

# Examen de Structure de la Matière

Lundi 28 mars 2022 10H30-12H00

Notes de cours et calculatrice autorisés

## 1 Sulfure de samarium à pression ambiante (10 points)

Le Sulfure de Samarium (S : Z=16, Sm : Z=62) est un composé à valence mixte, avec 2 valences possibles pour Sm :  $Sm^{2+}$  ou  $Sm^{3+}$  alors que la valence du soufre reste toujours  $S^{2-}$ . À pression ambiante, la valence est  $Sm^{2+}$  et le groupe d'espace de SmS est  $Fm\bar{3}m$ .

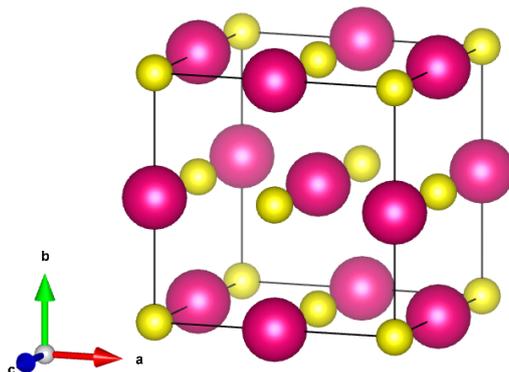


FIGURE 1 – Structure de SmS : les atomes les plus gros étant Sm (rose) et les plus petits S (jaune).

1. Quel est le groupe ponctuel de  $SmS$  à pression ambiante ? Appartient-il à une classe de Laüe ?
2. À quel système cristallin appartient-il ?
3. À quoi correspond l'élément de symétrie  $\bar{3}$  ?
4. Quel est le mode de réseau et la multiplicité de la maille représentée Fig. 1 ?
5. Quelles sont les conditions d'existence sur h, k et l pour ce mode ?
6. Lister les raies autorisées non équivalentes dans le tableau en ANNEXE 1 (colonnes 1, 2 et 3). On se limitera à  $h,k,l < 4$ .
7. Donner l'expression de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  en fonction des paramètres de maille et de h,k,l. On s'aidera de l'expression générale donnée en annexe.
8. Compléter le tableau précédent en indiquant pour chaque raie la distance interréticulaire (colonne 4), et les numéroter par ordre décroissant de  $d_{hkl}$  (colonne 5).
9. Indiquer au dessus de chaque raie les valeurs de hkl sur la Fig. 4 en ANNEXE 1.
10. Rappeler la loi de Bragg.
11. Sachant que la première raie est la (1,1,1) et se situe à  $2\theta=12.45^\circ$ , en déduire le paramètre de maille  $a$  de SmS à température et pression ambiante.
12. Donner les coordonnées de chaque atome du motif de cette maille.
13. Donner l'expression du facteur de structure  $F(h,k,l)$ .
14. Quelle est la multiplicité des raies (3,1,1) et (2,2,0).
15. En prenant  $f_{Sm^{2+}}(q)$  et  $f_{S^{2-}}(q)$  égal au nombre d'électrons de chaque élément, calculer l'intensité des raies (3,1,1) et (2,2,0) ainsi que le rapport d'intensité de ces raies.
16. Comparer à l'intensité mesurée Fig. 4 : est-ce en accord ?
17. Quel(s) facteur(s) n'a-t-on pas pris en compte jusque là et permet d'expliquer la baisse d'intensité générale des pics à grands angles ?

## 2 SmS sous pression hydrostatique (5 points)

Sous pression hydrostatique, c'est à dire isotrope, SmS passe soudainement d'une valence de  $Sm^{2+}$  à  $Sm^{3+}$ . Cette transition s'accompagne d'une modification soudaine de la structure. Nous allons maintenant étudier cette transition en regardant la diffraction d'une poudre de SmS en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Sur la Fig. 2 à gauche, on a tracé l'évolution de la position du premier pic de diffraction en fonction de la pression, et à droite les diffractogrammes correspondant à la pression ambiante et à 1 GPa.

