

THEME 5 : Enoncés des exercices

Création : sept 2004

Dernière modification : mars avril 2005

OBJECTIFS :

Phénomènes de Diffraction

Calcul et discussion des facteurs de structure

Utilisation du programme **POUDRIX**

LISTE des EXERCICES :

T5_01 : Doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$

T5_02 : Diffraction des électrons

T5_03 : Structure hexagonale compacte

T5_04 : Description hexagonale du système trigonal

T5_05 : Structure du Phosphure de Niobium **POUDRIX**

T5_06 : Structure pérovskite **POUDRIX**

T5_07 : Facteur de structure des composés ioniques RX et RX₂ **POUDRIX**

T5_08 : Structure Diamant **POUDRIX**

T5_09 : Oxyde de cuivre Cu₂O (cuprite)

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

T5_11 : Graphite hexagonal, rhomboédrique **POUDRIX**

T5_12 : Oxyde de Cuivre Cu O (ténorite)

Rappel : l'amplitude de diffusion a est égale :

- o 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, Chap. 14.5)
- o pour les neutrons, à $a = b$: b est l'amplitude de diffusion nucléaire du noyau, indépendante du vecteur de diffusion, Chap. 16.4

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

On observe sur le diagramme de diffraction d'une poudre, pris avec un rayonnement d'anticathode que les doublets (α_1, α_2) ne sont pas résolus même aux grands angles. On considère que l'élargissement des raies de diffraction est uniquement du à l'effet de taille des cristallites.

Montrer que l'**extension minimale** des cristallites suivant la direction $[hkl]^*$ est égale à L_{hkl} , lorsque les raies $K\alpha_1, K\alpha_2$ sont résolues :

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

λ est la longueur d'onde moyenne du doublet (α_1, α_2), $\Delta\lambda/\lambda$ est son écartement relatif. θ_{hkl} est l'angle de Bragg de la réflexion hkl ,

Application :

$$\text{CuK}\alpha, \Delta\lambda/\lambda = 1/400 \quad \lambda = 0.1542 \text{ nm}$$

$$\text{CoK}\alpha, \Delta\lambda/\lambda = 1/450 \quad \lambda = 0.1791 \text{ nm}$$

EXERCICE T5_02 : Diffraction des électrons.

L'échantillon est une lame mince **mono cristalline** : son réseau cristallin est orthorhombique de paramètres a, b, c :

$$a = 0,52 \text{ nm} \quad b = 0,48 \text{ nm} \quad c = 0,66 \text{ nm}$$

Le domaine diffractant est un parallépipède rectangle dont la face parallèle aux plans cristallins (001) a une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ environ et une épaisseur e inférieure à 10 nm (100 \AA) environ suivant l'axe c , obtenue dans les parties les mieux amincies

Cette lame est orientée précisément dans une position immobile où la rangée $[001]^*$ est parallèle au faisceau incident.

Rappel, Chap 5_4 : les nœuds réciproques de la famille $(001)^*$ situés dans la **strate 0** (plan numéro 0 de la famille) portent les indices $hk0$, ceux de la **strate 1**, $hk1$, ceux de la **strate n**, hkn La rangée $[001]^*$ (directe) est leur normale commune..

1 - : Réaliser la construction d' Ewald et prévoir le cliché de diffraction .

2 - : Indiquer la valeur maximale du module du vecteur $\|\vec{r}_{hk0}^*\|$ de la strate 0 qu'il sera possible d'observer sur le cliché de diffraction, le rayonnement étant de longueur d'onde λ égale à 0,004 nm.

3 - : Même question pour la strate 1.

Référence : Duncan McKIE / Chrisitine McKIE University of Cambridge

Essentials of Crystallography Chapitre 10 Blackwell Scientific Publications

EXERCICE T5_03 : Structure hexagonale compacte :

Des éléments comme le Béryllium (Be), le Gadolinium (Gd), le Magnésium (Mg), le Zinc (Zn), le Titane (Ti) sont des exemples d' empilement à 2 couches **A,B,A,B**

cf Exercice T3_02.

