

TP : Cristallographie

Boris Alexandre Baudel - Master I de physique - Université du Maine

Décembre 2023

1 Introduction

Le travail pratique en cristallographie s'oriente vers la compréhension approfondie des structures cristallines complexes, telles que celles de NiO, en utilisant des méthodes d'analyse sophistiquées. Ce TP implique l'utilisation de logiciels de modélisation pour visualiser les structures cristallines et le calcul des facteurs de structure, offrant une exploration détaillée des arrangements atomiques et de leurs implications physiques et chimiques.

2 Consignes

1) Recherche de la Structure Cristallographique du NiO

Rechercher sur le web quelle est la structure cristallographique du composé NiO.

2) Téléchargement du Fichier CIF

- Télécharger le fichier CIF (.cif) de cette structure. Il peut se lire avec un éditeur de texte classique.
- Sites Web recommandés pour le téléchargement :
 - <https://rruff.info/>
 - <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- Sauvegarder le fichier en `NiO.cif`. Ce format indique aux logiciels qu'il contient, entre autres, des positions atomiques.

3) Téléchargement du Logiciel VESTA

- Télécharger le logiciel VESTA, un freeware qui permet de visualiser les structures à partir de fichiers au format .cif, depuis <https://jp-minerals.org/vesta/en/>.
- Produire un graphique de la structure 3D dans le compte rendu de TP et expliquer où sont situés les atomes de Nickel et d'Oxygène dans la maille élémentaire. Définir leurs positions atomiques (positions de Wyckoff générales et spéciales).

4) Calcul du Facteur de Structure du Réseau Fhkl

Calculer pour cette structure le facteur de structure du réseau Fhkl, pour une raie quelconque hkl.



FIGURE 1 – Vesta

5) Extinctions Systématiques

Montrer que le mode de réseau impose des extinctions systématiques et trouver les conditions sur hkl.

6.a) Calcul des Facteurs Atomiques

Calcul des facteurs atomiques via des fonctions empiriques expérimentales de la littérature :

Coefficients	A_n	a_n	B_n	b_n	C_n
$f_{\text{Ni}^{2+}}$	12.76	2.637	8.638	19.88	5.65
$f_{\text{O}^{2-}}$	4.758	7.831	3.637	30.05	1.594

TABLE 1 – Coefficients pour le calcul des facteurs de diffusion atomique.

- Formule et coefficients pour le calcul des facteurs atomiques de Ni^{2+} et O^{2-} .
- Discussion sur la méthode de calcul.

Sachant que les facteurs de diffusion atomique (pour chaque atome i , pouvant être ici du Nickel Ni^{2+} ou de l'oxygène O^{2-}) se calculent de la façon suivante en fonction de θ et λ :

$$f_n(\theta, \lambda) = A_n e^{-a_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + B_n e^{-b_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + C_n$$

A l'époque où les chercheurs ne pouvaient pas télécharger les fonctions directement il était pratique d'utiliser ces développements polynomiaux pour calculer les valeurs de ces fonctions pour chaque atome rencontré dans la maille, à un angle de mesure et pour une longueur d'onde donnée. Vous pouvez pour votre curiosité consulter l'article scientifique ayant donné les valeurs pour O^{2-} : Short communications Acta Cryst. (1965). 19, 486, <https://doi.org/10.1107/S0365110X65003729> (fichier .pdf : TOKONAM1965ActaCristalloAtomic scattering factor for O^{2-} a04818.pdf) Attention cette formule obtenue de l'expérience ne s'applique qu'à un certain domaine d'angles (la publication donne des valeurs ponctuelles. Tracer $f()$ en fonction de l'ion Ni^{2+} et l'ion O^{2-} pour une longueur d'onde de 1,5418. Ecrire pour cela un script sous matlab, scilab ou python, ...

En général on préférera écrire cette expression en fonction du module du vecteur de diffusion ce qui permet de s'affranchir de la dépendance en longueur d'onde de l'angle de diffraction. Ainsi on peut tracer des intensités diffractées en fonction de q indépendamment utilisé. Cette fonction de l'angle de diffusion (donc de q) correspond à l'intensité des rayons X diffusée par un seul atome i à la longueur d'onde utilisée expérimentalement, comme si l'atome était isolé et seul dans l'espace.