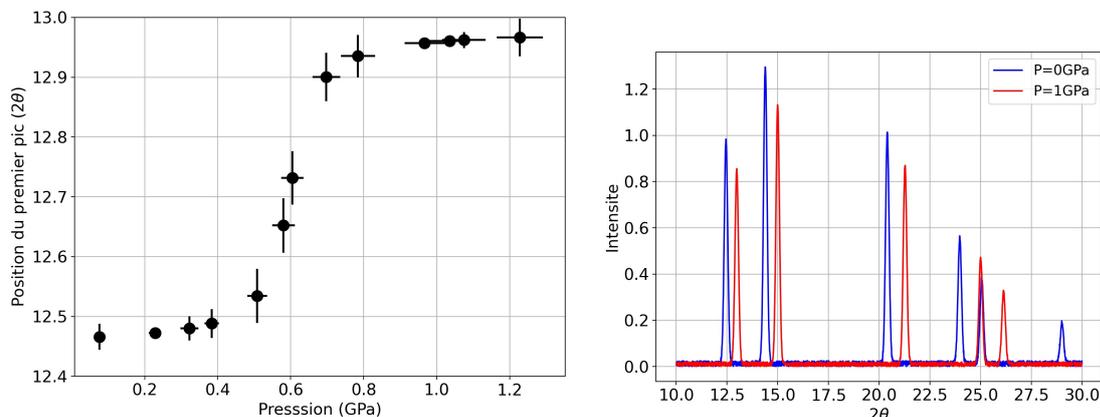


FIGURE 2 – **A gauche** : Evolution en pression de la position de raie (1,1,1) en fonction de la pression. **A droite** : Diffractogramme d'une poudre de SmS à pression ambiante (bleu) et à 1 GPa (rouge), obtenu avec une longueur d'onde de  $0.71\text{\AA}$ .

1. Qualitativement, qu'attendez vous comme changement lorsque vous appliquez une forte pression sur une maille cristalline ?
2. Comment évoluerait alors la position des pics en fonction de  $2\theta$  en augmentant la pression ? Est-ce en accord avec ce qui est mesuré sur la Fig. 2 à droite ?
3. D'après la Fig. 2, à quelle pression le changement de valence et de structure se fait-elle ? On donnera une incertitude sur cette pression de transition.
4. Sachant que la position de la raie que l'on suit est la (1,1,1), en déduire le paramètre de maille  $a$  de SmS à 1 GPa.
5. Déterminer alors la variation du volume de la maille entre la pression ambiante (0 GPa) et 1 GPa, défini par :  $\Delta = \frac{V_{0GPa} - V_{1GPa}}{V_{0GPa}}$  en pourcent.
6. On observe une petite baisse d'intensité des pics à 1 GPa par rapport à 0 GPa sur la Fig. 2 à droite. Donner une explication possible.
7. Sachant que la variation du paramètre  $a$  vient principalement du changement de rayon ionique du Sm, et que le rayon de l'atome de soufre ne change pas, en déduire la différence de rayon ionique  $r_{Sm^{2+}} - r_{Sm^{3+}}$ .
8. Quelle est la coordinence du Samarium ? En utilisant le tableau Tab. 2, donner la valeur attendue la différence de rayon ionique  $r_{Sm^{2+}} - r_{Sm^{3+}}$ . Est-ce en accord avec la valeur expérimentale trouvée précédemment ?

### 3 SmS sous pression uniaxiale (5 points)

On va s'intéresser maintenant à ce qu'il se passe lorsque la pression n'est plus hydrostatique (isotrope) mais que la pression s'applique uniquement suivant une direction. On considérera par la suite que l'on appuie avec une force orientée dans la direction  $c$ .

