9110546/23.7116604/24.6614857/25.7607670/26.6990795/  
 27.5754166/28.0817165/28.7250671/29.5672932/30.3041344/30.5855446/  
 31.1272430/31.2024422/31.7833767/32.0089455/32.2539024/32.9751663/  
 34.1365700/34.5155945/35.4538078/35.9934120/36.9885902/37.5641937/  
 37.9090385/38.1780357/38.3700867/38.4866753/39.3334198/39.6303940/  
 40.0715294/40.3320580/40.4511452/40.6735878.

La maille triclinique trouvée possède les mêmes paramètres que la maille vraie (tableau. III-6).

SYSTEME TRICLINIQUE

PARAMETERS DIRECTS ET LEUR DEVIATIONS STANDARD:

A=14.5796 Å B= 6.2981 Å C= 4.7854 Å  $\alpha$ =106.408  $\beta$ = 92.105  $\gamma$ = 98.842 VOL= 415.02 Å<sup>3</sup>  
 0.0000 0.0000 0.0000 0.000 0.000 0.000

LA MAILLE REDUITE:

A= 4.7854 Å B= 6.2981 Å C=14.5796 Å  $\alpha$ = 98.842  $\beta$ = 92.105  $\gamma$ =106.408 VOL= 415.02 Å<sup>3</sup>

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	14.35474	14.35474	0.00000	6.152	6.152	0.000
0	1	0	5.95244	5.95244	0.00000	14.871	14.871	0.000
1	1	0	5.19294	5.19294	0.00000	17.061	17.061	0.000
3	0	0	4.78491	4.78491	0.00000	18.528	18.528	0.000
1	0	-1	4.46885	4.46885	0.00000	19.851	19.851	0.000
1	0	1	4.25532	4.25532	0.00000	20.858	20.858	0.000
1	-1	1	4.15197	4.15197	0.00000	21.384	21.384	0.000
1	1	-1	4.05320	4.05320	0.00000	21.911	21.911	0.000
2	-1	1	3.74933	3.74933	0.00000	23.712	23.712	0.000
2	1	-1	3.60704	3.60703	0.00000	24.661	24.661	0.000
3	0	-1	3.45555	3.45555	0.00000	25.761	25.761	0.000
4	-1	0	3.33620	3.33620	0.00000	26.699	26.699	0.000
1	-1	-1	3.23214	3.23213	0.00000	27.575	27.575	0.000
3	0	1	3.17500	3.17500	0.00000	28.082	28.082	0.000
2	-1	-1	3.10534	3.10534	0.00000	28.725	28.725	0.000
1	-2	0	3.01877	3.01877	0.00000	29.567	29.567	0.000
4	0	-1	2.94703	2.94703	0.00000	30.304	30.304	0.000
1	-2	1	2.92055	2.92055	0.00000	30.586	30.586	0.000
3	-1	-1	2.87095	2.87025	0.00070	31.127	31.135	-0.008
5	0	0		2.87095	0.00000		31.127	0.000
4	1	0	2.86420	2.86420	0.00000	31.202	31.202	0.000
2	-2	1	2.81316	2.81316	0.00000	31.783	31.783	0.000
1	2	-1	2.79385	2.79385	0.00000	32.009	32.009	0.000
2	1	1	2.77319	2.77319	0.00000	32.254	32.254	0.000
4	0	1	2.71416	2.71416	0.00000	32.975	32.975	0.000
3	-2	1	2.62443	2.62443	0.00000	34.137	34.137	0.000
2	2	0	2.59647	2.59647	0.00000	34.516	34.516	0.000
5	0	-1	2.52988	2.52988	0.00000	35.454	35.454	0.000
3	1	1	2.49318	2.49318	0.00000	35.993	35.993	0.000
5	1	0	2.42835	2.42835	0.00000	36.989	36.989	0.000
6	0	0	2.39246	2.39246	0.00000	37.564	37.564	0.000
3	2	-1	2.37148	2.37148	0.00000	37.909	37.909	0.000
1	1	-2	2.35539	2.35539	0.00000	38.178	38.178	0.000
5	0	1	2.34404	2.34404	0.00000	38.370	38.370	0.000
5	1	-1	2.33721	2.33721	0.00000	38.487	38.487	0.000
1	0	-2	2.28882	2.28882	0.00000	39.333	39.333	0.000
2	1	-2	2.27235	2.27235	0.00000	39.630	39.630	0.000
1	-2	-1	2.24835	2.24835	0.00000	40.072	40.072	0.000
2	0	-2	2.23442	2.23442	0.00000	40.332	40.332	0.000
4	1	1	2.22812	2.22812	0.00000	40.451	40.451	0.000
0	2	1	2.21645	2.21645	0.00000	40.674	40.674	0.000

\* FIGURES DE MERIT

1.- M( 40) =31600.4  
 2.- F( 40) =\*\*\*\*\* (0.0000, 79)

**Tableau (III-6) :** Résultats de l'indexation des données initiales du système triclinique (test 6).

### III - PRESENTATION DES TESTS

Nous allons présenter, dans cette partie, les trois séries de tests. La première est une série de recherche de la grandeur d'erreur à produire pour avoir une perturbation notable sur les résultats d'indexation. Dans la deuxième et la troisième série de tests, nous allons voir l'influence des erreurs sur les solutions trouvées pour chaque maille cristalline étudiée.

#### III - 1 - Première série de tests

Le but, ici, est de trouver les domaines d'erreur sur différentes raies (les trois premières), qui donnent des modifications importantes dans les solutions trouvées. Nous balayerons, ensuite, chaque domaine par un pas constant (égal à  $0.002^\circ$  sur  $2\theta$ ).

Dans le tableau (III-7),  $\Delta\theta_1$  indique l'erreur produite sur la première raie,  $\Delta\theta_2$  celle produite sur la deuxième raie, et  $\Delta\theta_3$  l'erreur produite sur la troisième raie. Ces différents domaines d'erreurs choisis pour les différentes raies sont représentés sur le même tableau.

