

# 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  $Fm\bar{3}m$ .

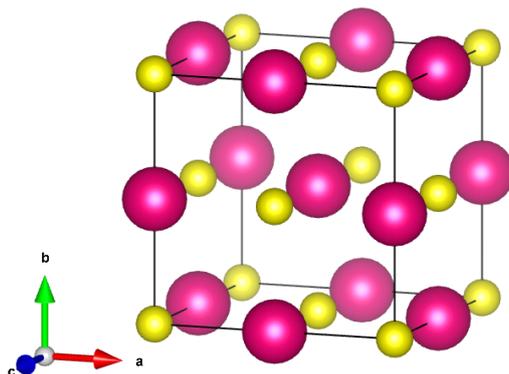


FIGURE 1 – Structure de SmS : les atomes les plus gros étant Sm (rose) et les plus petits S (jaune).

1. Quel est le groupe ponctuel de SmS à pression ambiante ? Appartient-il à une classe de Laüe ?  
 $m\bar{3}m$ . Il possède bien un centre d'inversion : il appartient à une classe de Laüe.
2. À quel système cristallin appartient-il ?  
Cubique
3. À quoi correspond l'élément de symétrie  $\bar{3}$  ?  
Roto-inversion d'ordre 3 : rotation de  $2\pi/3$  autour d'un axe puis inversion.
4. Quel est le mode de réseau et la multiplicité de la maille représentée Fig. 1 ?  
Mode faces centrées F : multiplicité = 4 (4 noeuds par maille).
5. Quelles sont les conditions d'existence sur h, k et l pour ce mode ?  
h, k et l de même parité
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.  
 $2d\sin(\theta) = \lambda$
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.  
 $2d_{111}\sin(\theta_{111}) = \lambda$  avec  $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ , on a  $a = \frac{\sqrt{3}a}{2\sin(6.225)} = 5.67\text{\AA}$

12. Donner les coordonnées de chaque atome du motif de cette maille.  
Sm (0,0,0), S (0,0,1/2)
13. Donner l'expression du facteur de structure  $F(h,k,l)$ .

$$F(h, k, l) = [MODE] [MOTIF] \quad (1)$$

$$= \left[ \sum_i^{noeuds} e^{i2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)} \right] \left[ \sum_i^{motif} f_i(q) e^{i2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)} \right] \quad (2)$$

$$= \left[ e^{i2\pi(0)} + e^{i2\pi(h/2+k/2+0)} + e^{i2\pi(h/2+0+l/2)} + e^{i2\pi(0+k/2+l/2)} \right] \quad (3)$$

$$\times \left[ f_{Sm^{2+}}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{S^{2-}}(q) e^{i2\pi(l/2)} \right] \quad (4)$$

$$= \left[ 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \left[ f_{Sm^{2+}}(q) + f_{S^{2-}}(q) e^{i\pi l} \right] \quad (5)$$

$$(6)$$

14. Quelle est la multiplicité des raies (3,1,1) et (2,2,0).

$$m_{311} = 24, m_{220} = 12,$$

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.

$$f_{Sm^{2+}}(q)=60, f_{S^{2-}}(q)=18, F_{(3,1,1)} = 4(60 - 18) = 168, F_{(2,2,0)} = 4(60 + 18) = 312$$

$$I_{(3,1,1)} = m_{111} |F_{(3,1,1)}|^2 = 24 \times 168^2 = 677376 \text{ et } I_{(2,2,0)} = m_{111} |F_{(2,2,0)}|^2 = 6 \times 312^2 = 1168128$$

$$I_{(3,1,1)}/I_{(2,0,0)} = 0.58$$

16. Comparer à l'intensité mesurée Fig. 4 : est-ce en accord ?

On observe que la (3,1,1) est environ 55% plus faible que la (2,0,0) : c'est en bon 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 ?

Il s'agit du facteur de polarisation et de  $f(q)$  qui décroît à grand  $q$  et donc 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.

1. Qualitativement, qu'attendez vous comme changement lorsque vous appliquez une forte pression sur une maille cristalline ?

Sous pression, on s'attend à ce que les distances entre les atomes soient plus petit : contraction du volume de la maille.

2. Comment évoluerait alors la position des pics en fonction en  $2\theta$  en augmentant la pression ? Est-ce en accord avec ce qui est mesuré sur la Fig. 2 à droite ?

