

TD 5 : Facteur de structure : mode et motif

1 Facteur de structure avec un motif simple d'un atome en (0,0,0).

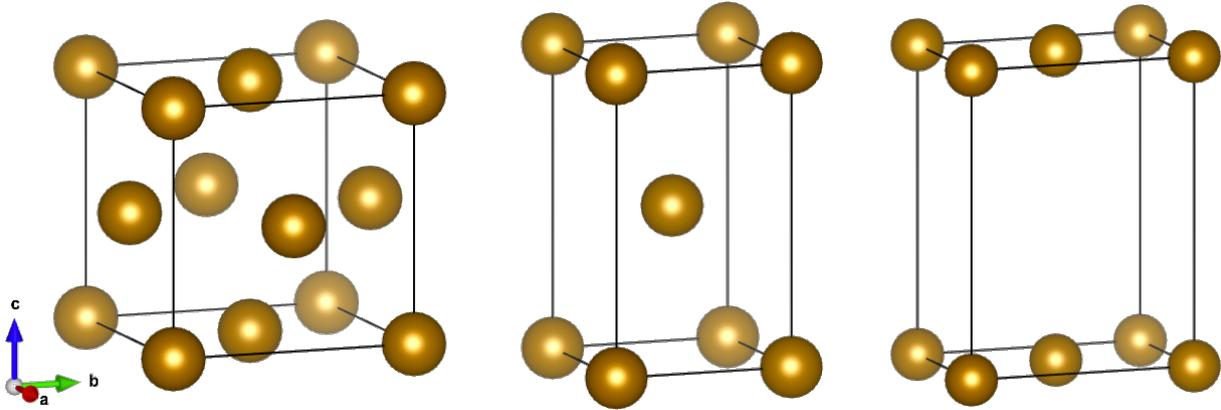


FIGURE 1 – Différents modes pour un motif simple d'un atome en (0,0,0).

1.1 Mode F

On considère un cristal cubique face centré F, avec un motif constitué d'un atome de fer (Fe, Z=26) en (0,0,0) (Fig. 1 à gauche).

1. Calculer le facteur de structure F_{hkl} pour un cubique F.

Il y a 4 atomes de Fer dans la maille : Fe (0,0,0), Fe (1/2,1/2,0), Fe (1/2,0,1/2) et Fe (0,1/2,1/2).

$$F(h, k, l) = \sum_i^4 f_{Fe}(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (1)$$

$$= f_{Fe}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{Fe}(q) e^{i2\pi(h/2+k/2+0)} + f_{Fe}(q) e^{i2\pi(h/2+0+l/2)} + f_{Fe}(q) e^{i2\pi(0+k/2+l/2)} \quad (2)$$

$$= f_{Fe}(q) [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] \quad (3)$$

2. En déduire les règles d'extinction pour le mode F.

parité de h	parité de k	parité de l	F(h,k,l)
pair	pair	pair	$4f_{Fe}(q)$
pair	pair	impair	0
pair	impair	impair	0
impair	impair	impair	$4f_{Fe}(q)$

Donc $F(h,k,l) \neq 0$ si et seulement si h,k et l ont même parité.

1.2 Mode I

On considère un cristal tetragonal centré I, avec un motif constitué d'un atome de plomb (Pb, Z=82) en (0,0,0) (Fig. 1 au milieu).

1. Calculer le facteur de structure F_{hkl} pour un tetragonal centré I.
Il y a 2 atomes de Plomb dans la maille : Pb (0,0,0) et Pb (1/2,1/2,1/2).

$$F(h, k, l) = \sum_i^2 f_{Pb}(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (4)$$

$$= f_{Pb}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{Pb}(q) e^{i2\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \quad (5)$$

$$= f_{Pb}(q) [1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \quad (6)$$

2. En déduire les règles d'existence pour le mode I.

parité de h+k+l	F(h,k,l)
pair	$2f_{Pb}(q)$
impair	0

Donc $F(h,k,l) \neq 0$ si et seulement si h+k+l est pair.

1.3 Mode C

On considère un cristal orthorhombique centré C, avec un motif constitué d'un atome de zinc (Zn, Z=30) en (0,0,0) (Fig. 1 à droite).