SYS	$2\Delta\theta_1$	$2\Delta\theta_2$	$2\Delta\theta_3$	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$
↓	0.002- 0.010	0.002- 0.010	0.002- 0.010	+ $\Delta\theta_1$	/	/
	0.012- 0.020	0.012- 0.020	0.012- 0.020			
cub	0.022- 0.030	0.022- 0.030	0.022- 0.030	/	+ $\Delta\theta_2$	/
tet	0.032- 0.040	0.032- 0.040	0.032- 0.040			
hex	0.042- 0.050	0.042- 0.050	0.042- 0.050			
ort	0.052- 0.060	0.052- 0.060	0.052- 0.060	/	/	+ $\Delta\theta_3$
mon	0.062- 0.070	0.062- 0.070	0.062- 0.070			
tric	0.072- 0.080	0.072- 0.080	0.072- 0.080	/	/	+ $\Delta\theta_3$
↓	0.082- 0.090	0.082- 0.090	0.082- 0.090			
	0.092- 0.100	0.092- 0.100	0.092- 0.100			

**Tableau (III-7) :** Erreurs utilisées dans la première série de tests.

Le résultat de cette première série montre que le domaine d'erreur qui produit des changements perceptibles dans les résultats est [0.022 - 0.040]. Suite à cela, nous avons choisi d'appliquer une erreur de 0.03 dans les séries restantes (la deuxième et la troisième). Il est à noter que ceci coïncide avec l'erreur proposée par défaut dans le programme DICVOL.

## II - 2 - Deuxième série de tests

Dans cette série, nous avons utilisé un pas d'erreur fixée à  $0.03^\circ$  sur  $2\theta$ . La stratégie de l'étude est de chercher les solutions pour chaque système traité, par différents jeux de données obtenus par perturbation des premières raies, perturbations qui sont réalisées par incrément de  $0.03^\circ$  sur  $2\theta$ , en partant des données initiales.

Les erreurs ont concerné une première fois une seule raie. Cette perturbation a touché successivement la raie 1, la raie 2, jusqu'à la raie 5. Une deuxième fois, deux raies (1 et 2) ont été perturbées en même temps. Enfin, dans une troisième étape, nous avons produit des perturbations dans les trois premières raies simultanément. Le tableau (III-8) récapitule les différentes combinaisons étudiées dans cette deuxième série.

sys	Numéros des tests	$2\theta_1+2\Delta\theta$	$2\theta_2+2\Delta\theta$	$2\theta_3+2\Delta\theta$	$2\theta_4+2\Delta\theta$	$2\theta_5+2\Delta\theta$
↓ cub tet hex ort	1 - 4	[0.03, 0.12]	/	/	/	/
	5 - 8	/	[0.03, 0.12]	/	/	/
	9 - 12	/	/	[0.03, 0.12]	/	/
	13 - 16	/	/	/	[0.03, 0.12]	/
	17 - 20	/	/	/	/	[0.03, 0.12]
mon	21 - 36	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	/	/	/
↓ tric	37 - 100	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	/	/

**Tableau (III-8) :** Erreurs utilisées dans la deuxième série de tests.

## III - 3 - Troisième série de tests

La troisième série de tests reprend les mêmes combinaisons de perturbations d'erreur que la deuxième série, mais, et c'est là où se situe la différence, l'erreur tolérée par le programme est augmentée progressivement. L'augmentation devrait être raisonnable car, d'un côté, une grande augmentation pourrait ne pas correspondre à la réalité et, d'un autre côté une augmentation importante pourrait permettre plusieurs solutions, lesquelles sont en mesure de gêner l'obtention de la bonne.



sys	Numéros des tests	$2\Delta\theta_1$	$2\Delta\theta_2$	$2\Delta\theta_3$	$2\Delta\theta_4$	$2\Delta\theta_5$
↓ cub tet hex ort	1 - 4	[0.03, 0.12]	/	/	/	/
	5 - 8	/	[0.03, 0.12]	/	/	/
	9 - 12	/	/	[0.03, 0.12]	/	/
	13 - 16	/	/	/	[0.03, 0.12]	/
	17 - 20	/	/	/	/	[0.03, 0.12]
mon tric	21 - 36	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	/	/	/
↓	37 - 100	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	[0.03, 0.12]	/	/

**Tableau (III-9) :** Erreurs utilisées dans la troisième série de tests.

Remarque :

Pour les résultats reportés en détails dans les tableaux des pages qui suivent, nous donnons seulement les cas où l'influence de l'erreur s'est avérée importante.

#### IV - DISCUSSION

Pour toutes les symétries que nous avons examinées dans la première série, nous avons trouvé que le choix  $0.03^\circ 2\theta$  pour l'incrément servant à parcourir les domaines d'erreur, est un choix judicieux pour induire des changements perceptibles dans les solutions trouvées.

La première série a montré également que les trois premières raies jouent un rôle primordial dans la détermination de la maille.

Dans la deuxième série, pour le cas cubique, nous avons observé qu'une erreur de  $0.09^\circ (2\theta)$  provoque une modification totale dans la solution. Par exemple, la solution cubique trouvée pour les données non perturbées avec un facteur de mérite  $M(18) = 6822.8$  (tableau III-2) et qui a le paramètre de maille  $a = 5.120 \text{ \AA}$  et un volume égal à  $134.22 \text{ \AA}^3$ , dérive sur une solution tétragonale de paramètres :

$$a = 15.36(2) \text{ \AA}, b = 5.10(2) \text{ \AA}, \text{ et } \text{volume} = 1204.04 \text{ \AA}^3; (M(18) = 13.1) \text{ (voir tableau III-10).}$$

Ce changement total dans la maille est apparu en perturbant uniquement la première raie (voir tableau III-10).

Pour la symétrie tétragonale, une erreur de  $0.06^\circ$  ( $2\theta$ ) peut produire des variations radicales dans la solution trouvée.