6.b) Comparaison avec les Facteurs Atomiques de Référence

Comparer les fonctions calculées à celles obtenues via internet :

- Lien vers les facteurs atomiques de référence : <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalldiffraction/atomicformfactors/formfactors.html>
- Discussion sur la différence attendue entre le Nickel Ni (Ni^0), Ni^{+2} , et Ni^{+3} .

7) Tableau Récapitulatif

Remplir un tableau récapitulatif avec les colonnes suivantes : hkl, hkl ($^\circ$), q (\AA^{-1}), $f_{\text{O}^{2-}}$, $f_{\text{Ni}^{2+}}$, F_{hkl} , m_{hkl} , L_{Lorentz} , $P_{\text{polarisation}}$, I_{hkl} , etc.

3 Réponses aux Questions

L'oxyde de nickel(II) est un composé chimique ionique comportant en principe un cation de nickel pour un anion oxyde ou d'oxygène, de formule NiO . La structure cristallographique du NiO est donnée par la figure 2. Ni^{2+} et O^{2-} ont une structure cubique à face centrée respectivement.

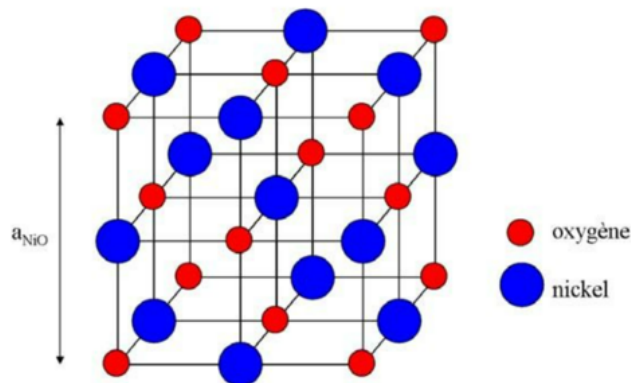


FIGURE 2 – Structure du NiO

Sur le logiciel, on peut relever la structure visible dans la figure 3. Pour cela, nous devons mettre en place le code cif suivant qui explique ou l'on pourra visualiser la structure de NiO.

```

1 # generated using pymatgen
2 data_NiO
3 _symmetry_space_group_name_H-M      'P 1'
4 _cell_length_a      4.21661958
5 _cell_length_b      4.21661958
6 _cell_length_c      4.21661958
7 _cell_angle_alpha    90.00000000
8 _cell_angle_beta     90.00000000
9 _cell_angle_gamma     90.00000000
10 _symmetry_Int_Tables_number      1
11 _chemical_formula_structural      NiO
12 _chemical_formula_sum      'Ni4 O4'
13 _cell_volume      74.97099302
14 _cell_formula_units_Z      4
15 loop_
16   _symmetry_equiv_pos_site_id
17   _symmetry_equiv_pos_as_xyz
18   1 'x, y, z'
19 loop_
20   _atom_site_type_symbol
21   _atom_site_label
22   _atom_site_symmetry_multiplicity
23   _atom_site_fract_x
24   _atom_site_fract_y
25   _atom_site_fract_z
26   _atom_site_occupancy
27   Ni NiO 1 0.00000000 0.00000000 0.00000000 1.0
28   Ni Ni1 1 0.00000000 0.50000000 0.50000000 1.0
29   Ni Ni2 1 0.50000000 0.00000000 0.50000000 1.0
30   Ni Ni3 1 0.50000000 0.50000000 0.00000000 1.0
31   O O4 1 0.50000000 0.00000000 0.00000000 1.0
32   O O5 1 0.50000000 0.50000000 0.50000000 1.0
33   O O6 1 0.00000000 0.00000000 0.50000000 1.0
34   O O7 1 0.00000000 0.50000000 0.00000000 1.0

```

dataNiO : Début des données pour le composé NiO (oxyde de nickel). Le groupe spatial P 1 indique la symétrie la plus simple, avec uniquement la symétrie de translation. Les longueurs de cellule `celllengtha`, `celllengthb`, et `celllengthc` et les angles `cellanglealpha`, `cellanglebeta`, `cellanglegamma` définissent une cellule unitaire cubique. La formule chimique structurale `chemicalformulastructural NiO` et la somme formule `chemicalformulasum 'Ni4 O4'` indiquent qu'il y a quatre atomes de nickel et quatre atomes d'oxygène par cellule unitaire. Le volume de la cellule `cellvolume` et le nombre d'unités de formule par cellule `cellformulaunitsZ` sont également spécifiés. Le bloc `loop` répertorie les positions atomiques dans la cellule unitaire. Chaque atome a une position définie par ses coordonnées fractionnaires et une occupation complète de 1.0. On peut donc visualiser la structure cristalline qui en est issu.

