

Série 4: Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X

Exercice 5 : Influence du facteur de forme atomique

1

1. Cad du KBr

Raies N°	$2\theta_i^\circ$	θ_i°	$d_i(hkl)$ (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$(h\ k\ l)$	$a(\text{Å})$
1	23,40	11,70	3,7995	1	(111)	6,581
2	27,05	13,525	3,2946	4/3	(200)	6,589
3	38,6	19,3	2,3312	8/3	(220)	6,594
4	45,6	22,8	1,9883	11/3	(311)	6,594
5	47,75	23,875	1,9037	4	(222)	6,595
6	55,75	27,875	1,6480	16/3	(400)	6,592
7	61,3	30,65	1,5114	19/3	(331)	6,588
8	63,05	31,525	1,4736	20/3	(420)	6,590

Le réseau est cubique à faces centrées.

Les résultats sont identiques à ceux de NaCl.

2

2. Cas du KCl

Raies N°	$2\theta_i^\circ$	θ_i°	$d_i(hkl)$ (Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	(h k l)	a(Å)
1	28,40	14,20	3,141	1	(100)	3,141
2	40,60	20,30	2,221	2	(110)	3,141
3	50,30	25,15	1,813	3	(111)	3,140
4	58,75	29,375	1,571	4	(200)	3,142
5	66,50	33,25	1,405	5	(210)	3,142
6	73,85	36,925	1,283	6	(211)	3,142
7	87,85	43,925	1,111	8	(220)	3,141

3

Les réflexions observées sont caractéristiques d'un réseau cubique simple. Ceci semble indiquer que le chlorure de potassium cristallise dans le réseau de Bravais cubique primitif (P).

3. Ce résultat est surprenant vu que dans ce composé on a changé l'halogène Br par un autre halogène qui est le chlore. A priori les deux composés devraient avoir la même structure.

4. On sait que le facteur de forme f dépend uniquement de la structure électronique car les noyaux sont lourds pour réagir aux photons des rayonnements X. Les structures électroniques des ions K^+ et Cl^- sont données par:

- $K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- $Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Puisque les deux ions ont la même structure électronique les facteurs de forme des ions K^+ et Cl^- seront identiques, donc $f_{K^+} = f_{Cl^-}$.

4

Dans l'expression de l'amplitude de l'onde diffusée pour une structure cristallisant dans un réseau C.F.C (TP 4):

- Pour les $h k l$ tous impairs, l'intensité diffusée A_i est telle que:

$$A_i \propto (f_{K^+} - f_{Cl^-})^2 = 0$$

- Pour les $h k l$ tous pairs, l'intensité diffusée est telle que:

$$A_p \propto (f_{K^+} + f_{Cl^-})^2 = 4f^2$$

Pour les hkl tous impairs on voit que A_i est nul, ce qui explique l'extinction des rais d'indices impairs pour un réseau C.F.C. En réalité le réseau associé à KCl est un cubique faces centrées de paramètre du réseau double de celui calculé précédemment.

5

Donc on peut écrire le tableau des réflexions permises :

Raies N°	$(h k l)_{\text{observé}}$	$(h k l)_{\text{réel}}$
1	(1 0 0)	^s (2 0 0)
2	(1 1 0)	(2 2 0)
3	(1 1 1)	(2 2 2)
4	(2 0 0)	(4 0 0)
5	(2 1 0)	(4 2 0)
6	(2 1 1)	(4 2 2)
7	(2 2 0)	(4 4 0)

6