

THEME 5 : Corrigés des exercices

Création : sept 2004

Dernière modification : mars avril 2005

EXERCICE T5_01 : Résolution du doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$ prise comme estimation de la dimension des cristallites.

Soit une cristallite ayant pour épaisseur L_{hkl} dans la direction de la normale commune $[hkl]^*$ aux plans diffractants. Lorsque cette famille est en position de diffraction pour la longueur d'onde λ :

- o l'angle de diffraction $2\theta_{hkl}$ est donné par $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ (au premier ordre)
- o la largeur naturelle $\delta\theta$ du faisceau diffracté est égale à, **Chap 10_6.2** :

$$\delta\theta = \frac{\lambda}{2L_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Si $\Delta\lambda/\lambda$ est l'écart relatif entre les composantes $K\alpha_1$ $K\alpha_2$, l'écart angulaire correspondant est égal à : $\Delta\theta_{\alpha_1, \alpha_2} = \operatorname{tg} \theta_{hkl} \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.

Pour observer la séparation des raies α_1 α_2 , il faut que $\delta\theta \leq \Delta\theta_{\alpha_1, \alpha_2}$ soit :

$$L_{hkl} \geq \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda \sin \theta_{hkl}}$$

Tant que les raies ne sont pas résolues, la dimension des cristallites est inférieure à L_{hkl}

Aux grands angles (où cet effet doit être observé), $\sin \theta$ est proche de l'unité, on peut alors prendre comme critère commode : $L = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda}$

Application numérique :

$\text{CuK}\alpha$, $\Delta\lambda/\lambda = 1/400$ $L = 200\lambda$ soit 30,8 nm

$\text{CoK}\alpha$, $\Delta\lambda/\lambda = 1/450$ $L = 225\lambda$ soit 40,3 nm

EXERCICE T5_02 : Diffraction des électrons.

1 - : Nœuds réciproques : Soit N_1, N_2, N_3 le nombre de mailles dans la direction de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$:

$$N_1, N_2 \approx 2 \cdot 10^4 \quad N_3 \approx 15$$

- o dans la direction de \vec{a}^* et de \vec{b}^* :

le domaine réciproque ayant pour dimension $2/N_1a$ et $2/N_2b$, **Chap. 10.4**, il se réduit pratiquement à un point dans le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*)

○ dans la direction de \vec{c}^* : il s'étend de $\pm 1/N_3c = \pm 1/e$ soit $\pm 0,1 \text{ nm}^{-1}$

Les nœuds se présentent comme des "tiges" parallèles à \vec{c}^* , de longueur $2/e$ et situés aux nœuds $h k 0$, $h k 1$, $h k 2 \dots$ de la famille de plans réciproques $(0 0 1)^*$

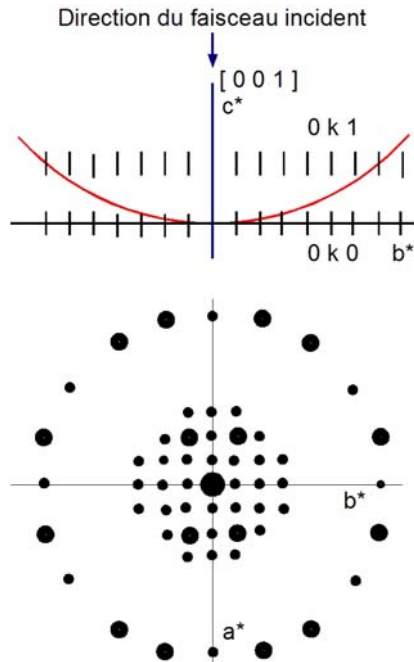


Figure T5_02A : Cliché (simulé) de diffraction d'un faisceau d'électrons dirigé suivant la normale commune $[0 0 1]$ aux plans **réciproques** de la famille $(0 0 1)^*$.

La courbure de la sphère d'Ewald (en rouge) devrait être plus faible (quasiment nulle) compte tenu de la longueur d'onde du faisceau d'électrons.

3 "tiges" de la strate 0 sont en position de diffraction , 1 "tige" sur la strate 1.

Le cliché de diffraction se compose de 3 zones centrées sur le faisceau incident :

- la zone centrale contenant les réflexions $h k 0$
- un anneau concentrique de réflexions $h k 1$
- une zone circulaire "blanche" où aucune tige n'atteint la sphère d'Ewald .

2 - : strate 0

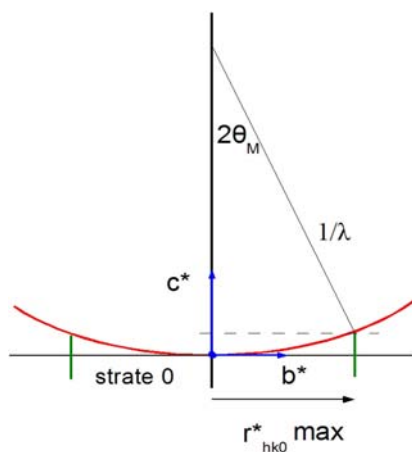


Figure T5_02B . Limites de la strate 0

L'angle de diffraction maximal $2\theta_M$ est atteint lorsque l'extrémité d'une tige touche la sphère d'Ewald

Sachant que la tige s'étend de $\pm 1/e$ de part et d'autre du point $h\ k\ 0$, **Fig.T5_02B**: $\frac{1}{\lambda}(1 - \cos 2\theta_M) = \frac{1}{e}$. Les angles de diffraction étant très petits (de l'ordre de $\lambda/2a$ (en

radian) , on peut développer cette expression au premier ordre : $\theta_M = \sqrt{\frac{\lambda}{2e}}$

Le plus grand vecteur, \vec{r}_{hk0}^* , de la strate 0 que l'on peut observer a pour module $\frac{2\theta_M}{\lambda}$ soit :

$$\|\vec{r}_{hk0}^*\| = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \left(\frac{1}{e}\right)} \qquad \|\vec{r}_{hk0}^*\| \simeq 7,0 \text{ nm}^{-1}$$

Les réflexions possibles :

$$1\ 0\ 0 ; -1\ 0\ 0 \ (1,92 \text{ nm}^{-1}) \qquad 2\ 0\ 0 ; -2\ 0\ 0 \ (3,85 \text{ nm}^{-1})$$

$$0\ 1\ 0 ; 0-1\ 0 \ (2,02 \text{ nm}^{-1}) \qquad 0\ 2\ 0 ; 0-2\ 0 \ (4,04 \text{ nm}^{-1})$$

$$1\ 1\ 0 ; -1\ 1\ 0 ; 1\ -1\ 0 ; -1\ -1\ 0 \ (2,83 \text{ nm}^{-1})$$

$$210 ; -2\ 1\ 0 ; 2-1\ 0 ; -2\ -1\ 0 \ (4,37 \text{ nm}^{-1})$$

$$310 ; -3\ 1\ 0 ; 3-1\ 0 ; -3\ -1\ 0 \ (6,13 \text{ nm}^{-1})$$

$$320 ; -3\ 2\ 0 ; 3-2\ 0 ; -3\ -2\ 0 \ (7,12 \text{ nm}^{-1})$$

3 - : strate 1

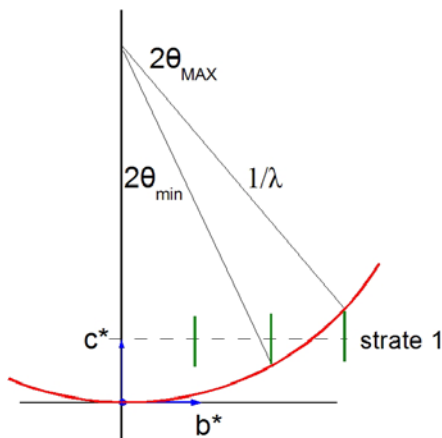


Figure T5-02C : Limites de la strate 1

La strate 1 est distante de $1/c$ de la strate 0 , les tiges aux positions $h\ k\ 1$ s'étendent de de : $\frac{1}{c} - \frac{1}{e}$ à $\frac{1}{c} + \frac{1}{e}$.