Par exemple la solution tétragonale de paramètres  
 $a = 4.0110(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.1020(1) \text{ \AA}$ ,  $volume = 98.17 \text{ \AA}^3$  ( $M(18) = 4912.3$ ) (tableau III-5)  
a dégénéré en une solution tétragonale de paramètres  
 $a = 12.683(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.101(9) \text{ \AA}$ ,  $volume = 981.64 \text{ \AA}^3$ ; ( $M(18) = 76.2.$ ) (Tableau III-6).

Les résultats des tests ont montré que la symétrie orthorhombique est susceptible d'être très perturbée à partir d'une erreur de  $0.06^\circ$   $2\theta$ .

Citons l'exemple de la solution orthorhombique de paramètres  
 $a = 4.2310(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5230(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.7040(1) \text{ \AA}$ ,  $volume = 86.55 \text{ \AA}^3$ , trouvée avec une figure de mérite  $M(18) = 3687.2$ .

En effet, après application de l'erreur, la maille est devenue une maille orthorhombique avec les paramètres  $a = 14.83(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.51(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.231(7) \text{ \AA}$ ,  
 $volume = 345.77 \text{ \AA}^3$  et une figure de mérite  $M(18) = 16.7$ .

Pour la symétrie monoclinique, par contre, les tests ont révélé qu'une erreur de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) sur la première raie peut avoir comme conséquence un changement radical de la maille trouvée.

Il faut préciser, toutefois, que la même erreur appliquée sur une des restes de raies n'a pas perturbé significativement la solution (voir le tableau III-10).

Il est à remarquer que pour toutes les symétries, les trois premières raies sont très sensibles à l'erreur.

**Tableau (III-10) : Résultat de quelques tests dans les différentes symétries étudiées.**

Tests pour le système cubique	Système trouvé	M (18) F (18)	a ( $\Delta a$ )	b ( $\Delta b$ )	c ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta\beta$ )	$\nu$
Cub1		1433.5 373.5 (0.0021, 23)	5.120(2)	/	/	/	134.22
		1012.9 0.0024 (0.0022, 30)	3.620(2)	/	5.120(3)	/	67.11
Cub2		102.3 45.5 (0.0079, 50)	5.121(4)	/	5.11(3)	/	134.05
Cub3		13.1 5.6 (0.0097, 333)	15.36(1)	/	5.10(1)	/	1204.04
		45.5 20.6 (0.104, 84)	5.12(2)	5.12(3)	5.11(7)	/	133.92
Cub5		1018.9 347.2 (0.0022, 23)	5.120(1)	/	/	/	134.21
		630.9 234.2 (0.0026, 30)	3.620(2)	/	5.120(3)	/	67.10
Cub6		110.0 48.0 (0.0075, 50)	5.121(5)	/	5.11(3)	/	134.07
		104.5 50.1 (0.0076, 47)	5.120(8)	3.61565	3.621(5)	/	67.03
Cub7	Hex	17.1 9.0 (0.0093, 217)	10.24(2)	/	11.85(2)	/	1076.58
		71.3 34.1 (0.0112, 47)	5.120(9)	3.61(2)	3.621(7)	/	66.99
Cub9		817.6 320.7 (0.0024, 23)	5.112(2)	/	/	/	134.21
		606.6 240.1 (0.0025, 30)	3.620(2)	/	5.120(3)	/	67.11
Cub10		107.5 51.4 (0.0074, 47)	5.120(7)	3.621(5)	3.61(2)	/	67.03
Cub11		20.1 10.0 (0.0132, 137)	5.121(5)	/	15.28(3)	/	400.74
		24.4 12.2 (0.0095, 55)	7.24(2)	7.22(5)	5.121(8)	/	267.83
		30.7 14.7 (0.0101, 122)	8.85(5)	6.27(2)	3.621(8)	/	201.04

		32.8 10.9 (0.0116, 142)	14.48(6)	5.121(9)	3.01(2)	/	223.62
	mon	79.9 40.4 (0.067, 67)	3.620(5)	5.120(6)	3.61(2)	90.1(3)	66.85
Cub13		720.2 311.0 (0.0025, 23)	5.112(2)	/	/	/	134.21
Cub14		138.6 67.0 (0.0090, 30)	3.621(6)	/	5.12(1)	/	67.10
Cub15		73.4 37.6 (0.0096, 50)	5.121(5)	/	5.12(2)	/	134.01
Cub17		646.3 297.9 (0.0026, 23)	5.120(2)	/	/	/	134.21
Cub18		98.5 50.0 (0.0071, 50)	5.121(4)	/	5.11(2)	/	134.07
Cub19		70.6 36.1 (0.100, 50)	5.121(5)	/	5.11(2)	/	133.99
Cub21		588.5 180.4 (0.0043, 23)	5.120(4)	/	/	/	134.21
Cub26		71.9 31.9 (0.013, 50)	5.121(5)	/	5.120(3)	/	133.98
Cub37		340.5 116.0 (0.0067, 23)	5.120(3)	/	/	/	134.21
Cub58		60.8 28.3 (0.0130, 49)	5.121(6)	/	5.11(4)	/	133.90

Tests pour le système tétragonal	Système trouvé	M (18) F (18)	<i>a</i> ( $\Delta a$ )	<i>b</i> ( $\Delta b$ )	<i>c</i> ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta \beta$ )	$\nu$
Tet1		405.0 234.9 (0.0029, 26)	4.011(2)	/	6.101(4)	/	98.17
Tet2		76.2 42.6 (0.0025, 171)	12.68(7)	/	6.102(4)	/	981.64
Tet3		142.0 85.8 (0.0010, 216)	14.462(3)	/	6.102(2)	/	1276.24
Tet5		438.7 257.2 (0.0027, 26)	4.011(2)	/	6.102(4)	/	98.16
Tet6		94.4 56.0 (0.0011, 288)	17.017(4)	/	6.102(2)	/	1767.01
		133.5	4.0110	6.1020	4.0036	90.106	97.99