Le réseau est primitif hexagonal, les atomes occupent les positions **2c** du groupe

P6₃/m mc (N° 194) :

$$1/3, 2/3, 1/4 \quad ; \quad 2/3, 1/3, 3/4$$

l'origine de la maille étant à mi-distance entre les atomes de la maille situées dans les couches A et B ;

1 - : Faire une projection cotée sur le plan (a,b) de la maille

2 - : Calculer et discuter le facteur de structure $F(hkl)$

3 - : On peut placer l'origine de la maille sur un atome, ce qui est le choix le plus habituel. Calculer et discuter le facteur de structure rapporté à cette origine.

4 - : Apprendre à utiliser le programme **POUDRIX** . Il faut entrer :

o le système cristallin et les paramètres de maille :

$$a = b = 0,3209 \text{ nm} \quad c = 0,5210 \text{ nm} \quad c / a = 1,623$$

o le groupe d'espace : **P6₃/m mc**

o les coordonnées de l' **unité asymétrique du motif**, Chapitre 3- 5

Les positions (2c) sont des positions équivalentes , c'est à dire qu'elles se déduisent les unes des autres par les opérations de symétrie du groupe. Le programme a besoin de l'unité asymétrique seulement , les positions équivalentes sont automatiquement calculées.

Dans le cas présent ce sera : $x = 0.3333 \quad y = 0.6666 \quad z = 0.25$

et une probabilité de présence p des atomes sur ces positions égale à **1** (valeur par défaut)

- o la longueur d'onde : $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$ (0,120 nm) par exemple
- o le domaine angulaire en 2θ : { 10°, 60° } par exemple
- o Rayonnement : neutrons , **Chap 16**

Pourquoi les neutrons ?

Parce que l'amplitude de diffusion est indépendante de l'angle de diffusion **Chapitre. 11 -2.1, Chapitre. 16- 4.1** . Le fichier de sortie de POUDRIX est ainsi plus lisible.

---- Lancer le calcul et sortir le fichier de sortie détaillé.

---- Liste des réflexions du Magnésium (hexagonal compact presque parfait $c/a = 1,623$)
valeur idéale : $\sqrt{8/3} = 1,633$

---- Comparer avec les valeurs calculées manuellement et les valeurs listées dans le fichier de sortie

---- Noter le **triplet** formé par les 3 premières réflexions .

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

Le système trigonal a deux représentations possibles, l'une rapportée à une base de réseau rhomboédrique, l'autre à une base de réseau hexagonale, **Chap.3.3.1** Dans ce cas, les 3 translations de coordonnées rationnelles sont :

$$0\ 0\ 0; \quad 2/3\ 1/3\ 1/3; \quad 1/3\ 2/3\ 2/3$$

Calculer le facteur de structure et retrouver les règles d'existence des nœuds h k l du réseau réciproque associé à la maille hexagonale multiple.

EXERCICE T5_05 : Phosphure de Niobium NbP

La maille du Phosphure de Niobium est quadratique corps centré de paramètres :

$$a = b = 0,333nm \quad c = 1,138nm$$

Les atomes occupent les positions spéciales du groupe d'espace $I4_122$:

$$Nb: (4a) \quad 0, 0, 0; \quad 0, 1/2, 1/4; \quad \text{B.C.}$$

$$P: (4b) \quad 0, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 3/4; \quad \text{B.C.}$$

B.C. indique les translations de la maille corps centré

Remarque : certains ont proposé le groupe $I4_1md$ et les positions spéciales :

$$0, 0, z; \quad 0, 1/2, 1/4 + z \quad \text{alors} \quad Nb: z = 0; \quad P: z = 1/2$$

1 - : Indiquer le nombre de groupements Nb P. Représenter la position des atomes de Nb et de P en projection cotée sur le plan(a,b) de la maille. Indiquer le nombre de groupements Nb P

2 - : Calculer et discuter le facteur de structure .

3 - : Programme **POUDRIX** . Il faut entrer :

- o le système cristallin et les paramètres de maille :
- o le groupe d'espace : **$I4_122$**
- o la longueur d'onde : $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$ ($0,120 \text{ nm}$) par exemple
- o le domaine angulaire en 2θ : { 10° , 60° } par exemple
- o les coordonnées de l' **unité asymétrique du motif**

Pour les atomes de Niobium et de Potassium ce sera respectivement :

0,0,0 et **0,0, 0,5** et une probabilité de présence p égale à 1

- o choix des neutrons :

---- Lancer le calcul et sortir le fichier de sortie détaillé.