Les vecteurs réciproques $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \vec{c}^*$ sont sur la sphère d'Ewald lorsque leur module est compris entre :

$$\sqrt{\frac{2}{\lambda} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{e}\right)} \leq \|\vec{r}_{hk1}^*\| \leq \sqrt{\frac{2}{\lambda} \left(\frac{1}{c} + \frac{1}{e}\right)} \qquad \text{soit} \qquad 13,3 \text{ nm}^{-1} \leq \|\vec{r}_{hk1}^*\| \leq 28,4 \text{ nm}^{-1}$$

exemple : 7 5 1 (17,08 nm⁻¹)

T5_03 : Structure hexagonale compacte

1 - : Projection sur le plan (a,b)

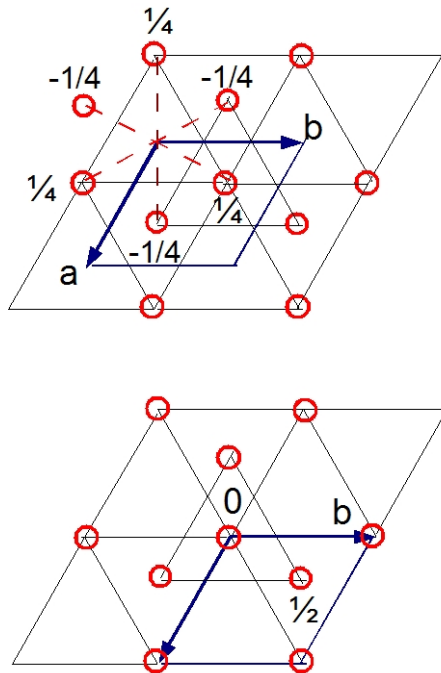


Figure T5_03A : projection sur le plan (a,b)

En haut : l'origine est prise sur un centre de symétrie.

En bas : l'origine est prise sur un atome.

2 - : Facteur de structure : l'origine est sur un centre de symétrie, à mi-distance entre 2 atomes des couches A et B :

o couche A : $(1/3, 2/3, 1/4)$

o couche B : $(2/3, 1/3, 3/4) - (1, 1, 1) = (-1/3, -2/3, -1/4)$

Le motif est composé de 2 atomes identiques, d'amplitude de diffusion égale à a

Le facteur de structure est réel : $F(hkl) = 2a \cos 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{4} \right)$ $F(000) = 2a$

$$h+2k = 3n \quad F(hkl) = 2a \cos\left(\pi \frac{l}{2}\right)$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = 4a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 0$$

$$h+2k = 3n+1 \quad F(hkl) = 2a \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \pi \frac{l}{2}\right)$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 3a^2$$

$$h+2k = 3n+2 \quad F(hkl) = 2a \cos\left(\frac{4\pi}{3} + \pi \frac{l}{2}\right)$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 3a^2$$

3 - : Facteur de structure : l'origine est sur un atome (de la couche A ou B)
Le facteur de structure est **imaginaire**

On prend, par exemple, l'origine sur l'atome situé en $(1/3, 2/3, 1/4)$, l'autre atome du motif se trouve en :

$$(2/3, 1/3, 3/4) - (1/3, 2/3, 1/4) = (1/3, -1/3, 1/2) = (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$F(hkl) = a \left\{ 1 + \exp 2i\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right\} = a \left\{ 1 + (-1)^l \exp 2i\pi \left(\frac{h+2k}{3} \right) \right\}$$

$$h+2k=3n \quad F(hkl) = a \{1 + (-1)^l\}$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = 4a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 0$$

$$h+2k=3n+1 \quad F(hkl) = a \left\{ 1 + (-1)^l \left(\cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} \right) \right\}$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 3a^2$$

$$h+2k=3n+2 \quad F(hkl) = a \left\{ 1 + (-1)^l \left(\cos \frac{4\pi}{3} + i \sin \frac{4\pi}{3} \right) \right\}$$

$$* l = 2n \quad |F(hkl)|^2 = a^2$$

$$* l = 2n+1 \quad |F(hkl)|^2 = 3a^2$$

Remarque : la structure étant centro-symétrique, la première description est la mieux adaptée : un atome situé dans une couche A n'est pas privilégié par rapport à un atome de la couche B, et vice versa.

4 - : Liste des 10 premières réflexions du Magnésium (hexagonal compact presque parfait)

a = 0,3209 nm, **b** = 0,5210 nm Groupe d'espace N°194 : P6₃/m mc

hkl	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 0 2	1 1 0	1 0 3	0 2 0	1 1 2	0 2 1	0 0 4
$ F(hkl) ^2$	a^2	$4a^2$	$3a^2$	a^2	$4a^2$	$3a^2$	a^2	$4a^2$	$3a^2$	$4a^2$
$d_{hkl} (nm)$	0,2779	0,2605	0,2452	0,1900	0,1604	0,1473	0,1389	0,1366	0,1343	0,1302

Remarque : Le diagramme d'un hexagonal compact ou quasi ment compact se reconnaît par le triplet des réflexions (1 0 0, 0 0 2, 1 0 1) qui peuvent être dans un ordre différent, suivi par une réflexion isolée (1 0 2)

EXERCICE T5_04 : EXTINCTIONS SYSTEMATIQUES apparaissant lorsque le système TRIGONAL est rapporté à une MAILLE HEXAGONALE

La maille hexagonale contient 3 motifs : l'un est placé à l'origine de la maille, les 2 autres sont décalés de $2/3, 1/3, 1/3$; et de $1/3, 2/3, 2/3$.

On prend l'origine des phases à l'origine, et on écrit le facteur de structure en introduisant les déphasages correspondant aux décalages :

$$F(hkl) = F(\text{motif}) \left(1 + \exp 2i\pi \frac{2h+k+l}{3} + \exp 2i\pi \frac{h+2k+2l}{3} \right)$$

$F(\text{motif})$ représente le facteur de structure du motif .

$h+2k+2l = 3(h+k+l) - (2h+k+l)$; sachant que les hkl sont des entiers, il vient :

$$F(hkl) = F(\text{motif}) \left(1 + 2 \cos 2\pi \frac{2h+k+l}{3} \right)$$

On vérifie que : $F(000) = 3F(\text{motif})$

- (1) $2h+k+l = 3n \quad F(hkl) = 3F(\text{motif})$
- (2) $2h+k+l = 3n+1 \quad F(hkl) = 0$
- (3) $2h+k+l = 3n+2 \quad F(hkl) = 0$

La condition d'**existence** des réflexions est donnée par la relation (1) :

$$2h+k+l = 3n \quad \text{ou} \quad -h+k+l = 3p \quad n, p \in \mathbb{Z}$$

Exemple : 0 0 3, 2 1 1, 1 1 0, 1 4 0, 0 0 6, etc ...

EXERCICE T5_05 : Phosphure de Niobium NbP

1 - : Nombre de groupements Nb P : 4

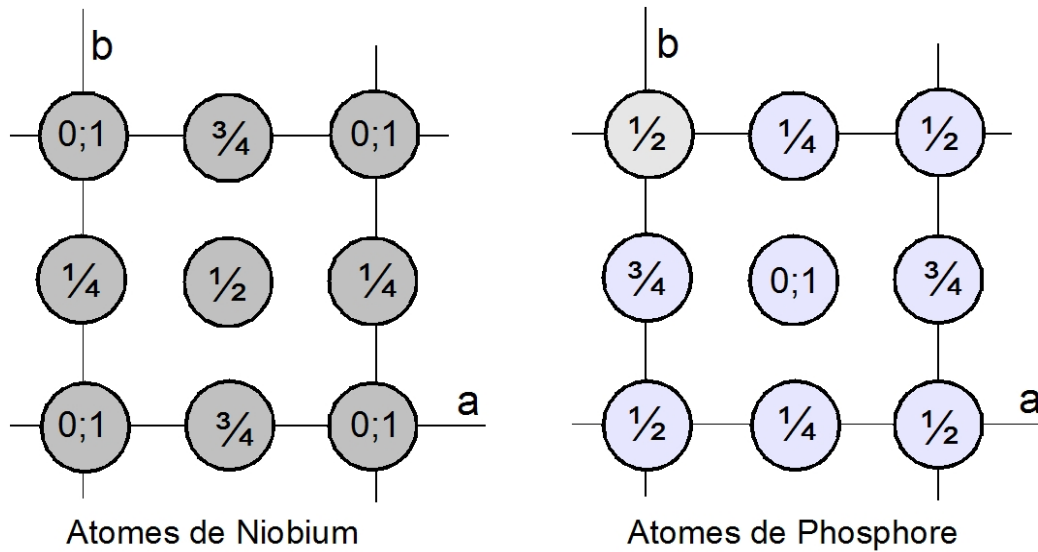


Figure T5_0A : Pour des raisons de clarté, on a séparé la projection cotée des atomes de Nb et de P sur le plan (a,b)