La diminution des distances implique une diminution de  $d$  et donc une augmentation de l'angle pour un même pic.

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.

La transition de fait à  $0.6 \pm 0.1$  GPa.

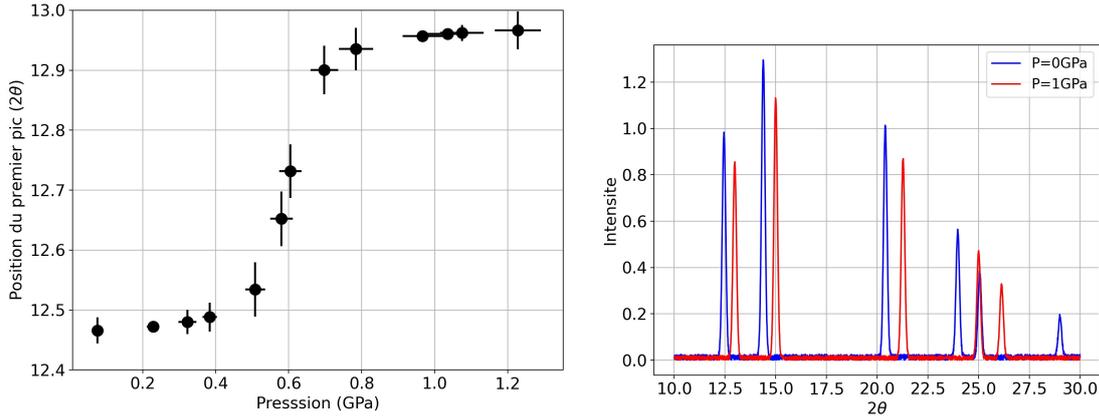


FIGURE 2 – **A gauche** : Evolution en pression de la position de raie (1,1,1) en fonction de la pression. **A droite** : Diffractogramme d'une poudre de SmS à pression ambiante (bleu) et à 1 GPa (rouge), obtenu avec une longueur d'onde de 0.71Å.

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.  
 $a_{1GPa} = 5.45 \text{ \AA}$
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.  
 $\Delta = \frac{5.67^3 - 5.45^3}{5.67^3} = 11\%$
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.  
 $Sm^{3+}$  a 1 électron de moins que  $Sm^{2+}$  et  $f(q)$  étant proportionnel au nombre d'électron, on s'attend à avoir moins d'intensité à 1 GPa.
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  $r_{Sm^{2+}} - r_{Sm^{3+}}$ .  
 Sur une arête de côté  $a$ , on a 2 fois le rayon de l'atome S et 1 fois le diamètre de l'atome de Sm. Donc  $a = 2r_S + 2r_{Sm}$ . Donc  $r_{Sm} = \frac{a}{2} - r_S$ .  $r_{Sm^{2+}} - r_{Sm^{3+}} = \frac{a_{0GPa}}{2} - \frac{a_{1GPa}}{2} = \frac{5.67 - 5.45}{2} = 0.11 \text{ \AA}$ .
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 ?  
 La coordinence du Samarium est de 6, on a donc  $r_{Sm^{2+}} - r_{Sm^{3+}} = 1.14 - 0.96 = 0.18 \text{ \AA}$ , légèrement supérieure à celle déduite du paramètre de maille.

### 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  $90^\circ$  ?

On peut s'attendre à ce que le paramètre  $c$  diminue, et que les paramètres  $a$  et  $b$  restent identiques ou augmentent.

2. A quel système cristallin le cristal sous pression va donc appartenir ? En déduire que le mode de réseau ne peut plus être F.

$a=b$  différent de  $c$  : tétragonal. Le système tétragonal ne peut être que primitif P ou centré I.

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.

La 200 est équivalent à la 020 et à la 002 dans le cas d'un cubique (0GPa). Lors que l'on applique une pression suivant  $c$ , la 002 devient différente de la 200 et 020 : il y a 2 pics.

4. Pourquoi le pic à  $2\theta=14.31^\circ$  est deux fois plus grand que le pic à  $2\theta=14.7^\circ$  ?

La multiplicité du pic 200 est de 4 alors que la multiplicité du pic 002 est de 2.

5. Sachant que le mode est primitif, à quels  $(h,k,l)$  correspondent les deux premiers pics sur la Fig. 3 autour de  $7^\circ$  ?