		103.9 (0.0032, 55)					
Tet7		28.3 16.2 (0.0039, 288)	17.02(2)	/	6.101(7)	/	1766.92
		17.0 12.8 (0.0087, 162)	8.973(7)	8.94(3)	6.102(5)	/	489.70
		66.1 48.0 (0.0068, 55)	4.011(4)	6.102(6)	4.00(1)	90.1(2)	97.93
Tet9		446.8 268.9 (0.0026, 26)	4.011(2)	/	6.102(4)	/	98.16
Tet10		101.9 64.3 (0.0013, 214)	8.022(2)	/	18.305(6)	/	1178.07
		47.9 32.5 (0.0074, 75)	6.102(9)	5.67(2)	5.673(9)	/	196.26
		121.2 94.1 (0.0025, 55)	4.0110	6.1020	4.0029	90.116	97.97
Tet11		137.7 75.9 (0.0011, 214)	8.0220(1)	/	18.3060(1)	/	1178.03
		39.6 26.3 (0.0040, 172)	20.05(5)	6.102(7)	4.011(8)	/	490.76
		61.8 44.9 (0.0079, 55)	4.011(4)	6.102(6)	4.00(1)	90.1(2)	97.91
Tet13		427.0 261.1 (0.0027, 26)	4.011(2)	/	6.102(4)	/	98.16
Tet14		46.0 16.9 (0.0039, 161)	5.673(4)	/	24.41(2)	/	785.42
Tet15		148.0 93.4 (0.0012, 161)	5.673(1)	/	24.408(7)	/	785.38
Tet17		372.4 248.0 (0.0028, 26)	4.011(2)	/	6.102(4)	/	98.16
Tet18		30.3 20.7 (0.0033, 264)	11.344(6)	/	12.20(1)	/	1570.59
Tet19		100.5 69.4 (0.0010, 259)	16.044(3)	/	6.102(1)	/	1570.75
Tet21		261.2 144.1 (0.0048, 26)	4.011(2)	/	6.102(5)	/	98.16
Tet26		11.8 8.0 (0.0088, 257)	12.21(3)	11.33(4)	5.673(9)	/	784.99
Tet37		170.3 97.3 (0.0071, 26)	4.011(3)	/	6.102(7)	/	98.16

Tet58		15.0 10.8 (0.0054, 311)	12.69(1)	12.65(3)	6.102(6)	/	979.71
		20.8 14.1 (0.0147, 87)	6.46(2)	6.10(1)	4.143	104.5(4)	158.08

Tests pour le système hexagonal	Système trouvé	M (17) F (17)	a ( $\Delta a$ )	b ( $\Delta b$ )	c ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta \beta$ )	v
Hex1	Hex	512.4 176.4 (0.0024, 41)	7.124(3)	/	5.837(4)	/	256.59
		385.9 135.0 (0.0024, 53)	6.169(7)	5.838(5)	3.562(5)	/	128.29
Hex2	Hex	446.7 182.4(0.0009,113)	7.124(1)	/	17.514(4)	/	769.76
		263.9 122.0 (0.0010, 144)	17.514(7)	6.169(3)	3.562(2)	/	384.88
Hex3	Hex	138.5 51.8 (0.0031, 113)	7.124(6)	/	17.51(2)	/	769.74
		73.3 32.7 (0.0038, 144)	17.51(2)	6.17(1)	3.562(8)	/	384.87
		47.1 33.6 (0.0033, 162)	12.48(1)	2.919(1)	7.195(5)	98.5(1)	259.12
Hex5	Hex	344.6 163.9 (0.0025, 41)	7.124(3)	/	5.84(4)	/	256.58
Hex6		10.9 7.1 (0.0142, 170)	12.29(5)	7.13(2)	5.84(1)	/	511.73
		18.2 11.6 (0.0196, 75)	5.84(2)	6.17(2)	3.56(3)	90.1(5)	128.28
Hex7		13.1 8.2 (0.00122, 170)	12.3(1)	7.13(2)	5.84(2)	/	512.00
		28.0 18.7 (0.004, 142)	7.10(2)	5.840(9)	7.08(6)	119.7(3)	254.88
Hex9	Hex	294.0 152.1 (0.0027, 41)	7.124(3)	/	5.838(4)	/	25658
Hex10		20.7 13.1 (0.0076, 170)	12.32(5)	7.17(1)	5.8390(9)	/	512.60
		48.9 29.0 (0.0078, 75)	6.17(1)	5.838(8)	3.560(9)	90.1(3)	128.19
Hex11		15.4	12.31(6)	7.13(1)	5.84(2)	/	512.12

		10.0 (0.0100, 170)					
		34.1 22.5 (0.0053, 142)	7.122(6)	5.828(8)	7.09(4)	112.0(1)	255.24
Hex13	Hex	266.9 145.7 (0.0028, 41)	7.124(3)	/	5.838(4)	/	256.58
Hex14	Hex	58.4 32.6 (0.0046, 113)	7.124(7)	/	17.51(2)	/	769.87
Hex15	Hex	218.5 119.8 (0.0013, 113)	7.124(2)	/	17.514(5)	/	769.80
Hex17	Hex	273.7 152.6 (0.0027, 41)	7.124(3)	/	5.838(4)	/	256.58
Hex18	Tet	13.1 7.2 (0.0073, 322)	17.45(3)	/	6.63(4)	/	2017.48
Hex19	Tet	10.6 6.4 (0.0083, 322)	17.45(3)	/	6.63(3)	/	2017.25
Hex21	Hex	230.7 91.0 (0.0046, 41)	7.124(5)	/	5.838(5)	/	256.57
Hex26		11.7 6.8 (0.0070, 357)	21.83(4)	8.98(1)	5.82(1)	/	1140.25
		35.9 18.0 (0.0058, 162)	12.48(3)	2.919(3)	7.19(1)	98.5(3)	259.11
Hex37	Hex	136.6 59.5 (0.0070, 41)	7.124(6)	/	5.838(6)	/	256.56
Hex58		10.2 6.1 (0.0059, 467)	17.52(3)	12.34(2)	7.12(2)	/	1536.38
		12.1 6.9 (0.0110, 224)	11.47(5)	6.17(2)	6.03(1)	104.5(3)	413.17

