

Étude aux rayons X de l'oxyde borique vitreux
J. Despujols

► **To cite this version:**

J. Despujols. Étude aux rayons X de l'oxyde borique vitreux. J. Phys. Radium, 1958, 19 (6), pp.612-614. 10.1051/jphysrad:01958001906061201 . jpa-00235900

HAL Id: jpa-00235900

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00235900>

Submitted on 1 Jan 1958

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE AUX RAYONS X DE L'OXYDE BORIQUE VITREUX

Par J. DESPUJOLS,
Laboratoire de Chimie Physique,
Faculté des Sciences, Paris.

I. Introduction. — L'oxyde borique vitreux a été étudié aux rayons X pour la première fois par Warren, Krutter et Morningstar [1], à l'aide de la méthode photographique. La structure trouvée : un assemblage de triangles BO_3 , paraissait en bon accord avec la théorie de Zachariassen [2] et avec la structure de l'acide borique cristallin.

Cette étude a été reprise depuis de divers côtés, toujours par méthode photographique. Elle a été étendue aux températures élevées par Zarzycki [3], qui, pour la température ordinaire, a retrouvé sensiblement les résultats de Warren. Richter, Breitling et Herre [4], ont donné à leurs résultats une interprétation quelque peu différente ⁽¹⁾.

Il nous a donc paru intéressant de voir si, avec un appareillage moderne, et notamment par l'utilisation d'un compteur de Geiger, on pouvait améliorer les mesures de Warren.

II. Méthode expérimentale et résultats. — L'appareillage utilisé consistait en un diffractomètre Philips Norelco, muni de filtres balancés : cobalt et nickel pour le rayonnement du cuivre, strontium et zirconium pour le rayonnement du molybdène.

Les échantillons, en forme de plaquettes, ont été préparés par fusion et chauffage prolongé d'acide borique ; leur épaisseur totale était suffisante pour permettre au rayonnement du molybdène d'être totalement absorbé, même aux grands angles ; il n'y a eu ainsi aucune correction d'absorption à faire.

Les courbes d'intensité, correspondant aux rayonnements du cuivre et du molybdène, après correction

⁽¹⁾ Herre et Richter ont, récemment, employé un diffractomètre à compteur pour étudier l'oxyde borique à haute température [7].

par le facteur de polarisation $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$, ont été tracées en fonction de $\sin \theta/\lambda$ et ajustées l'une à l'autre. L'intensité I ($\sin \theta/\lambda$) a été exprimée en unités électroniques par molécule B_2O_3 , par comparaison, aux grandes valeurs de $\sin \theta/\lambda$, avec la courbe de « diffusion totale indépendante » I_4 ($\sin \theta/\lambda$)⁽²⁾. Celle-ci a été obtenue à l'aide des valeurs trouvées dans les tables de James et Brindley [5] et de McWeeny [6], correspondant à des atomes non ionisés.

D'autre part, aux grands angles et dans le cas du rayonnement du molybdène, la bande de diffusion Compton était coupée par la discontinuité d'absorption du strontium, ce qui occasionnait une perte d'intensité ; une correction linéaire a donc dû être faite pour $\sin \theta/\lambda$ compris entre 1,1 et 1,25 ; au delà de 1,25, la courbe expérimentale est trop peu sûre pour être utilisée (fig. 1).

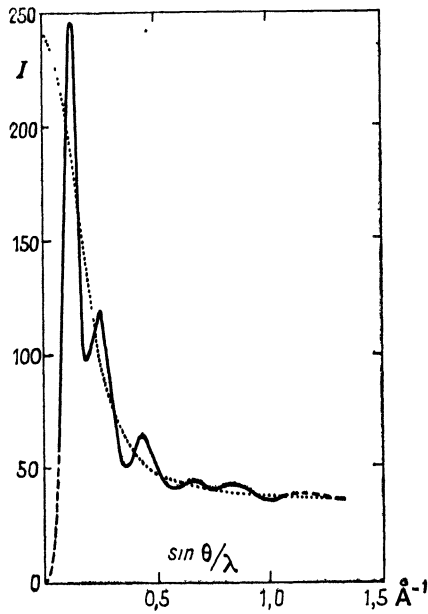


FIG. 1.

III. Analyse de Fourier. — La courbe de distribution radiale atomique a été obtenue en suivant la méthode de Warren. Soient : f_m et Z_m les facteurs de diffusion et le numéro atomique de chacun des éléments composant l'unité stoechiométrique B_2O_3 ,

$$f_0 = \frac{\sum_m f_m}{\sum_m Z_m}$$

$$K_m = f_m / f_0,$$

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$i(s) = \frac{I(s) - I_4(s)}{f_0^2}$$

ρ_0 = densité électronique moyenne par angström

(*) Rappelons que la « diffusion totale indépendante » est la somme des diffusions cohérente et incohérente calculées en supposant que les atomes diffusent le rayonnement indépendamment les uns des autres. Elle est représentée par la courbe pointillée de la figure 1.

cube = $N dM \cdot 10^{-24} \sum K_m$, d étant la densité et M la masse moléculaire. m

La densité atomique radiale est alors égale à :

$$\sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_m = \sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin rs ds.$$

Pour B_2O_3 , $d = 1,84$ et $\rho_0 = 0,54$.