1. Quelles conséquences peut avoir cette pression suivant l'axe  $\vec{c}$  sur les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ , sachant que les angles vont rester à  $90^\circ$  ?
2. A quel système cristallin le cristal sous pression va donc appartenir ? En déduire que le mode de réseau ne peut plus être F.
3. Sachant que la raie en  $2\theta=14.4^\circ$  correspond à la  $(2,0,0)$  à 0 GPa (cf Fig. 3), expliquer pourquoi elle se dédouble ( $2\theta=14.31^\circ$  et  $14.7^\circ$ ) lorsqu'on applique une pression uniaxiale.
4. Pourquoi le pic à  $2\theta=14.31^\circ$  est deux fois plus grand que le pic à  $2\theta=14.7^\circ$  ?
5. Sachant que le mode est primitif, à quels  $(h,k,l)$  correspondent les deux premiers pics sur la Fig. 3 autour de  $7^\circ$  ?
6. Sachant que les deux premiers pics  $2\theta=7.14^\circ$  et  $7.33^\circ$ , en déduire les paramètres de maille et donc la variation du volume de la maille comme défini précédemment.

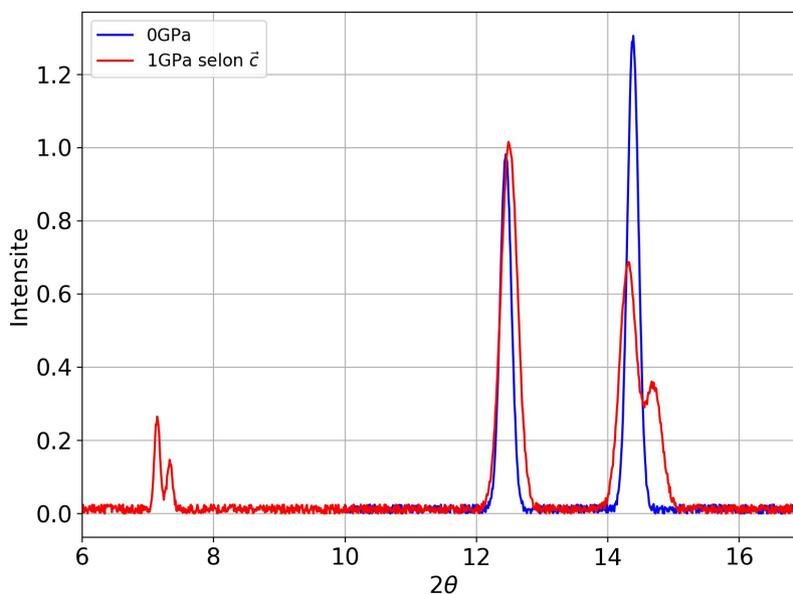


FIGURE 3 – Diffractogramme d'une poudre de SmS à pression ambiante (bleu) et sous une pression uniaxiale suivant l'axe  $c$  de 1 GPa (rouge), obtenu avec une longueur d'onde de  $0.71\text{\AA}$ .



## ANNEXE 2

### Données de cours

Système cristallin	Groupes ponctuels
Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, m, 2/m
Orthorhombique	222, 2mm, mmm
Trigonal/Rhombohédrique	3, $\bar{3}$ , 32, 3m, $\bar{3}m$
Tétragonal	4, $\bar{4}$ , 4/m, 4mm, 422, $\bar{4}2m$ , 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$ , 6/m, 6mm, 622, $\bar{6}2m$ , 6/mmm
Cubique	23, m3, 432, 4, $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$

TABLE 1 – Classification des classes de symétries en systèmes cristallins.

Valence	Coordinnence	Rayon ionique (Å)
$Sm^{2+}$	6	1.14
	7	1.22
	8	1.27
	9	1.32
$Sm^{3+}$	6	0.96
	7	1.02
	8	1.08
	9	1.13
	12	1.24

TABLE 2 – Rayons ioniques du Samarium en fonction de la valence et de la coordinnence (source : R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Cryst. A32 751-767 (1976)).

Formule générale pour la distance interreticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*}} \quad (1)$$