---- Comparer avec les valeurs calculées manuellement et les valeurs listées dans le fichier de sortie

Remarque : ce composé existe sous une forme désordonnée dans laquelle les atomes de Niobium et de Phosphore sont distribués **au hasard** sur les positions (4a) et (4b)
Voir exercice **T8_04**

EXERCICE T5_06 : Structure perovskite

Les cristaux de la famille perovskite de formule générale ABX_3 contiennent 2 cations différents A et B et 3 anions X .

Comme par exemple : CaTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 , SrTiO_3 , KMnF_3 , etc ...

Cubiques à haute température, ils se transforment en une ou plusieurs phases de symétrie moins élevée lorsque la température est abaissée .

La maille de description idéalisée est cubique, les ions occupant les positions spéciales du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$:

$$A^{2+} \text{ en } (1a): \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$B^{4+} \text{ en } 1(b): 0,0,0$$

$$O^{2-} \text{ en } 3(d): 1/2,0,0; 0,1/2,0; 0,0,1/2$$

1 - : Représenter la structure en projection cotée sur le plan (a,b). Caractériser l'entourage des ions A^{2+} et B^{4+}

2 - : Calculer et discuter le facteur de structure de Ca Ti O_3

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

- o Système cubique, paramètre $a = 3,895 \text{ \AA}$

- o Longueur d'onde des **Neutrons** : $1,20 \text{ \AA}$, des **Rayons X** : CuK α , angles de Bragg entre 20° et 80°
- o Groupe d'espace : **Pm3m**
- o Entrer dans le programme les positions des atomes de l'**unité asymétrique**, connaissant les coordonnées des positions équivalentes du groupe **Pm3m** :

$$(1a) : 0,0,0 \quad (1b) : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (3d) : \frac{1}{2}, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2}$$

Vérifier que les axes ternaires (1 1 1 par exemple) génèrent les positions équivalentes (3d) et noter qu'ils n'agissent pas sur les positions (1a) et (1b)

Contrôle des valeurs du facteur de structure (Rayons X)

Contrôle des valeurs du facteur de structure (Neutrons)

Remarque : un autre choix de l'origine est possible, les coordonnées des atomes deviennent :

$$A^{2+} \text{ en } (1a) : 0,0,0$$

$$B^{4+} \text{ en } 1(b) : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$O^{2-} \text{ en } 3(c) : 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0$$

EXERCICE T5_07 : Facteur de structure des composés de formule RX et RX₂

Ces composés sont des cristaux ioniques, cristallisant dans le système cubique. R est le cation (+) et X l'anion (-). cf Ex. T3-06

On supposera le facteur de diffusion atomique **constant** et égal au nombre de charge des ions

A - : Composés RX de type CsCl / CsI :

Les ions ont pour nombre de charge :

$$Cs^+ = 55 - 1 = 54 \text{ (Xe)} \quad Cl^- = 17 + 1 = 18 \text{ (Ar)} \quad I^- = 53 + 1 = 54 \text{ (Xe)}$$

Ils occupent les positions : R : 0 0 0 ; X : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

A -1 : Représenter leur position en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille en indiquant le nombre de charge.

A - 2 : Calculer et discuter le facteur de structure F(hkl)

A - 3 : Placer un cercle indiquant la valeur que prend |F(hkl)| aux nœuds h k l

(max (h) = max(k) = 3) des plans réciproques 0 et 1 de la famille (0 0 1) * dans le cas du CsCl et du CsI .

Indiquer la particularité que présente le diagramme de diffraction de Cs I

B - : Composés RX de type NaCl / KCl :

Le réseau de BRAVAIS est cubique à faces centrées, les ions (R est le cation) occupent dans la maille les positions :

$$\{ R : 0 0 0 ; X : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \} ; F.C.$$

Ils ont pour nombre de charge :

$$\text{Na}^+ = 11 - 1 = 10 \text{ (Ne)} \quad \text{K}^+ = 19 - 1 = 18 \text{ (Ar)} \quad \text{Cl}^- = 17 + 1 = 18 \text{ (Ar)}$$

B - 1 : Mêmes questions 1,2,3

B - 2 : Indiquer la particularité que présente le diagramme de diffraction de K Cl