2 - : Facteur de structure

Distinguer les deux termes du facteur de structure : celui du réseau de Bravais et celui du motif .

$$F(hkl) = \{ \text{Réseau de Bravais} \} \{ F(\text{motif}) \}$$

$$h + k + l = 2n: \quad \{ \text{Réseau de Bravais} \} = 2$$

$$h + k + l = 2n + 1: \quad \{ \text{Réseau de Bravais} \} = 0$$

L'origine des phases est prise à l'origine de la maille où se trouve un atome de Nb :

$$h + k + l = 2n: \quad F(hkl) = 2 \{ F(\text{motif}) \}$$

Remarquer que les 2 positions de (4a) et de (4b), se déduisent l'une de l'autre par la translation de vecteur $(0, 1/2, 1/4)$

$$F(hkl) = 2 \left\{ a_{Nb} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4} \right) + a_P (-1)^l \left(1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4} \right) \right\}$$

I pair : alors $2k+l$ est **pair** :

$$F(hkl) = 2(a_{Nb} + a_P) \left(1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4} \right)$$

$$F(hkl) = 2(a_{Nb} + a_P) \left(1 + \cos 2\pi \frac{2k+l}{4} + i \sin 2\pi \frac{2k+l}{4} \right) = A + iB$$

$$F(000) = 4(a_{Nb} + a_P)$$

$$2k + l = 4n \quad F(hkl) = 2(a_{Nb} + a_p)(2) = 4(a_{Nb} + a_p)$$

$$2k + l = 4n + 2 \quad F(hkl) = 2(a_{Nb} + a_p)(0) = 0$$

l impair : alors $2k+l$ est **impair** :

$$F(hkl) = 2(a_{Nb} - a_p)\left(1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4}\right)$$

$$F(hkl) = 2(a_{Nb} - a_p)\left(1 + \cos 2\pi \frac{2k+l}{4} + i \sin 2\pi \frac{2k+l}{4}\right)$$

$$F(000) = 2(a_{Nb} - a_p)$$

$$2k + l = 4n + 1 \quad F(hkl) = 2(a_{Nb} - a_p)(1 + i) \quad |F(hkl)| = 2|a_{Nb} - a_p|\sqrt{2}$$

$$2k + l = 4n + 3 \quad F(hkl) = 2(a_{Nb} - a_p)(1 - i) \quad |F(hkl)| = 2|a_{Nb} - a_p|\sqrt{2}$$

Conclusion : les réflexions existent si $h+k+l = 2n$ et si $l = 2n+1$ ou $4n$

3 - : Comparaison avec les valeurs listées par **POUDRIX**. (phase **ordonnée**) :

- o Entrer le système cristallin et les paramètres de maille
- o Entrer le groupe d'espace **$I4_122$**
- o Entrer les coordonnées de l'unité asymétrique

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
	Etat ordonné		$I4_122$	
	x	y	z	p
Nb	0	0	0	1
P	0	0	0.5	1

Un taux d'occupation (population) **p** de 1 signifie que l'atome considéré est l'unique occupant du site cristallographique.

$h+k+l=2n$ et l pair : $a_{Nb} = 0,711 \text{ Fermi}$ $a_p = 0,513 \text{ Fermi}$

o $2k+l = 4n$: $004 ; 112 ; 020 ; 116 ; \dots$ **$A = 4(a_{Nb} + a_p) = 4,896 \text{ Fermi}$** **$B = 0$**

o $2k+l = 4n + 2$: $114 ; 022 ; 026 ; \dots$ **$A = B = 0$**

$h+k+l=2n$ et l impair :

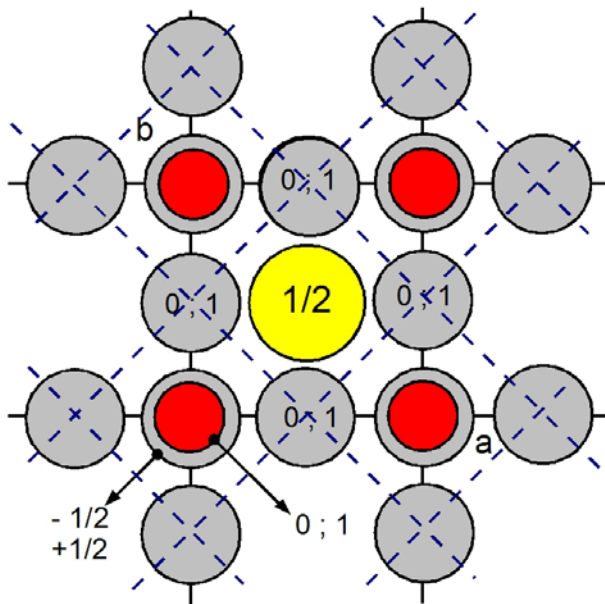
o $2k+l = 4n+1$ $013 ; 121 ; 125 ;$ **$A = 2(a_{Nb} - a_p) = 0,396 \text{ Fermi}$** **$B = A$**

o $2k+l = 4n+3$ $011 ; 015 ; 123 ;$ **$A = 2(a_{Nb} - a_p) = 0,396 \text{ Fermi}$** **$B = -A$**

Conclusion : accord entre les valeurs listées et la discussion générale

EXERCICE T5_06 : Structure perovskite Exemple Ca Ti O₃

1 - : Projection cotée sur le plan (a,b)

FigureT5_06A : Structure perovskite A B O₃ exemple Ca Ti O₃ :

A²⁺ : en jaune
B⁴⁺ : en rouge
O²⁻ : oxygène en gris - bleu

Les atomes de Titane Ti (**B**⁴⁺) occupent les sommets de la maille ; chaque Ti est entouré de 6 atomes d'oxygènes, formant un octaèdre régulier si la maille est cubique .
 Chaque Ca (**A**²⁺) est entouré par 12 atomes d'oxygène.

On peut voir la structure comme étant un réseau d'octaèdres BO₆ orientés parallèlement et partageant leurs sommets, les ions A²⁺ se trouvant dans les cavités situées entre les octaèdres.

Le paramètre de maille a est déterminé par le rayon r_O et r_B des oxygènes et des ions **B**⁴⁺ (Ti), ceux –ci étant alignés suivant les axes de la maille : en supposant qu'ils sont au contact :

$$a = 2 (r_O + r_B)$$

Ceci fixe les dimensions de la cavité centrale et par suite la taille du cation A²⁺ en supposant aussi qu'il est au contact avec ses 12 voisins .

2 - : Facteur de structure : exemple CaTiO₃La maille est primitive avec un groupement CaTiO₃ par maille :

$$F(hkl) = a_{Ti} + a_{Ca} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} + a_o \left(\exp 2i\pi \frac{h}{2} + \exp 2i\pi \frac{k}{2} + \exp 2i\pi \frac{l}{2} \right)$$

$$F(000) = a_{Ti} + a_{Ca} + 3a_o$$

Sachant que $\exp i\pi n = (-1)^n$ $n \in \mathbb{Z}$, il vient :

$$F(hkl) = a_{Ti} + a_{Ca} (-1)^{h+k+l} + a_o \{ (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l \}$$

$$h + k + l = 2n$$

$$F(hkl) = a_{Ti} + a_{Ca} + a_o \{(-1)^h + (-1)^k + (-1)^l\}$$

o h, k, l : 1 pair, 2 impairs $F(hkl) = a_{Ti} + a_{Ca} - a_o$

o h, k, l : 3 pairs $F(hkl) = a_{Ti} + a_{Ca} + 3a_o$

$$h + k + l = 2n + 1$$

$$F(hkl) = a_{Ti} - a_{Ca} + a_o \{(-1)^h + (-1)^k + (-1)^l\}$$

o h, k, l : 2 pairs, 1 impairs $F(hkl) = a_{Ti} - a_{Ca} + a_o$

o h, k, l : 3 impairs $F(hkl) = a_{Ti} - a_{Ca} - 3a_o$

3 - : Simulation des diagrammes de diffraction avec **POUDRIX** :