Tests pour le système orthorhombique	Système trouvé	M (18) F (18)	$a$ ( $\Delta a$ )	$b$ ( $\Delta b$ )	$c$ ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta\beta$ )	$v$
Ort1		531.9 211.7 (0.0023, 37)	5.523(4)	4.231(3)	3.704(3)	/	86.55
Ort2		16.7 10.9 (0.0128, 129)	14.83(3)	5.51(2)	4.231(7)	/	345.77
		18.1 11.8 (0.0149, 102)	10.98(4)	4.23(1)	3.701(9)	90.3(2)	172.04
		23.2 13.6 (0.0127, 104)	11.62(8)	4.23(1)	3.70(1)	108.4(4)	172.67

Ort3		97.9 39.6 (0.0026, 178)	12.69(1)	11.046(9)	3.704(4)	/	519.32
Ort5		301.4 164.0 (0.0030, 37)	5.523(4)	4.231(3)	3.704(3)	/	86.55
Ort6		13.3 7.4 (0.0120, 202)	16.54(5)	8.28(1)	4.232(8)	/	579.97
		79.5 47.9 (0.0072, 52)	5.522(9)	4.231(5)	3.70(1)	90.1(3)	86.49
		20.7 14.2 (0.0132, 96)	4.230(6)	11.05(3)	3.700(9)	90.1(2)	172.88
Ort7		11.0 6.6 (0.0118, 232)	14.83(5)	8.46(2)	5.52(1)	/	693.19
		10.6 6.9 (0.0119, 219)	22.13(7)	6.767(9)	4.231(5)	/	633.49
		20.4 13.4 (0.0139, 97)	4.230(7)	11.05(4)	3.699(9)	90.1(2)	172.96
		16.7 10.9 (0.0165, 100)	5.62(1)	5.52(2)	5.61(3)	97.7(3)	172.71
Ort9		319.3 174.3 (0.0028, 37)	5.523(4)	4.231(3)	3.704(4)	/	86.55
Ort10		79.9 43.1 (0.0018, 228)	11.046(7)	8.462(7)	7.408(9)	/	692.41
		236.3 134.3 (0.0007, 182)	11.112(3)	11.046(2)	4.2310(8)	/	519.33
		66.3 37.4 (0.0027, 178)	12.693(9)	11.046(9)	3.704(4)	/	519.29
		67.9 42.9 (0.0082, 51)	5.522(8)	4.231(5)	3.701(8)	90.1(2)	86.49
Ort11		93.7 50.7 (0.0020, 182)	11.112(9)	11.046(7)	4.231(2)	/	519.31
		84.4 45.9 (0.0021, 189)	22.23(2)	5.523(3)	4.231(2)	/	519.35
		28.4 17.5 (0.0112, 92)	5.52(1)	8.46(2)	3.70(2)	90.1(4)	172.89
		28.4 17.5 (0.0112, 92)	6.65(2)	8.46(2)	3.70(2)	123.9(3)	172.89
Ort13		297.0 171.7 (0.00028, 37)	5.523(4)	4.231(3)	3.704(4)	/	86.55



Ort14		60.1 36.0 (0.0050, 99)	11.11(2)	5.523(6)	4.231(4)	/	259.69
Ort15		237.6 137.8 (0.0019, 70)	11.046(6)	4.231(2)	3.704(3)	/	173.11
Ort17		313.1 186.5 (0.0026, 37)	5.523(4)	4.231(3)	3.704(3)	/	86.55
Ort18		78.7 47.9 (0.0038, 99)	11.11(1)	5.523(5)	4.231(3)	/	259.69
Ort19		447.0 265.6 (0.0007, 99)	11.112(2)	5.5230(8)	4.2310(5)	/	259.67
Ort21		240.3 105.4 (0.0046, 37)	5.523(6)	4.231(4)	3.704(5)	/	86.55
Ort26		11.8 7.2 (0.0066, 381)	16.57(2)	16.53(4)	4.231(6)	/	1158.94
		15.6 9.4 (0.0128, 150)	9.24(2)	4.232(7)	6.60(1)	92.8(2)	257.80
		20.9 13.2 (0.0131, 105)	11.02(9)	4.23(1)	3.70(1)	90.2(4)	172.54
		27.1 14.7 (0.0108, 102)	8.28(1)	4.231(7)	6.17(2)	116.6(2)	193.28
		16.3 10.5 (0.0168, 102)	13.22(5)	4.23(1)	3.700(9)	123.8(2)	172.40
Ort37		147.7 69.9 (0.0070, 37)	5.523(7)	4.231(4)	3.703(6)	/	86.54
Ort58		14.4 8.3 (0.0108, 202)	16.53(5)	8.29(1)	4.232(7)	/	519.68
		22.8 13.1 (0.0132, 104)	11.03(5)	4.23(1)	3.70(1)	90.2(4)	172.69
		23.5 14.2 (0.0112, 113)	8.28(1)	4.232(7)	6.17(2)	116.7(3)	193.14

Tests pour le système monoclinique	Système trouvé	M (18) F (18)	$a$ ( $\Delta a$ )	$b$ ( $\Delta b$ )	$c$ ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta\beta$ )	$v$
--	-------------------	------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------------------------	-----