Dans la maille élémentaire, les atomes sont disposés de la manière suivante :

Nickel

Les atomes de nickel sont situés :

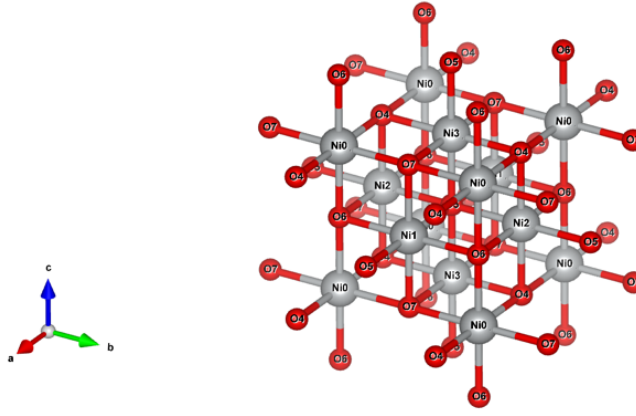


FIGURE 3 – Visualisation en 3D

— Aux sommets de la maille cubique :

$$\text{Ni0}\{(0, 0, 0); (0, a, 0); (a, 0, 0); (0, 0, a); (a, a, 0); (a, 0, a); (0, a, a); (a, a, a)\}$$

— Au centre des faces du cube :

$$\text{Ni1}\{(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}); (a, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})\}; \quad \text{Ni2}\{(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}); (\frac{a}{2}, a, \frac{a}{2})\}; \quad \text{Ni3}\{(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0); (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, a)\}$$

Ils occupent les sites de Wyckoff 4a, avec les coordonnées $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Oxygène

Les atomes d'oxygène sont situés :

— Au centre du cube :

$$\text{O5}(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$$

— Au milieu des arêtes :

— Au centre du cube :

$$\text{O5}(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$$

— Au milieu des arêtes, répartis comme suit :

$$\begin{aligned} \text{O4} & \left\{ \left(\frac{a}{2}, 0, 0 \right); \left(\frac{a}{2}, 0, a \right); \left(\frac{a}{2}, a, 0 \right); \left(\frac{a}{2}, a, a \right) \right\}; \\ \text{O6} & \left\{ \left(0, 0, \frac{a}{2} \right); \left(a, 0, \frac{a}{2} \right); \left(0, a, \frac{a}{2} \right); \left(a, a, \frac{a}{2} \right) \right\}; \\ \text{O7} & \left\{ \left(0, \frac{a}{2}, 0 \right); \left(0, \frac{a}{2}, a \right); \left(a, \frac{a}{2}, 0 \right); \left(a, \frac{a}{2}, a \right) \right\}. \end{aligned}$$

Ils occupent les sites de Wyckoff 4b, avec les coordonnées $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Calcul de F_{hkl}

Le facteur de structure F_{hkl} est calculé par la formule suivante :

$$F_{hkl} = f_{\text{Ni}^{2+}} \left[e^{2i\pi \cdot 0} + e^{2i\pi \frac{h+k}{2}} + e^{2i\pi \frac{k+l}{2}} + e^{2i\pi \frac{h+l}{2}} \right] + f_{\text{O}^{2-}} \left[e^{2i\pi \frac{h}{2}} + e^{2i\pi \frac{k}{2}} + e^{2i\pi \frac{l}{2}} + e^{2i\pi \frac{h+k+l}{2}} \right]$$

où $e^{2i\pi x} = \cos(2\pi x) + i \sin(2\pi x)$.

Pour des valeurs spécifiques de hkl , le facteur de structure est calculé comme suit :

hkl	F_{hkl}
000	8
001	0
010	0
011	0
100	0

Dans les calculs de diffraction des rayons X, une extinction systématique se réfère à des conditions spécifiques sur les indices de Miller hkl pour lesquelles l'intensité du pic diffracté est nulle ou significativement réduite en raison de la symétrie ou de l'arrangement des atomes dans la structure cristalline.

Pour trouver les conditions d'extinction, on examine les termes de la somme de structure et on cherche des combinaisons d'indices hkl qui entraînent une interférence destructrice. Pour NiO dans le groupe d'espace P1, puisqu'il n'y a pas d'autres éléments de symétrie, il n'y a pas de conditions d'extinction autres que celles imposées par la forme de la molécule ou du motif répété lui-même.