On entre les positions des atomes de l'unité asymétrique , à savoir les positions spéciales du groupe **Pm3m** :

$$\text{Ca}^{2+} : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} , \quad \text{Ti}^{4+} : 0,0,0 \quad \text{O}^{2-} : \frac{1}{2}, 0, 0$$

Remarque :

Les axes ternaires génèrent les 2 autres positions de O^{2-} à savoir : $0, \frac{1}{2}, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$

Paramètre de maille : $a = 0,389 \text{ nm}$

Simulation :

o Contrôle des valeurs du facteur de structure (Rayons X)

Noter que les ions Ca^{2+} et Ti^{4+} ont le même nombre d'électrons : 18 (Argon)

Réflexions les plus intenses $0\ 0\ 2$; $2\ 0\ 2$; $2\ 2\ 2$; $0\ 0\ 4$ etc

o Contrôle des valeurs du facteur de structure (neutrons)

$$b_{Ti} = -0,337 \text{ Fermi} \quad b_{Ca} = 0,490 \text{ Fermi} \quad b_o = 0,580 \text{ Fermi}$$

Noter que le titane possède un amplitude de diffusion **négative**

Réflexions les plus intenses $1\ 1\ 1$; $1\ 1\ 3$; $3\ 3\ 3$; $1\ 3\ 5$ etc

EXERCICE T5_07 : Composés ioniques de formule RX et RX₂

A - 1 : Composés RX de type Cs Cl et Cs I : $R = \text{Cs}^+$ X = Cl⁻ ou I⁻ Représentation des plans atomiques (1 0 0)

On voit , Fig. T5_07A que CsI est accidentellement "cubique corps centré", et que Cs Cl est cubique simple .

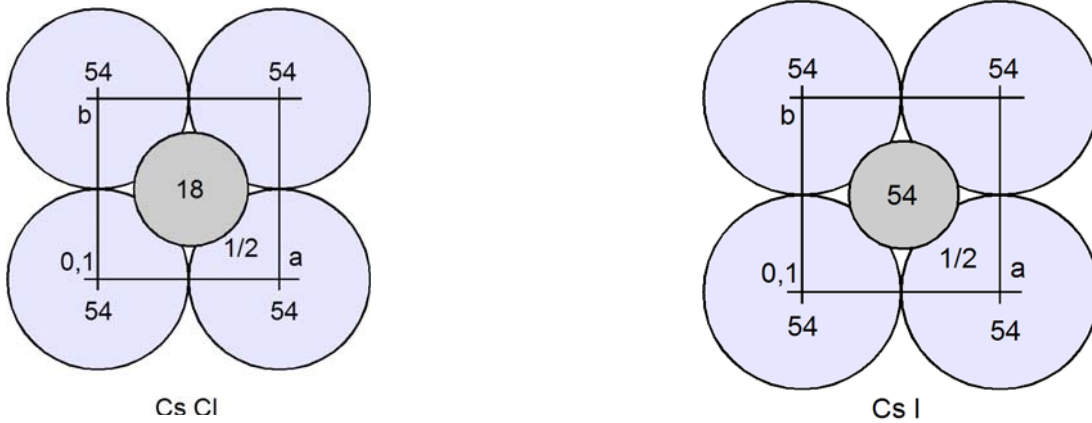


Figure T5_07A : Projection cotée sur le plan(a,b) avec le nombre de charge des anions X(-) , en gris clair , et des cations R(+) en gris plus foncé

A - 2 - : Facteur de structure :

L'origine des phases est prise en 0 0 0 où se trouve l'atome R

$$F(hkl) = f_R + f_X \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2}$$

$$F(000) = f_R + f_X$$

$$A(hkl) = f_R + f_X \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2} \quad B(hkl) = f_X \sin 2\pi \frac{h+k+l}{2}$$

$$\|F(hkl)\|^2 = f_R^2 + f_X^2 + 2f_R f_X \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2}$$

$$(1) \quad h+k+l = 2n \quad n \in \mathbb{Z} \quad \|F(hkl)\| = f_R + f_X$$

$$(2) \quad h+k+l = 2n+1 \quad \|F(hkl)\| = f_R - f_X$$

A - 3 : Réseau réciproque :

Les indices des réflexions :

100 ; 110 ; 111 ; 200 ; 210 ; 211 ; 2 2 0 ; (3 0 0 ; 221) ; 310 ; 3 1 1 ; 2 2 2 ; 3 2 0 ; 3 2 1 ; 4 0 0 ; etc ...

satisfont aux conditions (1) et (2), les indices surlignés en jaune correspondent aux réflexions faibles, voir nulles dans le cas particulier de Cs I .

B - : Composés RX de type NaCl et KCl : $R = \text{Na}^+$ ou K^+ $X = \text{Cl}^-$

Les anions forment une structure cubique compacte dans laquelle les cations occupent un site octaédrique, ou inversement, **Ex. T3_06**

B- 1 : Représentation des plans atomiques (1 0 0)

On voit, **Fig. T5_07B**, que le réseau de Bravais de NaCl est "cubique à faces centrées", avec l'anion Cl^- en 0 0 0 ; F.C. et le cation Na^+ en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; F.C.

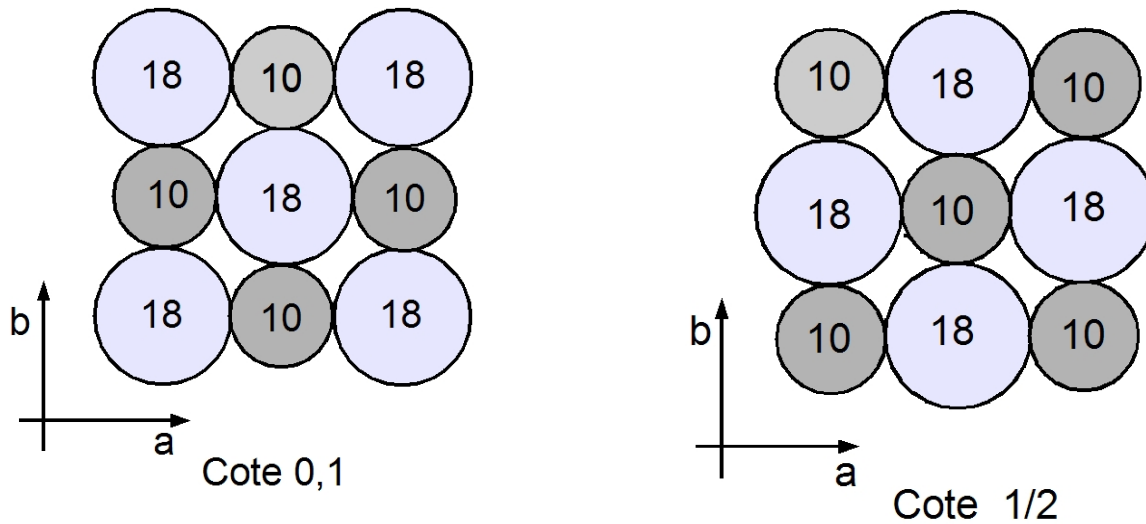


Figure T5_07B : NaCl : plans atomiques parallèles aux plans réticulaires (1 0 0)

Les ions en gris clair sont les Cl^- , en gris foncé : les Na^+ , **Fig. T5_07B**, les K^+ , **Fig. T5_07C** avec le nombre d'électrons que "voient" les rayons X.

On peut voir, **Fig. T5_07C**, que KCl est accidentellement "cubique simple", de paramètre moitié.

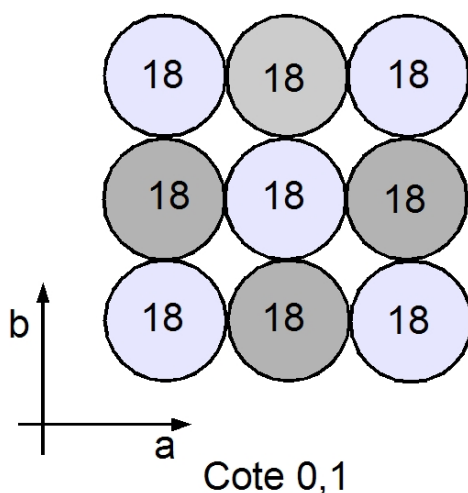


Figure T5_07C : KCl : plans atomiques parallèles aux plans réticulaires (1 0 0)

Remarque : le diamètre des cercles est en gros proportionnel au nombre de charges des ions.