Mon1		10.1 6.8 (0.0138, 191)	10.31(3)	3.477(8)	8.69(2)	94.2(2)	310.65
		10.8 6.8 (0.0138, 191)	13.87(2)	6.40(2)	4.07(1)	104.8(2)	349.55
		10.7 7.5 (0.0115, 209)	11.34(2)	2.965(5)	10.32(4)	107.0(2)	331.96
Mon2		10.8 7.8 (0.0122, 191)	10.30(2)	3.47(1)	8.69(2)	94.0(2)	309.52
		10.4 7.0 (0.0177, 146)	12.27(3)	2.977(9)	6.29(2)	96.4(2)	228.04
Mon3		No solution					
Mon5		20.9 14.3 (0.0055, 229)	8.110(7)	10.42(3)	5.210(4)	92.54(5)	439.35
		10.9 7.5 (0.0111, 216)	12.40(2)	7.88(2)	4.111(7)	91.2(2)	401.88
		10.8 7.1 (0.0113, 224)	8.75(2)	9.20(2)	5.44(1)	103.9(2)	425.60
		10.4 7.3 (0.0094, 261)	12.49(2)	3.276(5)	10.40(2)	102.51(2)	415.60
Mon6		10.8 6.9 (0.0137, 191)	10.31(2)	3.478(7)	8.66(2)	93.9(2)	309.91
Mon7		11.2 7.7 (0.0122, 191)	10.31(3)	3.477(7)	8.66(2)	93.9(2)	309.88
Mon9		34.7 22.2 (0.0035, 229)	8.110(9)	10.42(3)	5.206(5)	92.5(1)	439.61
		10.7 7.1 (0.0106, 239)	10.36(2)	4.248(8)	9.19(1)	93.2(2)	403.80
		15.7 10.4 (0.0070, 247)	7.58(1)	11.38(2)	6.538(9)	122.89(8)	473.67
Mon10		10.9 6.3 (0.0080, 358)	7.65(1)	12.49(3)	7.21(1)	92.7(2)	687.48
		11.2 7.4 (0.0072, 338)	8.77(2)	8.88(4)	8.15(1)	92.7(3)	633.60
		10.0 6.9 (0.0092, 282)	7.75(1)	11.75(2)	6.27(1)	107.9(2)	542.84
		10.0 6.4 (0.0095, 295)	10.74(2)	8.67(2)	6.22(1)	108.8(2)	547.67
		10.4 7.1 (0.0101, 249)	12.82(3)	5.93(2)	6.07(1)	108.0(2)	439.30

		11.6 8.2 (0.0089, 247)	6.81(1)	11.38(3)	6.54(1)	110.8(2)	473.71
		10.0 6.5 (0.0100, 278)	10.78(2)	5.19(1)	10.53(2)	122.9(1)	494.32
Mon11	Mon*	10.5 6.9 (0.0152, 171)	10.74(3)	2.969(7)	8.46(2)	96.9(2)	267.60
Mon13	Mon*	12.1 8.1 (0.0097, 229)	9.83(2)	10.43(6)	5.20(1)	124.5(2)	439.56
Mon14		12.1 8.1 (0.0097, 229)	9.83(2)	10.43(6)	5.20(1)	124.5(2)	439.56
Mon15		11.4 7.9 (0.0072, 319)	12.66(2)	3.700(6)	11.50(2)	99.5(1)	531.01
Mon17	Ort	11.6 .3 (0.0040, 625)	20.22(4)	16.49(2)	6.118(6)	/	2039.57
Mon18	Ort	10.4 7.4 (0.0034, 710)	17.39(2)	15.84(2)	8.71(1)	/	2398.68
Mon19	Ort	10.3 7.3 (0.0035, 710)	17.39(2)	15.84(2)	8.71(1)	/	2398.69
Mon21		11.2 7.4 (0.0127, 191)	10.31(2)	3.477(8)	8.67(2)	93.9(2)	309.91
Mon26		10.8 7.8 (0.0122, 191)	10.29(4)	3.477(8)	8.67(4)	93.9(4)	309.45
		10.3 6.5 (0.0145, 192)	6.24(2)	10.41(3)	6.08(2)	114.9(2)	358.62
Mon37		10.2 7.0 (0.0162, 159)	7.82(2)	5.21(2)	7.63(3)	114.7(2)	282.47
Mon58		No solution					

Tests pour le système triclinique	Système trouvé	M (40) F (40)	a ( $\Delta a$ )	b ( $\Delta b$ )	c ( $\Delta c$ )	$\beta$ ( $\Delta\beta$ )	$\alpha$ ( $\Delta\alpha$ )	$\gamma$ ( $\Delta\gamma$ )	v
Tric1		357.3 481.4 (0.0011, 79)	14.58(1)	6.298(6)	4.786(4)	106.41(7)	92.11(7)	98.841	415.01
Tric2		No solution							
Tric3		No solution							
Tric5		118.1 292.4 (0.0017, 79)	14.58(1)	6.297(6)	4.786(4)	106.41(7)	92.10(7)	98.84(9)	414.99
Tric6		No solution							
Tric7		No solution							
Tric9		107.6 279.9 (0.0018, 79)	14.58(1)	6.298(6)	4.786(4)	106.41(7)	92.10(7)	98.85(9)	415.00
Tric10		No solution							
Tric11		No solution							
Tric13		122.4 314.4 (0.006, 79)	14.58(1)	6.298(6)	4.786(4)	106.41(7)	92.11(7)	98.84(9)	414.99
Tric14		122.4 314.4 (0.0016, 79)	14.578(6)	6.298(6)	4.786(4)	106.41(7)	92.05(7)	98.84(9)	414.99
Tric15		No solution							
Tric17		103.5 278.0 (0.0018, 79)	14.58(1)	6.298(4)	4.785(4)	106.41(6)	92.10(7)	98.84(8)	415.00
Tric18		70.4 202.1 (0.0012, 162)	14.580(9)	6.298(4)	9.57(1)	106.40(4)	92.11(6)	98.85(6)	830.09
Tric19		55.4 163.2 (0.0015, 162)	14.59(9)	6.298(4)	9.57(1)	106.41(5)	92.10(7)	98.83(6)	829.95
Tric21		102.7 199.8 (0.0025, 79)	14.58(2)	6.298(8)	4.786(6)	106.4(1)	92.1(1)	98.8(1)	414.98
Tric26		No solution							
Tric37		58.8 128.6 (0.0039, 79)	14.58(2)	6.30(1)	4.786(6)	106.4(1)	92.1(1)	98.9(2)	414.96
Tric58		No solution							

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons réalisé plusieurs tests, dans le but de montrer l'influence de l'erreur sur la détermination de la maille cristalline.