C - : Composés RX_2 de type $\text{CaF}_2 / \text{UO}_2$ Programme **POUDRIX**

Le réseau de BRAVAIS est cubique à faces centrées, les ions occupent dans la maille les positions :

$$\{ \text{R} : 0\ 0\ 0 ; \text{X} : \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4} , \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4} \}; \text{F.C.}$$

Ils ont pour nombre de charge :

$$\text{Ca}^{2+} = 20 - 2 = 18 \text{ (Ar)}; \text{U}^{4+} = 92 - 4 = 88; \text{F}^- = 9 + 1 = 10 \text{ (Ne)}; \text{O}^{2-} = 8 + 2 = 10 \text{ (Ne)}$$

C - 1 : Faire la projection cotée de la structure sur le plan (a,b) de la maille

C - 2 : Calculer et discuter le facteur de structure $F(hkl)$

C - 3 : Simulation du diagramme de diffraction de UO_2 et de Ca F_2 : programme **POUDRIX**

En entrée :

- o système cristallin
- o paramètres de maille : UO_2 $a = 5,470 \text{ \AA}$; Ca F_2 $a = 5,463 \text{ \AA}$
- o groupe d'espace : **Fm3m** (N° 225)
- o longueur d'onde : CuK moyen (par exemple)
- o domaine angulaire en 2θ : $\{ 20^\circ , 100^\circ \}$ par exemple
- o coordonnées de l' **unité asymétrique du motif**, **Chapitre 3- 5**
- o choix des Rayons X non polarisés :

En sortie :

- o Sauver les diagrammes dans un fichier $\text{UO}_2.\text{sim}$ et $\text{CaF}_2.\text{sim}$ (par exemple)

Superposition des diagramme de diffraction :

- o Se placer dans "File " de la barre d'outil du diagramme et appeler successivement les fichiers $\text{UO}_2.\text{sim}$ et $\text{CaF}_2.\text{sim}$ pour obtenir la superposition des diagrammes.
- o Commenter

EXERCICE T5_08 : Structure **DIAMANT** Programme **POUDRIX**

Le carbone – diamant **C**, le silicium **Si**, le Germanium **Ge** ont une structure diamant , c'est à dire un réseau de Bravais cubique à faces centrées et un motif composé de 2 atomes occupant les positions spéciales du groupe **Fd3m** :

$$0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \quad \text{ou} \quad \pm(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$$

selon que l'origine est prise ou non sur un centre de symétrie

1 – : Représenter les positions atomiques en projection coté sur le plan (a ,b) de la maille .

2 – : Le groupe **Fd3m** contient trois miroirs à glissement d et normale **a,b,c** : indiquer la condition d'existence des réflexions introduite par ces miroirs .

3 – : L'atome composant l'unité asymétrique est situé en $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$, déterminer les coordonnées des atomes composant le motif .

4 – : Etablir et discuter le facteur de structure rapporté à la maille ayant son origine sur le centre de symétrie et discuter selon les valeurs de $h k l$.

5 – : Programme **POUDRIX** appliqué au silicium (Si)

- o Système cubique, paramètre $a = 5.43 \text{ \AA}$
- o Longueur d'onde des neutrons : $1,20 \text{ \AA}$
- o angles de Bragg entre 20° et 165°
- o Groupe d'espace : **Fd3m**
- o Coordonnées de l'unité asymétrique du motif

EXERCICE T5_09 : Oxyde de cuivre Cu_2O (cuprite)

Cet oxyde de cuivre cristallise dans le système cubique : $a = 0,42696 \text{ nm}$; les atomes occupent les positions spéciales (2a) et (4b) du groupe **Pn3** :

$$\begin{aligned} \text{Cu} \quad (4b) : & \quad 1/4, 1/4, 1/4; \quad 1/4, 3/4, 3/4; \quad 3/4, 1/4, 3/4; \quad 3/4, 3/4, 1/4; \\ \text{O} \quad (2a) : & \quad 0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 1/2 \end{aligned}$$

1 - : Représenter cette structure en projection cotée sur le plan (a,b) de la maille. Indiquer le réseau de Bravais.

2 - : Prendre une nouvelle origine en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Calculer et discuter le facteur de structure .

3 - : Indiquer les indices des réflexions purement " oxygène " et " cuivre " .

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

On considère une maille **quadratique primitive** contenant 2 atomes identiques ayant une amplitude de diffusion notée a et situés en :

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

1 - : Calculer et discuter le facteur de structure $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$

2 – : On observe sur le diagramme de diffraction que les réflexions ayant l'indice **l impair** sont systématiquement nulles : en déduire la valeur du paramètre de position z.