Le mode n'étant plus F les pics 100 et 001 sont présents.

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.

le premier pic correspond à la  $(1,0,0)$  (longueur la plus grande) donc :  $a=5.7\text{\AA}$  et le second pic à  $(0,0,1)$  (longueur la plus courte)  $c=5.55\text{\AA}$ . Le nouveau volume est alors  $V=a^2c=180\text{\AA}^3$ . La compression est donc de 1%.

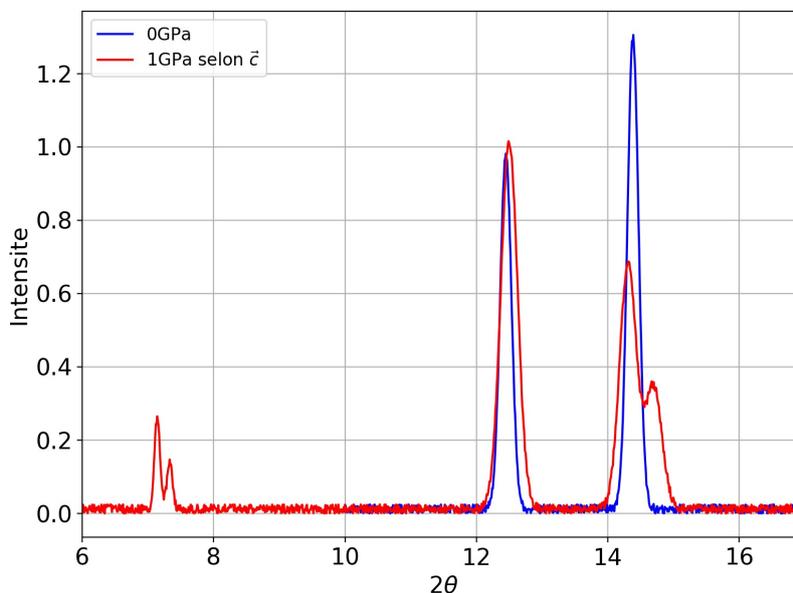


FIGURE 3 – Diffractogramme d'une poudre de SmS à pression ambiante (bleu) et sous une pression uniaxiale suivant l'axe  $c$  de 1 GPa (rouge), obtenu avec une longueur d'onde de  $0.71\text{\AA}$ .

# ANNEXE 1

## A rendre avec la copie

h	k	l	$d_{hkl}$	ordre
1	1	1	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	1
2	0	0	$\frac{a}{\sqrt{4}}$	2
2	2	0	$\frac{a}{\sqrt{8}}$	3
2	2	2	$\frac{a}{\sqrt{12}}$	5
3	1	1	$\frac{a}{\sqrt{11}}$	4
3	3	1	$\frac{a}{\sqrt{19}}$	6
3	3	3	$\frac{a}{\sqrt{27}}$	7

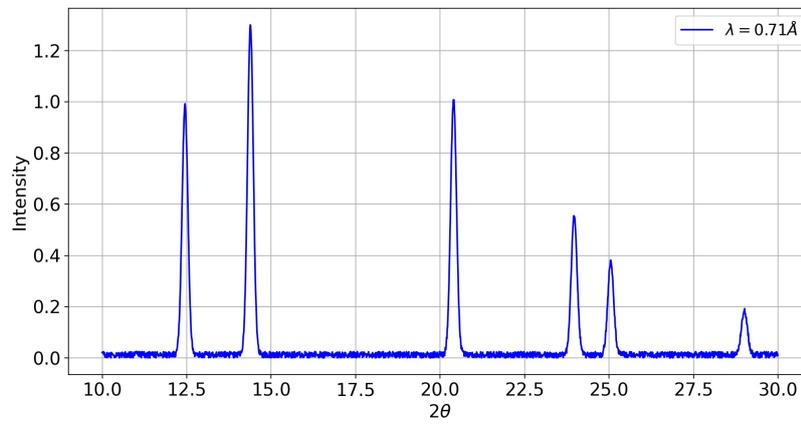


FIGURE 4 – Diffractogramme d'une poudre de SmS à pression ambiante mesuré avec une longueur d'onde de 0.71Å.

## 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	Coordinance	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 :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2hla^*c^* \cos\beta^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^*}} \quad (7)$$