Le résultat a montré que les erreurs peuvent avoir une influence très négative sur la solution trouvée et ceci quelque soit la symétrie à indexer. Par exemple, une erreur de  $0.06^\circ$  sur  $2\theta$  est capable de perturber la solution obtenue par l'indexation. Des erreurs de cette grandeur sont malheureusement utilisées par certains utilisateurs non avertis. Il n'est donc pas inutile de souligner avec insistance, la nécessité de bien considérer les écarts angulaires entre les angles observés et les angles calculés pour une solution fournie par une méthode d'indexation.

Dans tous les systèmes que nous avons examinés, les calculs ont montré, également, que les trois premières raies jouent un rôle primordial dans la détermination de la maille cristalline.

Ce point ressort clairement par la comparaison des résultats des tests de la deuxième série (tests 1 à 12, tableau III-10), où on a produit des erreurs sur les trois premières raies, avec les résultats des tests 13 à 20 où les perturbations ont touché la quatrième et la cinquième raie : dans le premier cas, les solutions sont très différentes de la solution vraie ; dans le deuxième cas, les solutions trouvées sont très voisines.

Ce travail a également montré que la propriété métrique du réseau a un effet important et ceci indépendamment de l'erreur. Cet effet peut poser de sérieux problèmes lors de l'indexation d'un diagramme de diffraction de rayons X sur poudre. Il faut préciser que ce problème diffère de celui posé par l'existence de mailles équivalentes.

Un calcul de la maille réduite peut aider à choisir la bonne solution dans le cas de mailles équivalentes.

Il apparaît clairement que le problème d'indexation est assez compliqué en présence d'erreurs. Pour une indexation d'un diagramme de diffractions d'un composé totalement inconnu, il faut donc, minimiser ces erreurs le plus possible. Un maximum d'informations sur la structure étudiée (exemple nombre d'atomes par maille) est parfois très utile. Plus d'informations et de données complémentaires sur la structure garantiront la véracité d'une solution obtenue par indexation.

En conclusion, malgré tous les développements, il n'est pas encore temps de dire que l'indexation est une sous discipline d'utilisation routinière. Bien au contraire, nous pouvons

affirmer que l'indexation est une opération délicate qu'il faut confirmer à plusieurs étapes et par référence, si besoin est, à d'autres informations complémentaires.

# **BIBLIOGRAPHIE**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J-P Eberhart "*Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*", Ed. Doin, Paris VI<sup>e</sup> - France (1976).
- [2] E. P. Bertin "*Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*", Ed Plenum Press, New York, USA (1970-1975).
- [3] M. Van Meerssch, J. Feneau "*Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*", Univ Louvain, 3<sup>ème</sup> Ed. Peeters, Belgique (1984).
- [4] J. J. Rousseau "*Cristallographie géométrique et radiocristallographie*", Ed. Masson, Paris - France (1995).
- [5] B. E. Warren "*X-RAY Diffraction*", Dover Publication INC. New York - USA (1969/1990).
- [6] A. Boultif "*Thèse de Doctorat d'état*", Univ Rennes, France (1992).
- [7] A. Boultif, D. Louër "*Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low - Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method*", *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987-993 (1991).
- [8] A. Le Bail "*Diffraction de Poudre et Monte Carlo Indexation de Diagramme et Solution de Structure*", Laboratoire des Fluorures-CNRS – UMR 6010, Univ Maine, France (2002).
- [9] A. M. Abakumov "*Indexing X-ray powder diffraction patterns using the homology method*", Moscow State University, Moscow - Russia (1992).
- [10] D. Louër "*La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Rontgen*", *Journal de Physique C4*, Vol 6, (1996)..
- [11] A. D. Mighell "*Lattice metric singularities and their impact on the indexing of powder patterns*", *Powder Diffraction* **15** (2), 82 - 85 (2000).
- [12] D. Louër "*Automatic indexing: Procedures and Applications*", *Natl Inst. Stand. Technol., Spec. Publ.*, **846**, 92 - 104 (1992).
- [13] A. D. Mighell "*lattice symmetry and Identification-The Fundamental Role of Reduced Cell in Materials Characterization*", *J.Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* Vol 106, **6**, 983 – 995 (2001).
- [14] R. Ouahès, "*Eléments de radiocristallographie*", Ed. OPU. **1282**, Alger (1984).
- [15] A. D. Mighell "*The Normalized Reduced Form and Cell Mathematical Tools for Lattice Analysis-symetry and Similarity*", *J.Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* Vol 108, **6**, 447-452 (2003).
- [16] P. M. Wolff "*A simplified criterion for the reability of powder pattern indexing*", *J Appl. Cryst.***1**, 108 - 113.(1968).

- [17] G. S. Smith & R.L. Snyder " $F_N$ : A criterion for rating powder diffraction pattern and evaluation the reliability of powder pattern indexing", *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60 - 65. (1979).
- [18] P. E. Werner, "On the determination of unit –cell dimentions from inaccurate powder diffraction data ", *J. Appl. Cryst.*, **9**, 216 – 219. (1976).
- [19] A. D. Mighell "Ambiguities in Powder indexing : Conjonction of Ternary and Binary Lattice Metric Singularity in the Cubic System", *J.Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **109**, 569-579 (2004).
- [20] A. D. Mighell "Ambiguities in Powder indexing : The Impact of a Quaternary Lattice Metric Singularity on the Characterization of Mawsonite and Chakalite", *J.Rec. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **111**, 393 – 399 (2006).

## ABSTRACT

The purpose of this work is to show the influence of error on the crystal unit-cell determination.

The results showed that errors can have a very negative influence on the solution found and this is regardless of symmetry. For example, an error of  $0.06^\circ 2\theta$  is capable to skew the solution obtained by indexing. Errors of this magnitude are tolerated by some users with no experience in the field. Hence, it is necessary to properly consider the angular differences between the observed and calculated angles for a solution provided by an indexing method.

In all systems that we have examined, the role of the first three lines in the determination of the crystal lattice is shown clearly by the results found.