Représenter l'empilement des plans atomiques parallèles aux plans réticulaires **(00l)** en donnant à z la valeur précédemment déterminée . Conclusion sur les valeurs de l .

3 - : Simulation à l'aide de POUDRIX :

$$a = b = 4,2 \text{ \AA} \quad c = 4,9 \text{ \AA}$$

groupe d'espace N° 83 : $P \frac{4}{m}$

rayonnement : neutrons $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$ (au choix)

entrer les coordonnées de l'unité asymétrique du motif : $0 \ 1/2 \ z$

atome : Fe (0, 954 Fermi)

Faire une première simulation avec $z = 0.25$ et une seconde avec $z = 0.28$ (on supposera que les paramètres de la maille sont conservés) . Conclusion.

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, **exercice. T1_10**, placés sur les positions spéciales du groupe d'espace $P6_3mc$ N° 186 :

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

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

où z est pratiquement **égal à zéro** .

A - 1 : Calculer et discuter le facteur de structure $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$ avec $z = 0$

A - 2 : Réflexions 0 0 l

A - 3 : Simulation à l'aide de POUDRIX :

- o $a = b = 2,456 \text{ \AA} \quad c = 6,696 \text{ \AA}$
- o groupe d'espace : $P6_3mc$
- o rayonnement : neutrons $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$ (au choix)
- o entrer les coordonnées de **l'unité asymétrique** du motif

Vérifier les prédictions de la discussion générale du facteur de structure

B - : Graphite rhomboédrique :

Il existe une autre variété de graphite, plus rare . L'indexation de son diagramme de diffraction , **JCPDS 26 -1079**, 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 :

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 : Vérifier que l'extinction systématique que l'on peut observer dans cette liste révèle une maille hexagonale triple.

Les atomes occupent la position spéciale (3a) du groupe d'espace **R3** (N°146) rapporté à une maille hexagonale :

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

B – 2 : Calculer et discuter le facteur de structure

B – 3 : Décrire l'empilement des 3 plans graphitiques de cette variété de graphite.

Cette forme de graphite est appelée rhomboédrique parce que la maille primitive est elle-même rhomboédrique, et qu'elle est associée à un empilement de 3 plans graphitiques .

EXERCICE T5_12 : Oxyde de Cuivre Cu O (ténorite)

Le réseau de Bravais de l'oxyde de Cuivre Cu O est monoclinique " **face C centrée** " .

Les paramètres de la maille valent :

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

1 - : Calculer le nombre de " **groupements CuO** " contenus dans la maille

- o masse volumique mesurée : 6,51 g / cm³
- o masse atomique du cuivre : 63,55 g / mole
- o masse atomique de l'oxygène : 16,00 g / mole
- o nombre de molécules par maille : 6,022 10²³

2 - : Les atomes de Cuivre et d'Oxygène ayant une amplitude de diffusion notée respectivement a_{Cu} et a_O , occupent les positions 4c et 4e du groupe d'espace **C2/c** :

$$\begin{aligned} \text{Cuivre (4c)} & \quad 1/4, 1/4, 0; \quad 3/4, 1/4, 1/2 \\ \text{Oxygène (4e)} & \quad 0, y, 1/4; \quad 0, -y, 3/4 \end{aligned}$$

Calculer et discuter le facteur de structure $F(hkl)$

3 - : On observe dans la liste des réflexions du J C P D S une extinction systématique portant sur les réflexions h 0 l .

Calculer $F(h 0 l)$ et retrouver la condition d'existence de ces réflexions . En déduire la nature de l'opération de symétrie qui en est responsable .

4 - : Déterminer les indices h k l des réflexions purement " Oxygène " .

Calculer le paramètre y des positions (4 e) :

Valeurs du module du facteur de structure pour les 10 premières réflexions :

h k l	1 1 0	0 0 2	-1 1 1	1 1 1	2 0 0	-1 1 2	-2 0 2	1 1 2	0 2 0	0 2 1
$ F(hkl) $	21	71,8	83,5	102	70,3	16,6	102,3	15,2	71,7	13,5
f_o électrons	5,93	5,66	5,65	5,37	5,35	4,73	4,54	4,34	4,19	3,98