1. Calculer le facteur de structure F_{hkl} pour un orthorhombique centré C.
Il y a 2 atomes de Zinc dans la maille : Zn (0,0,0) et Zn (1/2,1/2,0).

$$F(h, k, l) = \sum_i^2 f_{Zn}(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (7)$$

$$= f_{Zn}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{Zn}(q) e^{i2\pi(h/2 + k/2)} \quad (8)$$

$$= f_{Zn}(q) [1 + e^{i\pi(h+k)}] \quad (9)$$

2. En déduire les règles d'existence pour le mode C.

parité de h+k	F(h,k,l)
pair	$2f_{Zn}(q)$
impair	0

Donc $F(h,k,l) \neq 0$ si et seulement si h+k est pair.

2 Facteurs de structure avec motif.

2.1 Les composés de type RX

On considère un cristal de formule générale RX composé de deux éléments dont R est en position (0,0,0) et X en position (1/2, 1/2, 1/2) (Fig. 2 à gauche). Dans cette formule R est un atome de césium (Z=55) dans sa forme ionique Cs^+ , et X est soit un atome de chlore : Cl (Z=17) soit un atome d'iode I (Z=53) dans leur forme réduite (Cl^- ou I^-). Pour les facteurs de diffusion atomique, on considérera pour les applications numériques que $f(q)$ est égal au nombre d'électrons de l'espèce chimique.

1. Quelles est le mode de réseau ?
Le mode est primitif : une seul noeud par maille.

2. Calculer le facteur de structure F_{hkl} pour le cas où $X=Cl^-$ et $X=I^-$.

$$F(h, k, l)_{CsCl} = \sum_i^2 f_i(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (10)$$

$$= f_{Cs^+}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{Cl^-}(q) e^{i2\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \quad (11)$$

$$= f_{Cs^+}(q) + f_{Cl^-}(q) e^{i\pi(h+k+l)} \quad (12)$$

$$= 54 - 18e^{i\pi(h+k+l)} \quad (13)$$

$$F(h, k, l)_{CsI} = \sum_i^2 f_i(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (14)$$

$$= f_{Cs^+}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{I^-}(q) e^{i2\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \quad (15)$$

$$= f_{Cs^+}(q) e^{i2\pi(0)} + f_{I^-}(q) e^{i\pi(h+k+l)} \quad (16)$$

$$= 54 - 54e^{i\pi(h+k+l)} \quad (17)$$

3. Quelle extinction supplémentaire observe-t-on pour $X=I^-$? Commenter.

On remarque que pour CsI, on retrouve les mêmes règles d'extinction pour un centré I ($h+k+l$ impair) : Cs et I ont le même nombre d'électrons et sont donc équivalents pour les rayons X. Si les deux atomes sont équivalents, ce sont donc 2 noeuds : on est dans un centré I.

2.2 La structure diamant

Le diamant est un cristal cubique face centrée dont le motif est constitué de deux atomes de carbone (C, Z=8) situés en $(-1/8, -1/8, -1/8)$ et $(1/8, 1/8, 1/8)$ (Fig. 2 au milieu).

1. Quelles sont les conditions sur les indices hkl pour que l'intensité soit non nulle ?

La structure diamant est cubique face centrée, donc le facteur de structure est non nul pour h, k et l de même parité.

2. Calculer le facteur de structure F_{hkl} du diamant.

Il y a 4 noeuds en $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ et $(1/2,1/2,0)$. Sur chacun de ces noeuds il y a un motif constitué de deux carbones : C $(-1/8, -1/8, -1/8)$ et C $(1/8, 1/8, 1/8)$.

$$F(h, k, l) = [MODE] [MOTIF] \quad (18)$$

$$= \left[\sum_i^{\text{noeuds}} e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right] \left[\sum_i^{\text{motif}} f_i(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right] \quad (19)$$

$$= \left[e^{i2\pi(0)} + e^{i2\pi(h/2 + k/2 + 0)} + e^{i2\pi(h/2 + 0 + l/2)} + e^{i2\pi(0 + k/2 + l/2)} \right] \quad (20)$$

$$\times \left[f_C(q) e^{i2\pi(h/8 + k/8 + l/8)} + f_C(q) e^{i2\pi(-h/8 - k/8 - l/8)} \right] \quad (21)$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \left[f_C(q) \left(e^{i\pi \frac{h+k+l}{4}} + e^{-i\pi \frac{h+k+l}{4}} \right) \right] \quad (22)$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] 2f_C(q) \cos\left(\pi \frac{h+k+l}{4}\right) \quad (23)$$

3. Quelle condition supplémentaire doivent satisfaire hkl pour que l'intensité soit non nulle à cause du motif ?

$F(h,k,l)$ est nul (en plus de la condition liée au mode F) si $\cos\left(\pi \frac{h+k+l}{4}\right) = 0$, donc quand $h+k+l=4n+2$.