This work has also shown that the metric property of the lattice have a significant effect on the indexing of a powder pattern. This effect can cause serious problems during the compilation of a diagram of X-ray diffraction on powder and can lead to a misinterpretation of an indexing result.

Through this work, it is clear that the problem of indexing is still complicated, particularly in the presence of errors. For indexing a diffraction diagram and especially for new compound, it is necessary, therefore, to minimize these errors as much as possible. Furthermore, additional information's on the structure studied (such as number of atoms per unit cell) can be very useful. More information's and data on the structure with more precision on the data increase the chance to obtain the true solution.

Finally, despite all the progress made by the means of calculation and the development of equipment in the field of diffraction, we can not say that indexing is a technique for routine use. On the contrary, we must say that indexing is a delicate operation that must be taken with caution at all stages with reference, whenever possible, to other informations or analysis.

**Keywords:** Powder Diffraction, Powder Indexing, Accuracy Measures, Errors Effect, Metric Singularity, Reduced Cell.

## ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو إظهار تأثير الأخطاء في إيجاد بنية الخلية للشبكة البلورية.

لقد أظهرت النتائج أن الخطأ يمكن أن يكون له تأثير سلبي جدا على العثور على الحل الصحيح بصرف النظر عن تناظر الشبكة البلورية. على سبيل المثال، وجود خطأ من رتبة  $0.06^\circ$  ( $2\theta$ ) قادر على إعاقة عملية إيجاد الخلية للشبكة البلورية. أخطاء من هذا المقدار يتم التغاضي عنها من طرف بعض المستخدمين الذين ليس لديهم خبرة في هذا المجال. ومن هنا تبرز الحاجة إلى وجوب الأخذ بعين الاعتبار الاختلافات بين الزوايا الملاحظة والزوايا المحسوبة من أجل حل مقدم من خلال طرق إيجاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية.

في جميع نظم الشبكة البلورية المدروسة، وجدنا أن القيم الثلاثة الأولى لها دور أساسي في تحديد بنية الخلية للشبكة البلورية، وهذا ما يظهر بوضوح من خلال النتائج.

هذا العمل، أظهر و بوضوح، أن الخواص المترية للشبكة البلورية يمكن أن يكون لها تأثير كبير مستقل عن الخطأ في إيجاد بنية الخلية للشبكة البلورية. هذا التأثير يمكن أن يكون مصدرا لمشاكل كبيرة، كما يمكن أن يؤدي إلى سوء تفسير النتائج المحصل عليها.

من خلال هذا العمل، تبين جليا أن مشكلة إيجاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية لا يزال معقدا، وخصوصا في حالة وجود أخطاء. فمن أجل إيجاد بنية الخلية للشبكة البلورية خاصة لمركب جديد، فإنه يجب تقليص هذه الأخطاء بقدر الإمكان. علاوة على ذلك، معلومات إضافية عن البنية المدروسة (مثل عدد ذرات الخلية) يمكن أن تكون مفيدة جدا. فإذا، مزيد من المعلومات عن البنية يضاعف من حضوض الحصول على الحل الصحيح لمشكلة إيجاد بنية الخلية.

أخيرا، على الرغم من كل التقدم الذي حققته وسائل الحساب وتطور الأجهزة في مجال انعراج الأشعة، لا يمكننا أن نقول أن مشكلة إيجاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية هو تقنية للاستخدام الروتيني. على العكس من ذلك، لا بد من القول بان العملية عملية معقدة يجب أن تجرى بحذر في جميع المراحل، مع الاستعانة حيثما أمكن، بمعلومات إضافية أو تحاليل تكميلية.

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة في المساحيق، إيجاد بنية الخلية للشبكة البلورية، دقة القياسات، أثر الخطأ، الخصوصية المترية، الخلية المختزلة.

## RESUME

Le but du travail de ce mémoire est de montrer l'influence de l'erreur sur la détermination de la maille cristalline.

Les résultats ont montré que les erreurs peuvent avoir une influence très négative sur la solution trouvée et ceci indépendamment de la symétrie. Citons, à titre d'exemple, qu'une erreur de  $0.06^\circ$  sur  $2\theta$  est capable de perturber la solution obtenue par l'indexation. Des erreurs de cette grandeur sont pourtant tolérées par certains utilisateurs ne possédant pas une expérience dans le domaine. D'où la nécessité de bien considérer les écarts angulaires entre les angles observés et les angles calculés pour une solution fournie par une méthode d'indexation.

Dans tous les systèmes que nous avons examinés, le rôle primordial des trois premières raies dans la détermination de la maille cristalline est nettement ressorti par les résultats trouvés.

Ce travail a également montré que la propriété métrique du réseau peut avoir un effet important sur l'indexation, indépendamment de l'erreur. Cet effet peut être à l'origine de sérieux problèmes lors de l'indexation d'un diagramme de diffraction de rayons X sur poudre et peut conduire à une mauvaise interprétation des résultats d'indexation

A travers ce travail, il apparaît clairement que le problème d'indexation reste encore compliqué, notamment en présence d'erreurs. Pour une indexation d'un diagramme de diffractions et particulièrement pour un composé nouveau, il faut, donc, minimiser ces erreurs le plus possible. En outre, des informations supplémentaires sur la structure étudiée (exemple nombre d'atomes par maille) est parfois très utile. Plus d'informations et de données complémentaires sur la structure avec plus de précision sur les données, augmenteront la chance d'obtenir la solution vraie pour un problème d'indexation.

Enfin, et malgré tous les progrès apportés par les moyens de calcul et par l'évolution du matériel dans le domaine de la diffraction, on ne peut pas dire que l'indexation est une technique d'utilisation routinière. Bien au contraire, on se doit de dire que l'indexation est une opération délicate qu'il faut mener avec prudence à toutes les étapes en se référant, à chaque fois que possible, à d'autres informations ou analyses complémentaires.

**Mots clef :** Diffraction sur poudre, Indexation des diagrammes de poudre, Précision des mesures, Effet de l'erreur, Singularité métrique, Maille réduite.