

TD 6 : Diffraction de poudre

1 Cas d'un cubique face centrée

On s'intéresse à un cristal cubique face centré, dont on a passé la poudre sur un diffractomètre de rayons X. Le résultat est présenté Fig. 1

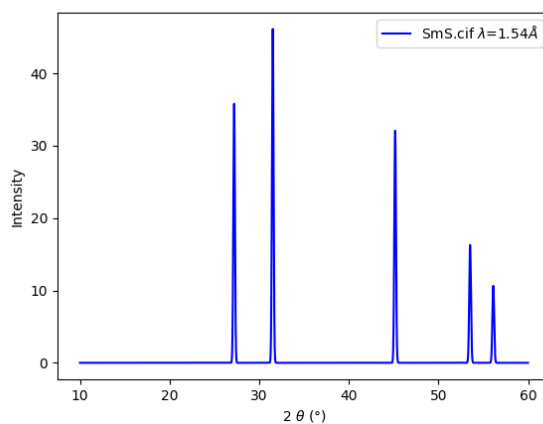


FIGURE 1 – Diffractogramme d'un cubique face centré, avec $\lambda=1.54\text{\AA}$

1. Quelle est la condition d'existence des raies pour un cubique face centrée ?
h, k et l doivent être de même parité.
2. Lister les raies (h,k,l) avec h k et l inférieur à 3 en ajoutant la raie (3,1,1) qui ne sont pas équivalentes.

(h, k, l)
(1, 0, 0)
(1, 1, 0)
(1, 1, 1)
(2, 0, 0)
(2, 1, 0)
(2, 1, 1)
(2, 2, 0)
(2, 2, 1)
(2, 2, 2)
(3, 1, 1)

3. Barrer celles qui ne sont pas autorisées par le mode de réseau.

(h, k, l)
(1, 1, 1)
(2, 0, 0)
(2, 2, 0)
(2, 2, 2)
(3, 1, 1)

4. Donner la multiplicité pour chacune de ces raies.

(h, k, l)	m
(1, 1, 1)	8
(2, 0, 0)	6
(2, 2, 0)	12
(2, 2, 2)	8
(3, 1, 1)	24

5. En partant de la formule générale pour la distance interréticulaire ci dessous, donner l'expression de d_{hkl} pour un cubique en fonction de a, h, k et l.

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

6. Calculer d_{hkl} pour chaque raie en fonction de a.

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)} (\text{\AA})$
(1, 1, 1)	8	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
(2, 0, 0)	6	$\frac{a}{2}$
(2, 2, 0)	12	$\frac{a}{\sqrt{8}}$
(2, 2, 2)	8	$\frac{a}{\sqrt{12}}$
(3, 1, 1)	24	$\frac{a}{\sqrt{11}}$

7. Trier ces raies par d_{hkl} décroissant

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)} (\text{\AA})$
(1, 1, 1)	8	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
(2, 0, 0)	6	$\frac{a}{2}$
(2, 2, 0)	12	$\frac{a}{\sqrt{8}}$
(3, 1, 1)	24	$\frac{a}{\sqrt{11}}$
(2, 2, 2)	8	$\frac{a}{\sqrt{12}}$

8. En déduire l'indexation des 3 premiers pics (2θ les plus petits).

Les 3 premiers pics sont dans l'ordre : (1,1,1), (2,0,0) puis (2,2,0).

9. Rappeler la loi de Bragg.

$$2d\sin(\theta) = \lambda$$

10. Sachant que le premier pic est situé en $2\theta = 27.2$, et que la longueur d'onde des rayons X utilisés est de $1.54\text{\AA}$, en déduire le paramètre de maille a de la maille cubique.

Le premier pic étant $\theta_{(1,1,1)} = 13.6^\circ$, $d_{(1,1,1)} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ et $\lambda = 1.54\text{\AA}$, on trouve avec la loi de Bragg :

$$a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2\sin(\theta_{(1,1,1)})} = 5.67\text{\AA}$$