B - 2 : Facteur de structure :

Rappels, **chap11-4** : la notation : $\{ R : 0 0 0 ; X : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \}$; FC signifie que les positions du motif $\{ R ; X \}$ sont répétées 4 fois par les translations de la maille multiple à faces centrées .

Distinguer les deux termes du facteur de structure : celui du réseau de Bravais et celui du motif .

$$F(hkl) = \{ \text{Réseau de Bravais} \} \{ F(\text{motif}) \}$$

L'origine des phases est prise à l'origine de la maille où se trouve l'atome R :

$$F(hkl) = \{ \text{Réseau de Bravais} \} \left\{ f_R + f_X \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right\}$$

$$h, k, l \text{ de même parité} : \{ \text{Réseau de Bravais} \} = 4$$

$$h, k, l \text{ de parité différente} : \{ \text{Réseau de Bravais} \} = 0$$

$$h, k, l \text{ de même parité} : F(hkl) = 4 \left\{ f_R + f_X \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right\} \quad F(000) = 4 \{ f_R + f_X \}$$

$$h+k+l = 2n \quad F(hkl) = 4 \{ f_R + f_X \}$$

$$h+k+l = 2n+1 \quad F(hkl) = 4 \{ f_R - f_X \}$$

B - 3 : Liste des réflexions :

1 1 1 ; 2 0 0 ; 2 2 0 ; **3 1 1** ; 2 2 2 ; 4 0 0 ; **3 3 1** ; 4 2 0 ; 4 2 2

Les indices surlignés correspondent à des raies éteintes (faibles), elles sont (quasiment) nulles dans le cas de KCl .

On remarque que les indices restant sont tous multiples de 2, on peut choisir une maille cubique simple de paramètre moitié.

C - : Composés RX₂ de type CaF₂

Les cations forment une structure cubique compacte dans laquelle les anions occupent les 8 sites tétraédriques, **Ex.T3_06**

C - 1 : Projection cotée sur le plan (1 0 0) passant par l'origine

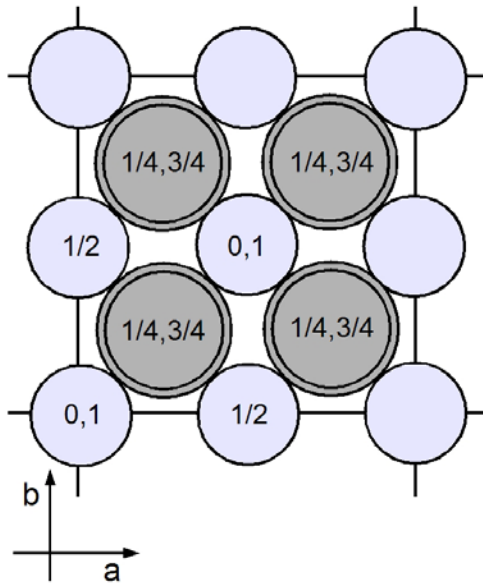


Figure T5_07D : Position des atomes dans la maille de la fluorine CaF_2 projetée sur le plan (a,b)
 Les petits cercles gris clair représentent les Ca^{2+} , les grands cercles gris foncé les F^- .

C - 2 : Facteur de structure

La maille contient 4 R^{++} et 8 X^- , l'origine de la maille est prise sur le centre de symétrie, là où se trouve l'ion R.

h,k,l de parité différente : $F(hkl) = 0$

h,k,l de même parité : $F(hkl) = 4 \left\{ f_R + 2f_X \cos 2\pi \frac{h+k+l}{4} \right\}$ $F(000) = 4 \{ f_R + 2f_X \}$

$h+k+l = 4n$ $F(hkl) = 4 \{ f_R + 2f_X \}$ 2 2 0 ; 4 0 0 ; 4 2 2 ...

$h+k+l = 4n+1$ $F(hkl) = 4 \{ f_R \}$ 3 1 1 ...

$h+k+l = 4n+2$ $F(hkl) = 4 \{ f_R - 2f_X \}$ 2 0 0 ; 2 2 2 ; 4 2 0 ...

$h+k+l = 4n+3$ $F(hkl) = 4 \{ f_R \}$ 1 1 1 ; 3 3 1 ...

C - 3 : Simulation du diagramme de diffraction : programme POUDRIX

Liste des réflexions : (h k l de même parité)

Les réflexions $h = 2n, k = 2n, l = 2n$ sont des raies mixtes, les réflexions $h+k+l = 2n+1$ sont des raies purement "R"

Les réflexions $h = 2n, k = 2n, l = 2n$ avec n impair ($4n+2$) sont des réflexions où R et X répondent en opposition de phase.

La simulation montre qu'elles sont donc faibles et difficiles à observer dans le cas d'un composé comme CaF_2 ($\text{Ca}^{2+} : 18$; $\text{F}^- : 10$), contrairement au cas de UO_2 ($\text{U}^{2+} : 90$; $\text{O}^- : 9$).

EXERCICE T5_08 : Structure diamant

1 - : Projection coté sur le plan (a ,b) de la maille :

L'origine est prise sur un centre de symétrie. 8 atomes par maille

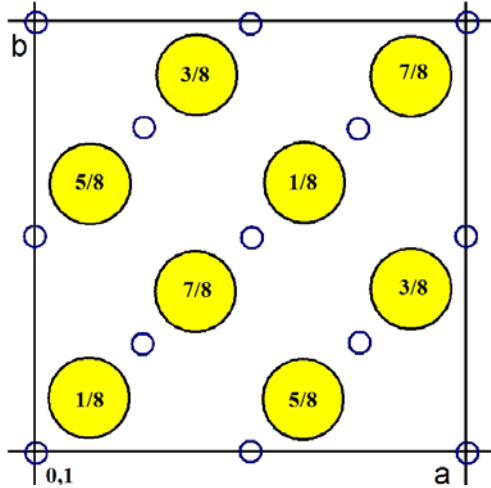


Figure T5-08A : Projection cotée de la structure **diamant** sur le plan (a,b) de la maille . Les centres de symétrie représentés sont situés dans le plan (a,b)

2 - : Réflexions interdites du Groupe d'espace Fd3m :

Les translations demi-entières de la maille multiple **F** introduisent les conditions d'existence :

$$\mathbf{h \ k \ l \ de \ même \ parité \ ou \ h + k = 2n ; \ h + l = 2n ; \ k + l = 2n}$$

les miroirs à glissement d de normale a,b,c , **Fig. T5_08B** , introduisent des restrictions supplémentaires , qui sont :

$$\text{normale a : } F(0kl) \neq 0 \quad \text{si } k + l = 4n$$

$$\text{normale b : } F(h0l) \neq 0 \quad \text{si } h + l = 4n$$

$$\text{normale c : } F(hk0) \neq 0 \quad \text{si } h + k = 4n$$

Vérification : (miroir de normale a) $\{0,1/4,1/4|m_x\}$:

On calcule le facteur de structure pour un maille contenant N atomes de facteur atomique f_j . En regroupant les atomes par paires, F (hkl) s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j^{N/2} f_j \left\{ \exp 2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2i\pi (-hx_j + k(y_j + 1/4) + l(z_j + 1/4)) \right\}$$

Soit encore :

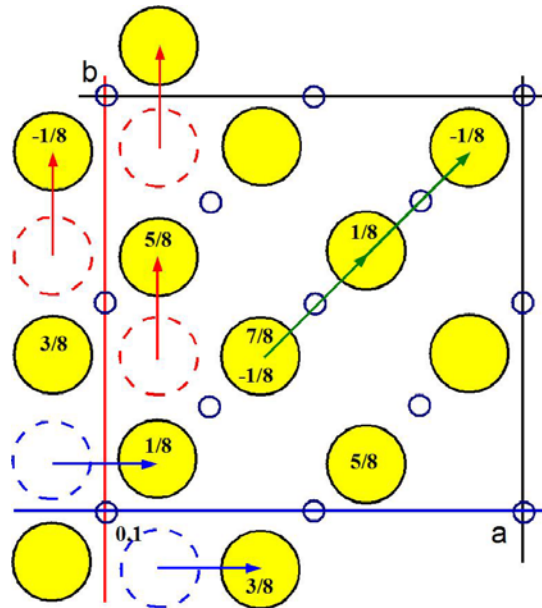


Figure T5-08B : miroirs à glissement **d** passant par l'origine de la maille

En rouge : miroir de normale **a** , translation $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