La courbe $si(s)$ utilisée (fig. 2) a été obtenue en multipliant l'intensité $i(s)$ par le facteur $e^{-0,0065 s^2}$.

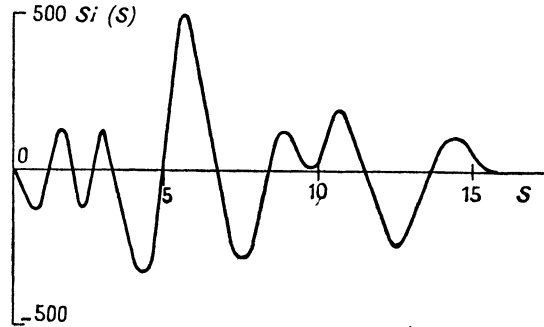


FIG. 2.

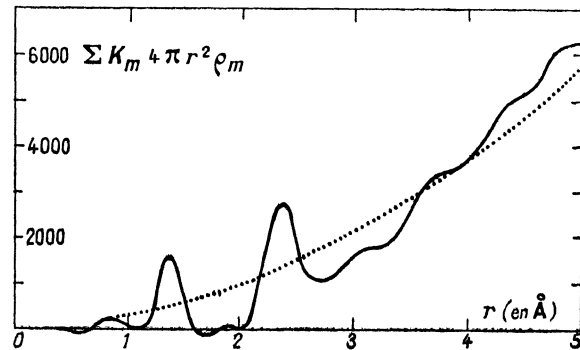


FIG. 3.

qui a pour effet d'adoucir les formes de la courbe de distribution atomique, représentée sur la figure 3.

La transformation de Fourier a été faite à l'aide des bandes de Lipson et Beevers. Naturellement, la limite supérieure de l'intégrale $\int si(s) \sin rs ds$ n'a pas été prise infinie, mais égale à $s_M = 4\pi \times 1,25 = 15,7$. L'erreur qui en résulte se manifeste sous la forme de satellites situés de part et d'autre et à un demi angström environ des pics principaux ; il est d'ailleurs possible de faire une correction approchée et de supprimer presque complètement les pics situés à 0,9 et 1,85 Å.

IV. Interprétation. — Les premiers pics de la figure 3 correspondant aux liaisons B-O et O-O. Leurs abscisses sont respectivement :

$$R_1 = 1,37 \text{ et } R_2 = 2,37 \text{ Å.}$$

Le rapport $R_1/R_2 = 1,73$ correspond bien à l'hypothèse de la structure triangulaire de B_2O_3 . Il est plus difficile d'évaluer avec précision les indices de coordinations ; ceux-ci sont donnés par :

$$n_{BO} = \frac{A_1}{4 \bar{K}_B \bar{K}_O} \quad n_{OO} = \frac{A_2}{3 \bar{K}_O^2},$$

A_1 et A_2 étant les aires situées sous les deux premiers maxima, et

$$\bar{K}_m = \frac{1}{s_M} \int_0^{s_M} K_m ds.$$

$$A_1 = 420 (\text{électrons})^2;$$

$A_2 = 960 (\text{électrons})^2$ (valeur estimée en considérant la moitié gauche de cette aire).

Si l'on calcule \bar{K}_B et \bar{K}_O en supposant les atomes non ionisés, on trouve des valeurs très proches de 5 et 8 ; dans ce cas :

$$n_{BO} = 2,6 \quad \text{et} \quad n_{OO} = 5.$$

Si l'on considère les ions O^{--} et B^{+++} , on trouve alors :

$$K_O = 8,2 \quad K_B = 4,7, \quad \text{et} \quad n_{BO} = 2,7, \quad n_{OO} = 4,75.$$

Dans les deux cas, la valeur trouvée pour n_{BO} est très proche de 3, mais ne lui est pas supérieure.

V. Conclusions. — Nous avons donc pu, à l'aide d'un diffractomètre à compteur, mesurer l'intensité de diffusion des rayons X par l'oxyde borique vitreux jusqu'à : $\sin \theta/\lambda = 1,25$. Ceci nous a permis de préciser les distances moyennes B-O et O-O, ainsi que de confirmer l'hypothèse de la coordination triangulaire du bore ; la présence de coordinations tétraédriques semble très peu probable.

Cette étude a été effectuée au cours de l'année 1956 au M. I. T. sous la direction de M. le Pr B. E. Warren, que je tiens à remercier ici de son aide et de ses conseils. Je remercie aussi la « National Academy of Sciences » des États-Unis et l'« International Cooperation Administration » pour m'avoir rendu possible mon séjour au M. I. T.

Lettre reçue le 14 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WARREN (B. E.), KRUTTER (H.) et MORNINGSTAR (O.), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1936, **19**, 202.
- [2] ZACHARIASEN (W. H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3841.
- [3] ZARZYCKI (J.), Travaux du IV^e Congrès International du Verre, Paris, 1956, VI, 4, 323.
- [4] RICHTER (H.), BREITLING (G.) et HERRE (F.), *Naturwiss.*, 1953, **40**, 482 et *Z. f. Naturforschung*, 1954, **9a**, 390.
- [5] COMPTON (A. H.) et ALLISON (S. K.), *X rays in theory and experiment*, 1935.
- [6] McWEENY (R.), *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 513.
- [7] HERRE (F.) et RICHTER (H.), *Z. f. Naturforschung*, 1957, **12a**, 545.