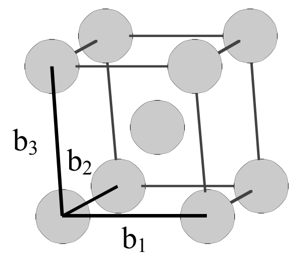
CPC 2 : Diffraction par un cristal

1. Structure, maille directe conventionnelle et réciproque



1. La maille contient deux atomes de fer dont les coordonnées réduites sont : $\vec{r}_1$= (0,0,0) et $\vec{r}_2$= (1/2,1/2,1/2).
2. On vérifie facilement que le réseau réciproque d'un réseau cubique de paramètre *a* est aussi cubique de paramètre $2\pi/a$.

2. Facteur de structure, Extinctions

1. L'intensité diffusée est non nulle (le cristal étant infini) uniquement lorsque le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ coïncide avec un vecteur du réseau réciproque $\vec{G}$. On écrira :

   $\vec{G} = \vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1^* + k\vec{b}_2^* + l\vec{b}_3^*$. On se sert des entiers *h*, *k*, *l* en tant qu'indices afin de repérer la réflexion de Bragg. L'usage courant est d'utiliser les mêmes lettres que pour les indices de Miller. En pratique, il s'agit des indices de Miller et de tous leurs multiples.

2. Le facteur de structure est défini par : $F(\vec{G}_{hkl}) = \sum_{j=1}^{N} f_j(\vec{G}_{hkl})\exp\left(-i\vec{G}_{hkl} \bullet \vec{r}_j\right)$, *N* étant le nombre d'atomes dans la maille primitive du cristal. Dans le cas présent, il est donné par :

$$F_{hkl} = f_{hkl}\left\{1 + \exp\left[-i\pi\left(h+k+l\right)\right]\right\} = f\left\{1 + (-1)^{h+k+l}\right\}$$

3. Le facteur de structure est nul si la somme $h+k+l$ est impair. On appelle cette condition "***condition d'extinction***".

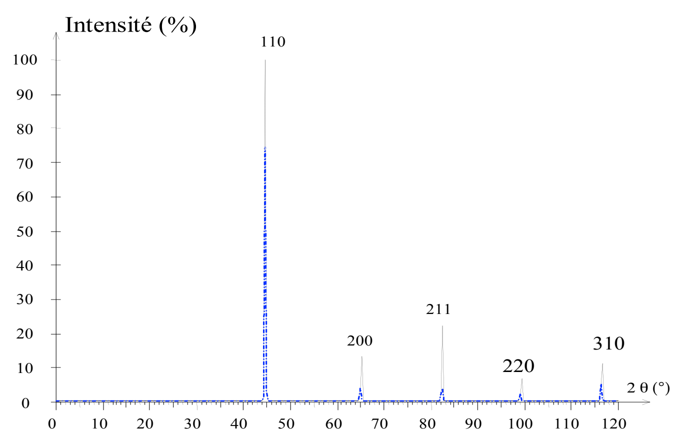
   En résumé, il existe de l'intensité diffusée si $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$ avec la condition supplémentaire que $h + k + l$ est pair.

3. Détermination expérimentale du paramètre de maille du fer

Le tableau ci-dessous donne la liste des réflexions de Bragg pour les valeurs de ϑ les plus petites ainsi que les expressions des distances réticulaires correspondantes.

hkl	Extinction	$d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
100	Oui	-
110	Non	$a/\sqrt{2}$
111	Oui	-
200	Non	a/2
210	Oui	-
211	Non	$a/\sqrt{6}$
220	Non	$a/\sqrt{8}$
300	Oui	-
310	Non	$a/\sqrt{10}$

On peut donc indexer les raies de diffractions sur le spectre :



En utilisant la loi de Bragg on déduit le paramètre a = 2,87 Å.

4. De l'importance de choisir une maille primitive

1. La maille cubique est une maille multiple de multiplicité 2. Dans la base $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$, trois vecteurs possibles pour définir la maille primitives sont :

$$\vec{a}_1 : \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 : \begin{pmatrix} -1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 : \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

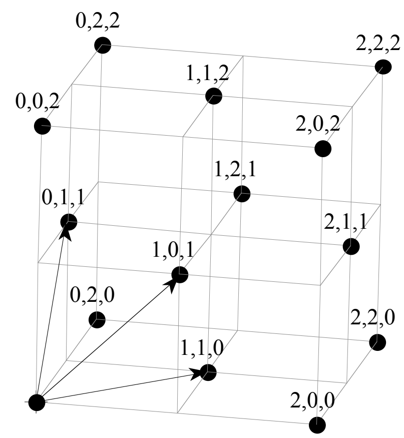
Le volume de la maille primitive est égal à $a^3/2$.