En bleu : miroir de normale **b** , translation $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}$

En vert : miroir de normale **c** , translation $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

$$F(hkl) = \sum_j^{N/2} f_j \exp 2i\pi(ky_j + lz_j) \left\{ \exp 2i\pi hx_j + \exp 2i\pi - hx_j \exp 2i\pi\left(\frac{k+l}{4}\right) \right\}$$

Pour les réflexions (0 k l) , on obtient :

$$F(0kl) = \sum_j^{N/2} f_j \exp 2i\pi(ky_j + lz_j) \left\{ 1 + \exp 2i\pi\left(\frac{k+l}{4}\right) \right\}$$

Soit finalement : $F(0kl) \neq 0$ pour $k+l = 4n$

Remarque : $k+l \neq 4n+1$; $k+l \neq 4n+3$ parce que k et l sont de même parité

3 - : Unité asymétrique / motif : Fig.T5_08B

Origine de la maille : intersection des miroirs : centre de symétrie

Unité asymétrique : $1/8 \ 1/8 \ 1/8$

Motif : 2 atomes occupant les positions spéciales $-1/8 \ -1/8 \ -1/8$; $1/8 \ 1/8 \ 1/8$

Ce motif est généré par les opérations de symétrie du groupe :

- Centre de symétrie situé en 0 0 0 (évident)
- Élément générateur du groupe : par exemple miroir d de normale b :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/8 \\ 1/8 \\ 1/8 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/8 \\ -1/8 \\ 3/8 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Et ensuite, translation de réseau $-1/2, 0, -1/2$ soit : $-1/8, -1/8, -1/8$

4 - : Facteur de structure :

○ h, k, l sont de parité différente $F(hkl) = 0$

○ h, k, l sont de **même** parité :

$$F(000) = 4 \times (2f) = 8f$$

Remarque : origine de la maille décalée de $1/8, 1/8, 1/8$: $F(hkl)$ est complexe :

$$F(hkl) = 4f \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} \right)$$

origine de la maille prise sur un centre de symétrie, choix plus judicieux : $F(hkl)$ est réel :

$$F(hkl) = 8f \cos 2\pi \frac{h+k+l}{8}$$

$$h+k+l = 4n \quad \frac{2\pi(h+k+l)}{8} = \pi n \quad |F(hkl)| = 8f$$

$$h+k+l = 4n+1 \quad \frac{2\pi(h+k+l)}{8} = \pi n + \frac{\pi}{4} \quad |F(hkl)| = 4f\sqrt{2}$$

$$h+k+l = 4n+2 \quad \frac{2\pi(h+k+l)}{8} = \pi n + \frac{\pi}{2} \quad |F(hkl)| = 0$$

$$h+k+l = 4n+3 \quad \frac{2\pi(h+k+l)}{8} = \pi n + \frac{3\pi}{4} \quad |F(hkl)| = 4f\sqrt{2}$$

$$h+k+l = 4n+4 = 4(n+1)$$

Conclusion : les réflexions existent si :

○ Restrictions dues au groupe **Fd3m** :

pour toutes les réflexions : **h,k,l de même parité**

pour les **0 k l** : **k+l=4n (et permutation circulaire)**

○ Restrictions dues aux positions spéciales occupées par le motif :

pour toutes les réflexions : **h + k + l = 2n+1 ou 4n**

Remarque : vérifier que $4p + 1$ et $4p + 3$ est équivalent à $2n+1$, $n, p \in \mathbb{Z}$

5 - : Programme **POUDRIX** : Groupe d'espace **Fd3m** :

Le programme génère des indices h k l en tenant compte des interdictions liées au groupe,

ainsi sont exclus les réflexions 002, 024, 006, 046, 028 etc ... de la liste des réflexions ayant des indices de même parité .

L'unité asymétrique du motif est composée d'un seul atome de silicium en $1/8, 1/8, 1/8$, le motif est composé de deux atomes ($1/8, 1/8, 1/8$; $7/8, 7/8, 7/8$)

Lorsque le facteur de structure est indiqué égal à zéro dans la liste des réflexions possibles , cela veut dire que les deux atomes du motif sont en opposition de phase pour la réflexion considérée. Ces extinctions supplémentaires , dues au motif, se produisent pour les familles : 222 ; 244 ; 226 ; 446 ; 626

Remarque : la structure diamant présente une anomalie : on observe expérimentalement que l'intensité de la réflexion 222 n'est pas nulle comme on pourrait s'y attendre d'après le facteur de structure .

La présence de cette réflexion provient d'un écart à la sphéricité de la distribution électronique. Les électrons sont en effet concentrés, en quantité appréciable, entre atomes proches voisins pour satisfaire les liaisons tétraédriques .

Valeurs du facteur de structure obtenues avec la simulation : $b = 0,415$ Fermi

- $h+k+l = 4n$ ($8b$) : 3,320 Fermi
- $h+k+l = 4n + 1, 4n+3$ ($4b \sqrt{2}$) : 2,348 Fermi
- $h+k+l = 4n+2$: 0,00 Fermi

EXERCICE T5_09 : Oxyde de Cuivre $Cu_2 O$

1 - : Représentation en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille.

Réseau de Bravais : Primitif

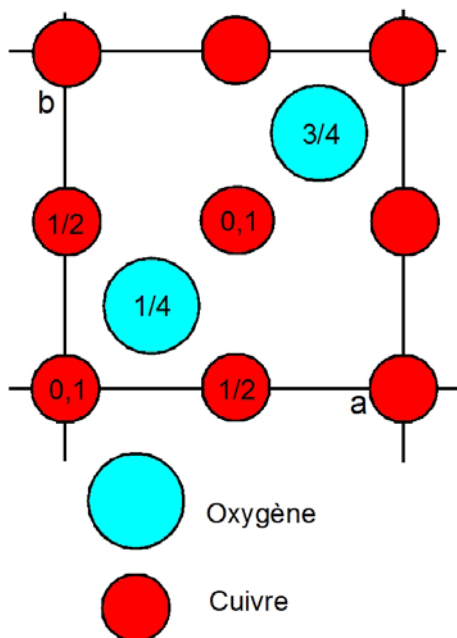


Figure T5_09D : Projection cotée sur le plan (a,b) de la maille.

Chaque atome d' Oxygène est au centre d'un tétraèdre de Cuivre
 Chaque atome de Cuivre a seulement 2 proches voisins Oxygène

1 - : Calcul et discussion du facteur de structure : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

Changement d'origine : origine en $1/4, 1/4, 1/4$ sur un atome d'Oxygène :

$$\begin{aligned} \text{Cu } (4b) : & 0, 0, 0; \quad 0, 1/2, 1/2; \quad 1/2, 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2, 0; \\ \text{O } (2a) : & -1/4, -1/4, -1/4; \quad 1/4, 1/4, 1/4 \end{aligned}$$

$$F(hkl) = a_{\text{Cu}} \{1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}\} + 2a_{\text{O}} \cos 2\pi \frac{h+k+l}{4} = A(hkl)$$

$$F(000) = 4a_{\text{Cu}} + 2a_{\text{O}}$$

---- h,k,l de même parité : $h + k = 2n \quad h + l = 2m \quad k + l = 2p$

$$F(hkl) = 4a_{\text{Cu}} + 2a_{\text{O}} \cos 2\pi \frac{h+k+l}{4} = A(hkl)$$

$$h+k+l = 4n \quad F(hkl) = 4a_{\text{Cu}} + 2a_{\text{O}}$$

$$h+k+l = 4n+1 \quad F(hkl) = 4a_{\text{Cu}}$$

$$h+k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = 4a_{\text{Cu}} - 2a_{\text{O}}$$

$$h+k+l = 4n+3 \quad F(hkl) = 4a_{\text{Cu}}$$

---- h,k,l de parité différente : $h + k = 2n \quad h + l = 2m + 1 \quad k + l = 2p + 1$

$$F(hkl) = 2a_{\text{O}} \cos 2\pi \frac{h+k+l}{4} = A(hkl)$$

$$h+k+l = 4n \quad F(hkl) = 2a_{\text{O}}$$

$$h+k+l = 4n+1 \quad F(hkl) = 0$$

$$h+k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = -2a_{\text{O}}$$

$$h+k+l = 4n+3 \quad F(hkl) = 0$$

3 - : réflexions purement " **cuivre** " allumées si :

$$h, k, l \text{ de même parité et } h+k+l = 4n+1 \text{ ou } 4n+3$$

réflexions purement " **oxygène** " allumées si :

$$h, k, l \text{ de parité différente et } h+k+l = 4n \text{ ou } 4n+2$$

réflexions " **mixtes** " allumées si :

$$h, k, l \text{ de même parité et } h+k+l = 4n \text{ ou } 4n+2$$

EXERCICE T5_10 : Calcul et discussion d'un facteur de structure : un exemple fictif