2 Al_2Ni_3

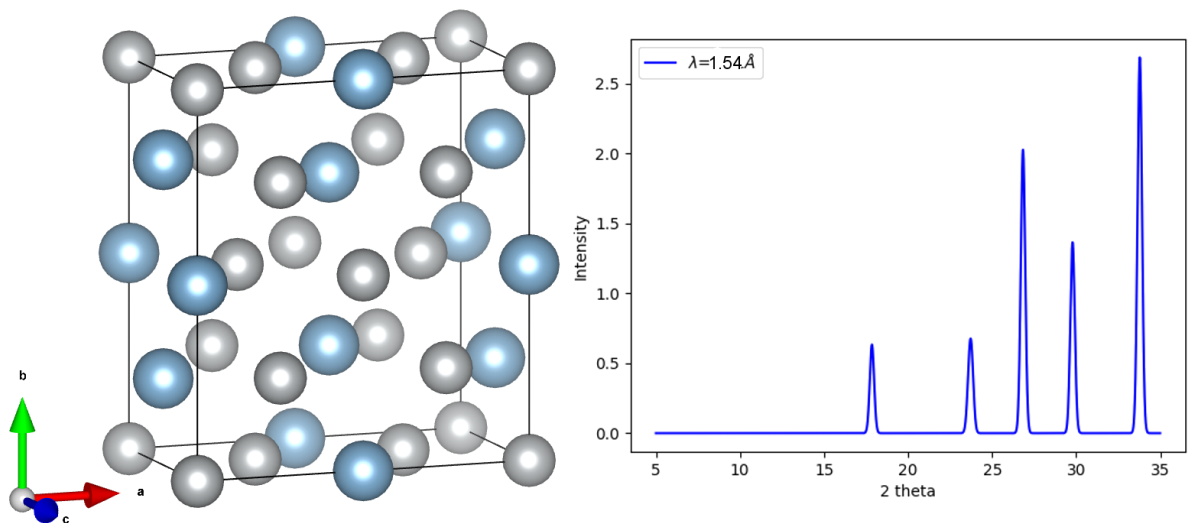


FIGURE 2 – Structure de Al_2Ni_3 et diffractogramme associé ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

Al_2Ni_3 cristallise dans le groupe d'espace $Cmmm$, avec $a=6.64$, $b=7.47$, $c=3.76$ et les angles à 90° . Le motif est constitué de 2 atomes d'Aluminium : Al (0,0,22,1/2) et (0,1/2,0) et 3 atomes de Nickel : Ni (0,0,0), (0,22,1/2,0) et (1/4,1/4,0).

1. Donner le système cristallin et le mode de réseau.
Système orthorombique, mode base centrée C
2. Donner les conditions d'existence sur les (h,k,l) dues au mode de réseau.
 $h+k=2n$
3. Lister les raies existantes : on se limitera à $h+k+l \leq 3$. Voir Tableau ci-dessous
4. Indiquer leurs multiplicités. Voir Tableau ci-dessous
5. Trier les raies existantes par ordre de d_{hkl} décroissant.

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)}$ (Å)
(1, 1, 0)	4	4.962
(0, 0, 1)	2	3.758
(0, 2, 0)	2	3.737
(2, 0, 0)	2	3.318
(1, 1, 1)	8	2.996
(0, 2, 1)	4	2.650
(2, 0, 1)	4	2.487
(0, 0, 2)	2	1.879

6. Indexer les 5 premières raies visibles sur le diffractogramme.
Pic 1 : (1,1,0), Pic 2 : (0,0,1) et (0,2,0) : les d sont très proches et les pics sont confondus. Pic 3 : (2,0,0), Pic 4 : (1,1,1), Pic 5 : (0,2,1).
7. Sachant que les angles des 5 premières raies visibles se situent à des angles de 17.85° , 23.7° , 26.84° , 29.78° , 33.78° , vérifier la valeur de a donnée dans l'énoncé.
 $2d_{200} \sin(\theta_{200}) = \lambda \rightarrow 2 \frac{a}{2} \sin(26.84/2) = 1.54 \rightarrow a = 6.64 \text{ Å}$
8. Calculer facteur de structure F_{hkl} en fonction de h,k, et l.

$$F_{hkl} = \sum_{\text{noeuds}}^2 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \sum_{\text{atomes du motif}}^5 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (1)$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k)} \right] \left[f_{Ni} \left(1 + e^{i2\pi(0.22h+k/2)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k)} \right) + f_{Al} \left(e^{i2\pi(0.22k+l/2)} + e^{i\pi k} \right) \right]$$

3 $CrNi_2$

$CrNi_2$ cristallise dans le groupe d'espace $Immm$, avec $a=2.47$, $b=3.55$, $c=7.42$ et les angles à 90° .