Dans la base orthonormée $(\vec{i},\vec{j},\vec{k})$ le vecteur $\vec{a}_1^*$ a pour coordonnées

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{\left(\frac{a^3}{2}\right)}\begin{pmatrix} -a/2 \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} a/2 \\ -a/2 \\ a/2 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Dans la base $\left(\vec{b}_1^*,\vec{b}_2^*,\vec{b}_3^*\right)$, les trois vecteurs de la base $\left(\vec{a}_1^*,\vec{a}_2^*,\vec{a}_3^*\right)$ ont pour coordonnées

$$\vec{a}_1^* : \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2^* : \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3^* : \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$



2. La base $\left(\vec{a}_1^*,\vec{a}_2^*,\vec{a}_3^*\right)$ décrit complètement le réseau réciproque puisqu'elle est construite à partir d'une maille primitive. Les coordonnées *H, K, L* de $\vec{G} = H\vec{a}_1^* + K\vec{a}_2^* + L\vec{a}_3^*$ sont des entiers relatifs quelconques. Ce même vecteur a pour expression dans la base $\left(\vec{b}_1^*,\vec{b}_2^*,\vec{b}_3^*\right)$:

$$\vec{G} = (H+L)\vec{b}_1^* + (H+K)\vec{b}_2^* + (K+L)\vec{b}_3^* = h\vec{b}_1^* + k\vec{b}_2^* + l\vec{b}_3^*.$$

On remarque alors que la somme des indices *h, k, l* est toujours paire :

$$h + k + l = 2\,(H + K + L)$$

La figure ci-dessus montre les nœuds du réseau réciproque. Le maillage cubique $\left(\vec{b}_1^*,\vec{b}_2^*,\vec{b}_3^*\right)$ permet de voir l'absence de tous les nœuds tels que $h + k + l = 2p+1$.

Les vecteurs $\left(\vec{a}_1^*,\vec{a}_2^*,\vec{a}_3^*\right)$ de la maille élémentaire du réseau réciproque sont aussi représentés.

On remarque que le réseau réciproque est cubique faces centrées de paramètre $4\pi/a$. On vérifie alors qu'un nœud du réseau réciproque occupe le volume $V^* = \frac{1}{4}\frac{(4\pi)^3}{a^3}$ qui correspond à $\frac{(2\pi)^3}{V}$ où $V = \frac{1}{2}a^3$ est le volume occupé par un nœud du réseau direct.

CPC 3 : Oxydation de la surface d'un cristal de nickel

1. $E = e \cdot V = 156\, eV = \dfrac{p^2}{2m}$

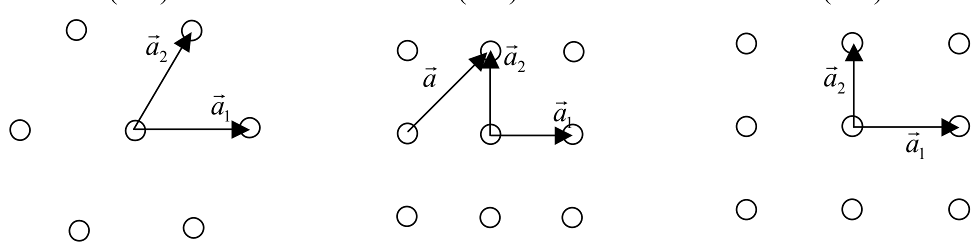
$p = \hbar k = \dfrac{h}{\lambda}$ $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{2mE}} = \dfrac{1{,}227}{\sqrt{E}}$ avec E en eV, λ en nm.

$\lambda = 0{,}098\ nm \approx 1$ Å

$\lambda < a$: la longueur d'onde doit être inférieure ou de l'ordre de a pour qu'il y ait diffraction (cf loi de Bragg : $\lambda = 2d\sin\theta$)

2. Les réseaux directs sont :

(111) (100) (110)

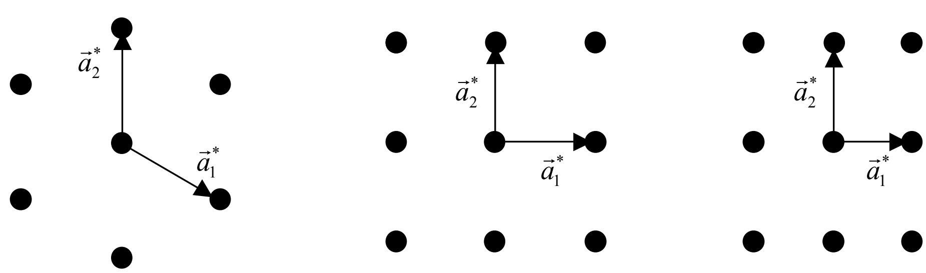


$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a/\sqrt{2}$ — Réseau hexagonal