Maille quadratique primitive contenant 4 atomes **identiques** ayant une amplitude de diffusion notée a et situés en :

$$0 \ 1/2 \ z; \ 1/2 \ 0 \ z; \ 0 \ 1/2 \ \bar{z}; \ 1/2 \ 0 \ \bar{z}$$

1 - : Calcul et discussion du facteur de structure : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

$$F(hkl) = a \left\{ (-1)^h [\exp(2i\pi lz) + \exp(-2i\pi lz)] + (-1)^k [\exp(2i\pi lz) + \exp(-2i\pi lz)] \right\}$$

$$F(hkl) = 2a \cos 2\pi lz \{ (-1)^h + (-1)^k \}$$

$$F(000) = 4a$$

o h et k de **même parité** : $h + k = 2n \quad n \in \mathbb{Z}$

$$F(hkl) = 4a(-1)^h \cos 2\pi lz$$

$$A(hkl) = 4a(-1)^h \cos 2\pi lz \quad B(hkl) = 0$$

o h et k de **parité différente** : $h + k = 2n + 1 \quad n \in \mathbb{Z}$

$$F(hkl) = 0$$

$$A(hkl) = 0 \quad B(hkl) = 0$$

2 – Détermination de z

Les réflexions avec $h + k = 2n$ et l impair sont toutes nulles : alors $|F(hkl)| = 0$

Pour $l = 1 \quad 2a |\cos 2\pi z| = 0$ soit $z = 1/4$ ou $z = 3/4$

On peut vérifier, **Fig. T5-13**, que ces deux solutions sont équivalentes

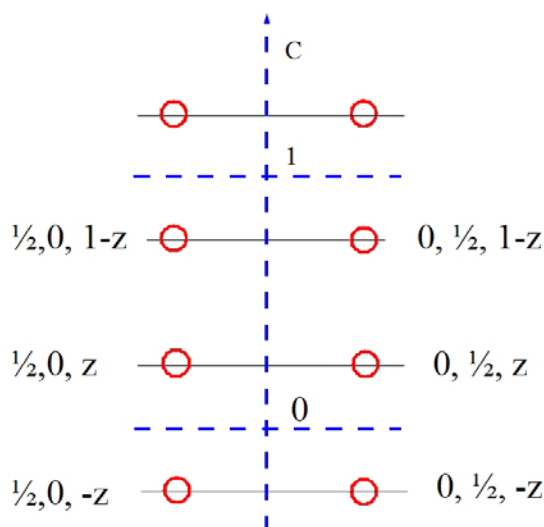


Figure T5_13 : Plans atomiques parallèles aux plans $(00l)$. Représentation avec $z = 1/4$

o réflexions avec $l = 1$: la différence de marche entre plans atomiques distants de c est égale à λ , entre plans atomiques consécutifs, distants de $c/2$ (rappel : $z = 1/4$), elle est de $\lambda/2$, les interférences sont donc **destructives**.

o réflexions avec $l = 2$: la différence de marche entre plans atomiques distants de c est égale à 2λ , entre plans atomiques consécutifs, distants $c/2$, elle est de λ : les interférences sont donc **constructives**.

3 – Simulation avec POUDRIX :

On peut choisir :

o maille quadratique de paramètres $a = b = 4,2 \text{ \AA}$ $c = 4,9 \text{ \AA}$

o groupe d'espace $P4/m$

o unité asymétrique du motif : un atome de Fer en $0 \ 1/2 \ z$

neutrons : $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$

première simulation : $z = 0,25$: enregistrer le diagramme.

seconde simulation : $z = 0,28$: enregistrer et superposer le diagramme.

Apparition de nouvelles réflexions faiblement intenses pour $l = 2n+1$.

Conclusion :

Le déplacement des atomes le long de l'axe c autour de la position idéale $z = 0.25$ se signale par l'apparition de raies "faibles" pour l impair. (on suppose que la maille ne se déforme pas)

EXERCICE T5_11 : Graphite hexagonal , rhomboédrique

A - : Graphite hexagonal

C'est la forme la plus courante du graphite ; la maille est hexagonale de paramètres :

$$a = b = 0,2456 \text{ nm} \quad c = 0,6696 \text{ nm}$$

elle contient 4 atomes **identiques** ayant une amplitude de diffusion notée a et situés sur les positions spéciales du groupe $P6_3mc$:

$$(2a) \quad 0,0,z; \quad 0,0,1/2+z$$

$$(2b) \quad 1/3,2/3,z; \quad 2/3,1/3,1/2+z$$

A - 1 : Calcul et discussion du facteur de structure : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

z est considéré comme étant égal à **zéro**

$$F(hkl) = a_c \left\{ \left(1 + (-1)^l \right) + \left(\exp 2i\pi \frac{h+2k}{3} + (-1)^l \exp 2i\pi \frac{2h+k}{3} \right) \right\}$$

$$F(000) = 4a_c$$

$$2h+k = (3h+3k) - (h+2k)$$

$$F(hkl) = a_c \left\{ (1 + (-1)^l) + \left(\exp 2i\pi \frac{h+2k}{3} + (-1)^l \exp - 2i\pi \frac{h+2k}{3} \right) \right\}$$

---- *l impair* : $A(hkl) = 0$ $B(hkl) = 2a_c \sin(2\pi \frac{h+2k}{3})$

$h + 2k = 3n$ $B(hkl) = 0$

$h + 2k = 3n + 1$ $B(hkl) = a_c \sqrt{3}$

$h + 2k = 3n + 2$ $B(hkl) = -a_c \sqrt{3}$

---- *l pair* : $B(hkl) = 0$ $A(hkl) = 2a_c \left(1 + \cos(2\pi \frac{h+2k}{3}) \right)$

$h + 2k = 3n$ $A(hkl) = 4a_c$

$h + 2k = 3n + 1$ $B(hkl) = a_c$

$h + 2k = 3n + 2$ $B(hkl) = a_c$

A - 2 : Réflexions 00l

$$F(00l) = 2a_c \{1 + (-1)^l\}$$

---- *l impair* : $F(00l) = 0$

---- *l pair* : $F(00l) = 4a_c$

Interprétation optique :

---- la réflexion **001** est éteinte : la différence de marche entre 2 plans atomiques consécutifs est de $\lambda/2$, la différence de marche entre plans atomiques espacés de la période c étant de λ , il y a donc un plan atomique en $c/2$

---- la réflexion **002** est allumée : la différence de marche entre plans atomiques espacés de la période c est de 2λ , entre 2 plans atomiques consécutifs distants de $c/2$ elle est de λ . Les ondes diffractés par ces plans sont en phase .

A - 3 : Simulation par POUDRIX

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
P 6 ₃ m c				
	x	y	z	p
C	0	0	0	1
C	0,33	0,66	0	1

B - : Graphite rhomboédrique :

L'indexation de son diagramme de diffraction rapportée à une maille hexagonale ayant la même base $a = b$ que le graphite ordinaire et un paramètre c multiplié par 1,5 donne les résultats suivants :

$$a = b = 0,2456 \text{ nm} \quad c = 1,0044 \text{ nm}$$

0 0 3, 1 0 1, 0 1 2, 0 0 6, 1 0 4, 0 1 5, 1 1 0, 1 0 7, (1 1 3, 1 1-3), 0 0 9, 0 1 8

B - 1 : Extinction systématique : $-h + k + l = 3n$ elle révèle une maille **hexagonale triple**.

