

1 Réseau et motif

On considère un cristal ionique de sel $Na : Cl$. Sous l'effet des interactions électrostatiques chaque cation Na^+ s'entoure régulièrement de 4 anions Cl^- . Donnez le réseau et le motif associés à ce cristal.

Solution : Le réseau est cubique à faces centrées (CFC) et le motif comprend deux atomes $\{ Na^+$ en $(0,0,0)$; Cl^- en $(1/2,0,0)\}$.

2 Notion de compacité

Le solide cristallin est un état dense de la matière. Pour caractériser cette "densité" on utilise généralement la notion de compacité définie comme le rapport du volume des atomes contenus dans une maille du cristal (en supposant ces atomes au contact) au volume de la maille. Déterminez alors les compacités de cristaux constitués d'atomes identiques placés sur les noeuds de réseaux cubique simple (CS), cubique centré (CC) et cubique à faces centrées (CFC).

Solution : En notant a le paramètre de la maille cubique associée aux réseaux CS, CC et CFC, Z le nombre de noeuds par maille et d le diamètre des atomes, la compacité Φ s'écrit

$$\Phi = \frac{Z \times \frac{1}{6} \pi d^3}{a^3}$$

Le diamètre de contact d des atomes correspond à la distance premiers voisins d_1 . Pour les réseaux CS, CC et CFC cette distance d_1 vaut a , $a\sqrt{3}/2$ et $a\sqrt{2}/2$ alors que les nombres d'atomes par maille Z sont respectivement 1, 2 et 4. On en déduit

$$\Phi_{CS} = \frac{\pi}{6} \simeq 52\% \quad \Phi_{CC} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 68\% \quad \Phi_{CFC} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \simeq 74\%$$

3 Repérage dans un cristal

Représentez pour une structure cubique les familles de plans réticulaires (100), (110), (111), (120), (123) et déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} associées.

Solution : Dessin + calcul des distances interréticulaires par

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

4 Réseau direct et réseau réciproque

Déterminez les vecteurs de base de la maille primitive du réseau cubique centré puis calculez les vecteurs de base de la maille primitive du réseau réciproque associé. De quel type de réseau s'agit-il? On donnera en particulier le paramètre de maille de ce réseau.

Solution : La maille cubique associée au réseau cubique centrée est une maille multiple contenant 2 noeuds par maille. On peut former les vecteurs de base primitifs de ce réseau en considérant un noeud sommet et ses premiers voisins (centres de maille). On en déduit

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{b} &= \frac{a}{2}(+\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{c} &= \frac{a}{2}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z)\end{aligned}$$

Le volume de la maille primitive $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = a^3/2$ (volume de la maille multiple divisé par le nombre de noeud par maille). Calculons alors les vecteurs réciproques associés

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* &= 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \\ &= \frac{4\pi}{a^3} \cdot \frac{a}{2}(+\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \times \frac{a}{2}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \\ &= \frac{\pi}{a} \cdot (\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_x) \\ \mathbf{a}^* &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)\end{aligned}$$

En utilisant à profit la symétrie des vecteurs de base primitifs et de la définition des vecteurs réciproques associées on peut obtenir \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* en effectuant une permutation circulaire de x, y et z . On en déduit

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* &= \frac{2\pi/a}{2}(+\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2\pi/a}{2}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{c}^* &= \frac{2\pi/a}{2}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)\end{aligned}$$

Ce sont les vecteurs de base primitifs d'un réseau cubique à faces centrées de paramètre de maille $2\pi/a$ dans l'espace réciproque.

5 Facteur de structure

On représente très souvent les réseaux cubique centré (CC) et cubique à faces centrées (CFC) en dessinant une maille cubique qui dans ces deux cas n'est pas primitives (elle est multiple). Ceci offre l'avantage de simplifier le repérage dans ces types de réseaux puisqu'on peut, par exemple, se référer aux indices de Miller h, k et l associée au réseau cubique simple (CS) pour repérer un plan (h, k, l) .

Toutefois, si dans le cas du réseau CS toutes les familles de plans (h, k, l) vont contribuer au spectre de diffraction, les spectres des réseaux CC et CFC vont présenter des extinctions c'est-à-dire que certaines familles de plans (h, k, l) ne vont pas diffracter les rayons X.

Pour illustrer ce point, on peut se représenter les réseaux CC et CFC comme des réseaux CS qu'on habille avec un motif à 2 et 4 atomes respectivement. Calculez alors les facteurs de structure F_{hkl} associés à ces motifs et déterminez les conditions d'extinction sur h, k et l .

Solution : Le facteur de structure dans la direction $\mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ associé à un motif de N atomes en position $\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c}$ ou $(x, y, z) \in [0, 1]^3$ s'écrit

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{-i\mathbf{q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i} = \sum_{i=1}^N f_i e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

Le CC peut être vu comme un CS avec un motif à 2 atomes en positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$. Le facteur de structure associé est donc

$$F_{hkl} = f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$$

Il est nul (extinction) quand $h + k + l$ est impair.

De la même manière, le CFC peut être vu comme un CS avec un motif à 4 atomes en positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$. Le facteur de structure associé est donc

$$F_{hkl} = f(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)})$$

Il est nul si h, k, l sont de parités différentes.

6 Identification d'une structure cristalline

Le spectre d'une expérience de diffraction des rayons X (diffraction sur poudre) sur un cristal de structure cubique à $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ comporte les raies suivantes (θ en degré) : 21.8, 25.4, 37.2, 45.4, 47.8, 58.8, 68.6, 72.7. Indexez les raies, c'est-à-dire trouver les indices h, k, l des familles de plan (h, k, l) qui produisent ces raies, déterminez le paramètre de maille a puis identifier le type de réseau (On pourra raisonner sur les conditions d'extinction sur h, k et l associées aux différents réseaux bâtis sur la structure cubique).

Solution : La relation de Bragg s'écrit

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Comme le cristal possède une structure cubique, son réseau est soit CS, CC ou CFC. Le tableau suivant rappelle les familles de plan (h, k, l) qui diffractent dans ces trois réseaux.

hkl	100	110	111	200	210	211	220	221
angle	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	θ_7	θ_8
d_{hkl}	a	$a/\sqrt{2}$	$a/\sqrt{3}$	$a/2$	$a/\sqrt{5}$	$a/\sqrt{6}$	$a/\sqrt{8}$	$a/3$
cs	×	×	×	×	×	×	×	×
cc		×		×		×	×	
cfc			×	×			×	

On voit que le rapport des deux premières distances interréticulaires diffère selon qu'il s'agit d'un CS, CC ou CFC. C'est un critère pour identifier la structure. Calculons des distances d_{hkl} associées aux raies en utilisant la formule de Bragg. On trouve $d_2/d_1 = 0.864 \simeq \sqrt{3}/2$ donc le réseau est un CFC. Le paramètre de maille est alors $a = 2d_{200} = 3.58 \text{ \AA}$.

raie	1	2	3	4	5	6	7	8
angle	21.8	25.4	37.2	45.4	47.8	58.8	68.6	72.7
d_{hkl}	2.07	1.79	1.275	1.083	1.041	0.9	0.83	0.807
cfc	111	200	220	311	222	400	331	420