1. Donner le système cristallin et le mode de réseau.
Système orthorombique, mode I : corps centré
2. Combien y a t il de noeuds, de Cr et de Ni par maille élémentaire?
Il y a 2 noeuds (centré I), 2 Cr et 4 Ni par maille élémentaire.
3. En déduire le motif constitué de 3 atomes dont on donnera les coordonnées. Indication, un atome de Ni est situé en (0,0,1/3).
Le motif est donc constitué d'1 Cr (0,0,0) et 2 Ni : (0,0,1/3) et (0,0,2/3).
4. Donner les conditions d'existence sur les (h,k,l) dues au mode de réseau.
 $h+k+l=2n$ (pair)
5. Lister les raies existantes : on se limitera à h et $k \leq 1$ et $l \leq 2$.
Voir Tableau ci-dessous
6. Indiquer leurs multiplicités.
Voir Tableau ci-dessous

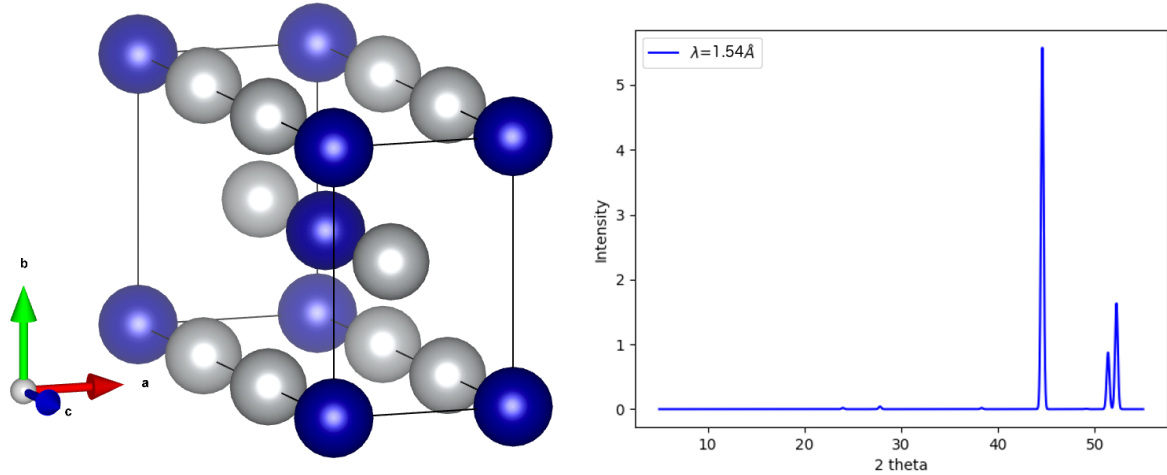


FIGURE 3 – Structure de $CrNi_2$ et diffractogramme associé ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

7. Trier les raies existantes par ordre de d_{hkl} décroissant.

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)} (\text{\AA})$
(0, 0, 2)	2	3.721
(0, 1, 1)	4	3.205
(1, 0, 1)	4	2.347
(1, 1, 0)	4	2.030

8. Calculer l'angle 2θ attendu pour chacune de ces raies pour une longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$. Les retrouve-t-on sur le diffractogramme? Que dire de l'intensité des 4 première raies par rapport à la quatrième.

En utilisant la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = \lambda$

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)} (\text{\AA})$	$2\theta(^{\circ})$
(0, 0, 2)	2	3.721	23.95
(0, 1, 1)	4	3.205	27.80
(1, 0, 1)	4	2.347	38.30
(1, 1, 0)	4	2.030	44.57

9. Calculer facteur de structure F_{hkl} en fonction de h,k, et l.

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_{\text{noeuds}}^2 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \sum_{\text{atomes du motif}}^3 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \\
 &= \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] \left[f_{Cr} + f_{Ni} \left(e^{i2\pi\frac{1}{3}l} + e^{i2\pi\frac{2}{3}l} \right) \right] \\
 &= \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] \left[f_{Cr} + f_{Ni} \left(e^{i\frac{2\pi}{3}l} + e^{-i\frac{2\pi}{3}l} \right) \right] \\
 &= \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] \left[f_{Cr} + 2f_{Ni}\cos\left(\frac{2\pi}{3}l\right) \right]
 \end{aligned} \tag{2}$$

10. Calculer l'intensité des raies (0,0,2) et (1,1,0) en prenant $f_{Ni}=28$ et $f_{Cr}=24$.

$$\begin{aligned}
 I_{002} &= m_{002} |F_{002}|^2 \\
 &= 2 * \left| 2 \left[f_{Cr} + 2f_{Ni} \cos\left(\frac{2\pi}{3}2\right) \right] \right|^2 \\
 &= 2 * \left| 2 \left[24 + 2 * 28 * -\frac{1}{2} \right] \right|^2 \\
 &= 2 * |-8|^2 \\
 &= 128 \\
 I_{110} &= m_{110} |F_{110}|^2 \\
 &= 4 * \left| 2 \left[f_{Cr} + 2f_{Ni} \cos\left(\frac{2\pi}{3}0\right) \right] \right|^2 \\
 &= 4 * \left| 2 * [24 + 2 * 28] \right|^2 \\
 &= 4 * |160|^2 \\
 &= 102400
 \end{aligned} \tag{3}$$