B - 2 : Calcul et discussion du facteur de structure : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

$$0,0,z + (0,0,0; 1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,1/3) \quad z=0; \quad z=1/3$$

La maille contient 6 atomes de Carbone ; le motif est composé de 2 atomes situés en $z = 0$ et $z = 1/3$, le facteur de réseau correspondant aux translations fractionnaires de la maille hexagonale **triple** sont entre les parenthèses , **Exercice T5_04** .

$$F(hkl) = a_c \{ \text{Hexa. triple} \} \left\{ 1 + \exp 2i\pi \frac{l}{3} \right\}$$

$$F(000) = a_c \{3\} \{2\} = 6a_c$$

Si $-h + k + l = 3n$ $\{ \text{Hexa. triple} \}$ est égal à 3 , à 0 autrement :

$$F(hkl) = a_c \{3\} \left\{ 1 + \exp 2i\pi \frac{l}{3} \right\} = A(hkl) + iB(hkl)$$

$$A(hkl) = a_c \{3\} \left\{ 1 + \cos 2\pi \frac{l}{3} \right\} \quad B(hkl) = a_c \{3\} \left\{ \sin 2\pi \frac{l}{3} \right\}$$

$$--- l = 3n: \quad A(hkl) = a_c \{3\} \{2\} \quad B(hkl) = 0 \quad |F(hkl)| = 6a_c$$

$$--- l = 3n + 1: \quad A(hkl) = a_c \{3\} \left\{ \frac{1}{2} \right\} \quad B(hkl) = a_c \{3\} \left\{ +\frac{\sqrt{3}}{2} \right\} \quad |F(hkl)| = 3a_c$$

$$--- l = 3n + 2: \quad A(hkl) = a_c \{3\} \left\{ \frac{1}{2} \right\} \quad B(hkl) = a_c \{3\} \left\{ -\frac{\sqrt{3}}{2} \right\} \quad |F(hkl)| = 3a_c$$

B - 3 : Empilement des 3 plans graphitiques

Les réflexions **00l** allumées sont les 0 0 3 0 0 6 0 0 9 etc :

Considérons la réflexion **003** : entre plans atomiques distants de c , la différence de marche vaut 3λ : il y a 2 plans atomiques intermédiaires à la cote $c/3$ et $2c/3$ entre lesquels la différence de marche est de λ .

- Couche 1: 0,0,0; 1/3,2/3,0
- Couche 2: 0,0,1/3; 2/3,1/3,1/3
- Couche 3: 1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,2/3

Les atomes des couches 1 et 2 sont disposés comme dans le graphite hexagonal
Un atome de la couche 3 est à l'aplomb d'un atome de la couche 1, l'autre étant à l'aplomb d'un atome de la couche 2.

EXERCICE T5_12 : Oxyde de Cuivre Cu O

Le réseau de Bravais de l'oxyde de Cuivre Cu O monoclinique " face **C centrée** ".
Les paramètres de maille :

$$a = 0,4685 \text{ nm} \quad b = 0,3423 \text{ nm} \quad c = 0,5132 \text{ nm} \quad \beta = 99,52^\circ$$

1 - : Nombre N de " **groupements CuO** " dans la maille : 4

$$V = abc \sin \beta; \quad V = 81,167 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \quad \rho = 6,51 \cdot 10^{-21} \text{ g / nm}^3$$

$$m_{\text{maille}} = \rho V \quad m_{\text{maille}} = 52,8398 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{masse d'un " groupements CuO " : } m_{\text{CuO}} = 13,206 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$m_{\text{maille}} = N m_{\text{CuO}} \quad N = 4,0 :$$

4 " **groupements CuO** " dans la maille

2 - : Facteur de structure :

$$\text{Cuivre (4c) } 1/4, 1/4, 0; \quad 3/4, 1/4, 1/2$$

$$\text{Oxygène (4e) } 0, y, 1/4; \quad 0, -y, 3/4$$

On remarque que :

$$(3/4, 1/4, 1/2) = (1/4, 1/4, 0) + (1/2, 0, 1/2)$$

$$(0, -y, 3/4) = -(0, y, 1/4)$$

$$F(hkl) = \left\{ 1 + \exp 2i\pi \frac{h+k}{2} \right\} \left\{ a_{\text{Cu}} \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2} \right) + 2a_{\text{O}} \cos 2\pi \left(ky + \frac{l}{4} \right) \right\}$$

$$F(000) = 2 \{ 2a_{\text{Cu}} + 2a_{\text{O}} \}$$

--- **h+k = 2n+1 (h et k de parité différente) : $F(hkl) = 0$**

--- **h+k = 2n (h et k de même parité) :**

$$F(hkl) = 2 \left\{ a_{\text{Cu}} \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2} \right) + 2a_{\text{O}} \cos 2\pi \left(ky + \frac{l}{4} \right) \right\}$$

3 - : Réflexions F(h 0 l)

h et k étant de même parité , l'indice h des réflexions h 0 l est toujours **pair**

$$F(h0l) = 2 \left\{ a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h}{4} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2}) + 2a_o \cos 2\pi \frac{l}{4} \right\}$$

$$h = 4n : F(h0l) = 2 \left\{ a_{Cu} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2}) + 2a_o \cos 2\pi \frac{l}{4} \right\}$$

$$---- l = 4n \quad F(h0l) = 4 \{ a_{Cu} + a_o \}$$

$$---- l = 4n + 1 \quad F(h0l) = 0$$

$$---- l = 4n + 2 \quad F(h0l) = 4 \{ a_{Cu} - a_o \}$$

$$---- l = 4n + 3 \quad F(h0l) = 0$$

$$h = 4n + 2 : F(h0l) = 2 \left\{ a_{Cu} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2}) + 2a_o \cos 2\pi \frac{l}{4} \right\}$$

$$---- l = 4n \quad F(h0l) = 4 \{ a_{Cu} - a_o \}$$

$$---- l = 4n + 1 \quad F(h0l) = 0$$

$$---- l = 4n + 2 \quad F(h0l) = 4 \{ a_{Cu} + a_o \}$$

$$---- l = 4n + 3 \quad F(h0l) = 0$$

En résumé : les réflexions h 0 l avec h pair et l impair sont toutes nulles

Ces restrictions sont dues à la présence d'un miroir de normale b et de glissement c/2 grâce auquel les positions x_j, y_j, z_j et $x_j, -y_j, z_j + 1/2$ sont équivalentes

En supposant que la maille contient N atomes :

$$F(h0l) = \sum_j^{N/2} a_j \exp 2i\pi (hx_j + lz_j) (1 + (-1)^l)$$

Les réflexions h 0 l existent si $l = 2n$ sont éteintes si $l = 2n+1$

4 - : Réflexions " purement Oxygène "

si $h+l = 2n+1$ (h et l de parité différente) dans :

$$F(hkl) = 2 \left\{ a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+l}{2}) + 2a_o \cos 2\pi (ky + \frac{l}{4}) \right\}$$

la contribution de Cuivre disparaît et alors : $F(hkl) = 4 \left\{ a_o \cos 2\pi (ky + \frac{l}{4}) \right\}$

---- **h pair , k pair , l impair** : **0 2 1 ; -2 2 1 ; 2 2 1 ; 0 2 3**

$$F(hkl) = -4a_o \sin 2\pi ky$$

---- **h impair , k impair , l pair** : **1 1 0 ; -1 1 2 ; 1 1 2 ; 3 1 2**

$$F(hkl) = -4a_o \cos 2\pi ky$$

Détermination du paramètre de position **y** :

Rappel : pour les rayons X , à $a = a_e f_0(H)$: a_e est l'amplitude de diffusion d'un électron , $f_0(H)$ le facteur de diffusion de l'atome , et H la norme du vecteur de diffusion

---- Réflexion 1 1 0 : $|F(110)| = 21$ $F(110) = +21$ ou -21 $f_0(110) = 5,93$

2 solutions $y = 0.423$ ou $y = 0.077$

---- Réflexion 1 1 2 : $|F(112)| = 15.2$ $F(112) = +15.2$ ou -15.2 $f_0(112) = 4,34$

2 solutions $y = 0.413$ ou $y = 0.086$

Compte - tenu de l'encombrement des atomes , la valeur à retenir est **y = 0.42**