2.3 YbCu₂Si₂

YbCu₂Si₂ cristallise dans le groupe d'espace $I4/mmm$. On donne la position de 3 atomes : Yb $(0,0,0)$, Cu $(1/2,0,1/4)$ et Si $(0,0,0.38)$ (Fig. 2 à droite).

1. Combien y a-t-il de noeud par maille ?
Dans le mode I, il y a 2 noeuds par maille en $(0,0,0)$ et en $(1/2,1/2,1/2)$.
2. Combien d'atomes constituent le motif.
Il y a 5 atomes dans le motif $YbCu_2Si_2$
3. Donner la position de chaque atome du motif.
Le motif est constitué de Yb $(0,0,0)$, Cu $(1/2,0,1/4)$, Cu $(0,1/2,1/4)$, Si $(0,0,0.4)$ et Si $(0,0,0.6)$.
4. Donner l'expression du facteur de structure F_{hkl} de $YbCu_2Si_2$.

$$F(h, k, l) = [MODE] [MOTIF] \quad (24)$$

$$= \left[\sum_i^{noeuds} e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right] \left[\sum_i^{motif} f_i(q) e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right] \quad (25)$$

$$= \left[e^{i2\pi(0)} + e^{i2\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \right] \quad (26)$$

$$\times \left[f_{Yb}(q) + f_{Cu}(q) e^{i2\pi(h/2 + l/4)} + f_{Cu}(q) e^{i2\pi(k/2 + l/4)} + f_{Si}(q) e^{i2\pi(0.4l)} + f_{Si}(q) e^{i2\pi(0.6l)} \right] \quad (27)$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] \left[f_{Yb}(q) + f_{Cu}(q) (e^{i\pi(h+l/2)} + e^{i\pi(k+l/2)}) + f_{Si}(q) (e^{i0.8\pi l} + e^{i1.2\pi l}) \right] \quad (28)$$

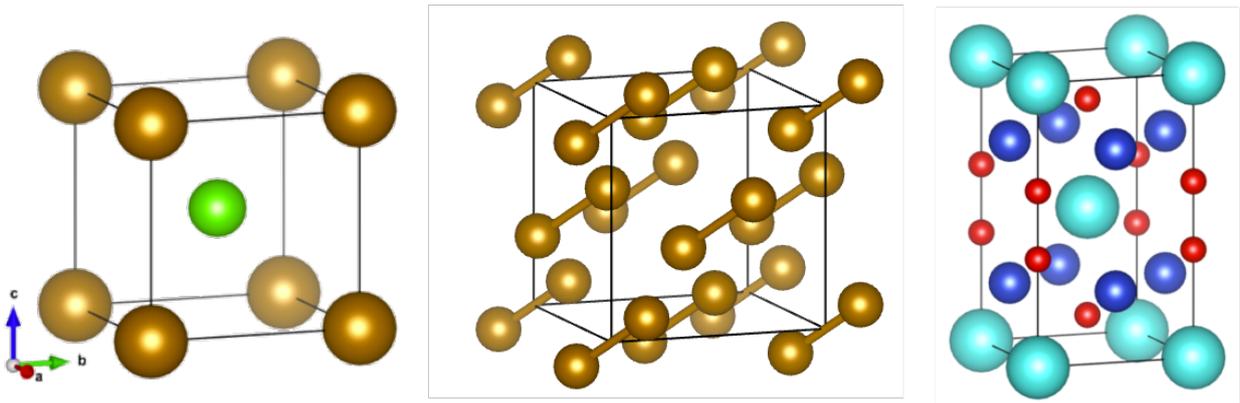


FIGURE 2 – Gauche : structure cubique de type de type RX. Milieu : structure diamant. Droite : structure de $YbCu_2Si_2$ avec Yb en bleu clair, Cu en bleu foncé et Si en rouge