4 Le germanium

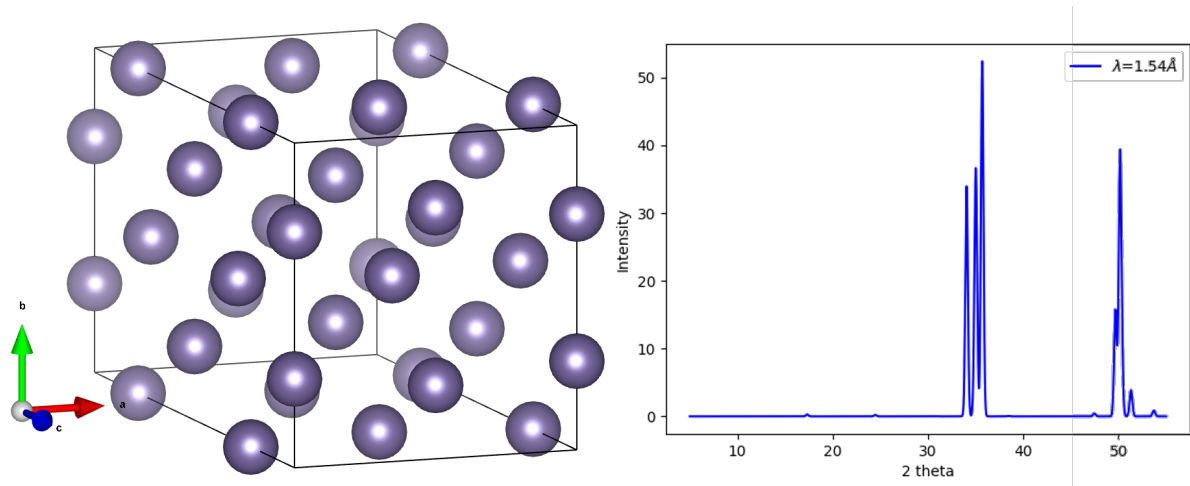


FIGURE 4 – Structure de *Ge* et diffractogramme associé ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

Le germanium *Ge* cristallise dans le groupe d'espace $Fmmm$, avec $a=5.26$, $b=5.77$ et $c= 10.23$, les angles étant à 90° . Le motif est constitué de 2 atomes en $(0,0,z)$ et $(0,y,1/2)$.

- Donner le système cristallin et le mode de réseau.
Système orthorombique, mode face centré F.
- Combien y a t il de noeuds par maille élémentaire?
Il y a 4 noeuds (centré F)
- Donner les conditions d'existence sur les (h,k,l) dues au mode de réseau. **h k et l de même parité**
- Lister les raies existantes : on se limitera à $h+k+l \leq 4$.
Voir Tableau ci-dessous
- Indiquer leurs multiplicités.
Voir Tableau ci-dessous
- Trier les raies existantes par ordre de d_{hkl} décroissant.

(h, k, l)	m	$d_{(h,k,l)}$ (Å)
(002)	2	5.115
(111)	8	3.634
(020)	2	2.885
(200)	2	2.630
(113)	8	2.563
(004)	2	2.557
(022)	4	2.513
(202)	4	2.339
(220)	4	1.944

7. Calculer facteur de structure F_{hkl} en fonction de h,k, et l, y et z.

$$F_{hkl} = \sum_{\text{noeuds}}^4 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \sum_{\text{atomes du motif}}^2 e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (4)$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \left[f_{Ge} \left(e^{i2\pi(zl)} + e^{i2\pi(yk + \frac{1}{2})} \right) \right]$$

8. La valeur de z semble proche de 1/4, calculer le facteur de structure dans cette hypothèse.

$$F_{hkl} = \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \left[f_{Ge} \left(e^{i\pi \frac{l}{2}} + e^{i\pi(2yk+l)} \right) \right] \quad (5)$$

9. En déduire l'intensité de la raie (0,0,2) dans le cas. En comparant avec l'expérience, que peut-on conclure sur l'hypothèse $z=1/4$.

$$\begin{aligned} I_{002} &= m_{002} |F_{002}|^2 \\ &= 2 * |4 [f_{Ge} (-1 + 1)]|^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Comme l'intensité n'est pas nulle dans l'expérience, on sait que z n'est pas égale à 1/4.