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a/\sqrt{2}$ — réseau carré

$|\vec{a}_1| = a$; $|\vec{a}_2| = a/\sqrt{2}$ — réseau rectangle

3. Les images de diffraction correspondantes auront respectivement l'allure des réseaux réciproques ci-dessous :

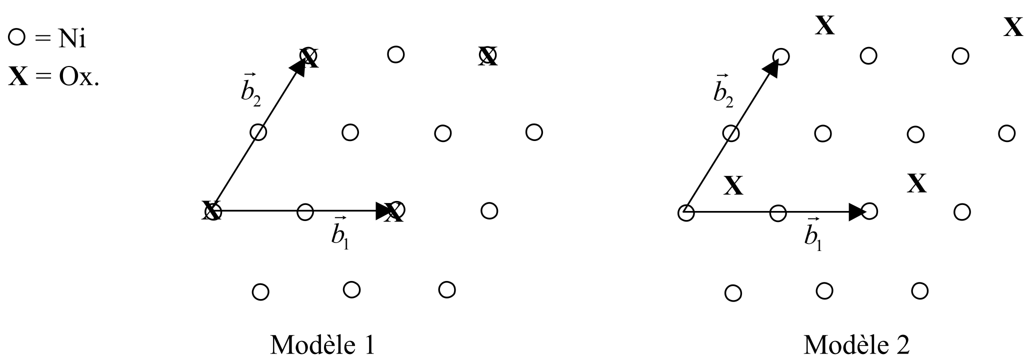


$|\vec{a}_1^*| = |\vec{a}_2^*| = 2\pi \dfrac{2\sqrt{2}}{a\sqrt{3}}$ — Réseau hexagonal

$|\vec{a}_1^*| = |\vec{a}_2^*| = 2\pi \dfrac{\sqrt{2}}{a}$ — réseau carré

$|\vec{a}_1^*| = \dfrac{2\pi}{a}$; $|\vec{a}_2| = \dfrac{2\pi\sqrt{2}}{a}$ — réseau rectangle

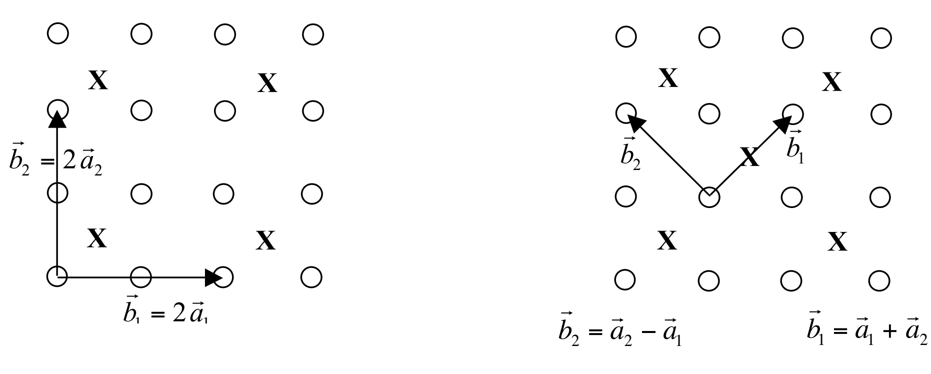
4. Des taches supplémentaires, c'est-à-dire des nœuds dans le réseau réciproque, apparaissent à mi-distance des nœuds primitifs. Les nouveaux vecteurs du RR sont donc $\vec{b}_1^* = \vec{a}_1^*/2$ et $\vec{b}_2^* = \vec{a}_2^*/2$. On en déduit que ceux du réseau direct sont doublés : $\vec{b}_1 = 2\vec{a}_1$ et $\vec{b}_2 = 2\vec{a}_2$. La nouvelle maille primitive comporte donc 4 atomes de nickel, pour sans doute un oxygène adsorbé. Il y a donc adsorption d'un oxygène sur une maille sur 4, mais sans qu'on puisse le localiser, sur un atome de Ni ou dans la maille :



On peut aussi considérer qu'on a superposition d'un réseau oxygène à un réseau nickel ; on passe du modèle 1 au 2 par simple translation du réseau oxygène. Celui-ci, sous-réseau de celui du nickel, impose son réseau comme réseau global.

C'est le modèle 2 qui correspond à la réalité.

5. En cas d'exposition brève, les observations sont les mêmes que pour la face (111) : le doublement des vecteurs de base indique l'adsorption d'un oxygène pour 4 Ni (en centre de maille, figure de gauche ci-dessous). L'exposition prolongée conduit à de nouveaux vecteurs du RR : $\vec{b}_1^* = \left(\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*\right)/2$ et $\vec{b}_2^* = \left(\vec{a}_2^* - \vec{a}_1^*\right)/2$, et en module : $\left|\vec{b}_1^*\right| = \left|\vec{b}_2^*\right| = \left|\vec{a}_1^*\right|/\sqrt{2}$. Les vecteurs $\vec{b}_i$ du réseau direct sont donc multipliés par $\sqrt{2}$, et tournés à 45° des vecteurs initiaux $\vec{a}_i$. Le taux de recouvrement a doublé, il est maintenant d'un oxygène pour 2 Ni (figure de droite ci-dessous).



exposition brève

exposition prolongée