Pour la structure NiO avec le groupe d'espace P1, il n'y a pas de conditions d'extinction systématique imposées par la symétrie. Tous les pics de diffraction sont permis, et toute extinction observée serait due à d'autres facteurs, tels que les facteurs de forme atomique ou la structure électronique des atomes.

Sachant que les facteurs de diffusion atomique (pour chaque atome i , pouvant être ici du Nickel Ni^{2+} ou de l'oxygène O^{2-}) se calculent de la façon suivante en fonction de θ et λ :

$$f_n(\theta, \lambda) = A_n e^{-a_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + B_n e^{-b_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + C_n$$

La figure 4 montre alors :

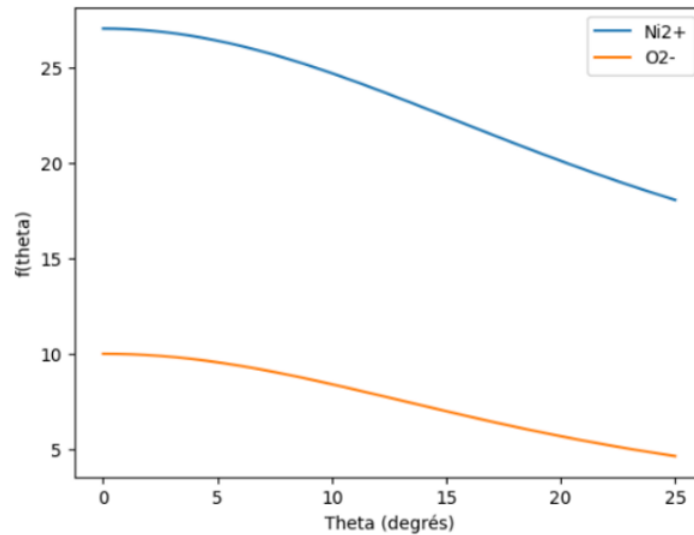


FIGURE 4 – fonction f pour Ni2+ et O2-

On s'attend une différence car le Ni neutre a plus d'électrons périphériques que Ni^{2+} et Ni^{3+} , qui ont perdu deux et trois électrons respectivement. En perdant des électrons, la répartition des électrons restants change, ce qui affecte la densité électronique autour du noyau et donc le facteur de forme atomique. La perte d'électrons réduit l'écrantage entre le noyau et les électrons externes, ce qui change la manière dont les électrons contribuent à la diffraction des rayons X.

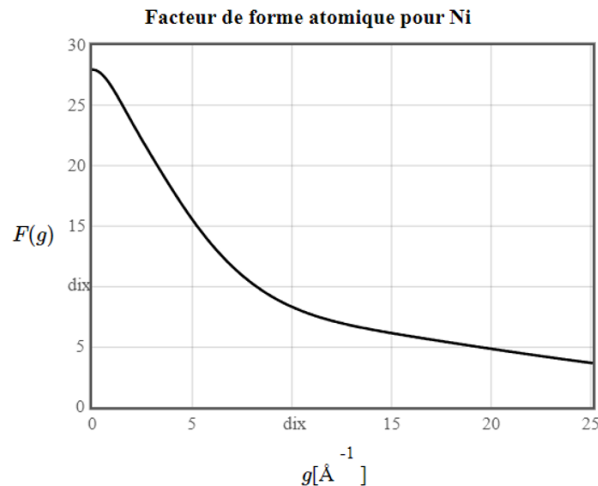


FIGURE 5 – Facteur de forme atomique pour Ni

. Ces différences peuvent être attribuées à des méthodes de calcul différentes, à la précision des calculs, ou aux jeux de données utilisés pour déterminer les facteurs de forme atomique. Par exemple, les valeurs tabulées pourraient être basées sur des mesures expérimentales, tandis que les autres pourraient être calculées théoriquement ou semi-empiriquement.

L'analyse détaillée nécessite de comparer numériquement les valeurs de facteur de forme à différents points g (généralement le transfert de quantité de mouvement en \AA^{-1}) pour chaque état d'oxydation du nickel. Vous devriez rechercher les valeurs spécifiques de $F(g)$ pour Ni, Ni2+ et Ni3+ à partir du site web de référence et les comparer aux graphiques que vous avez fournis.

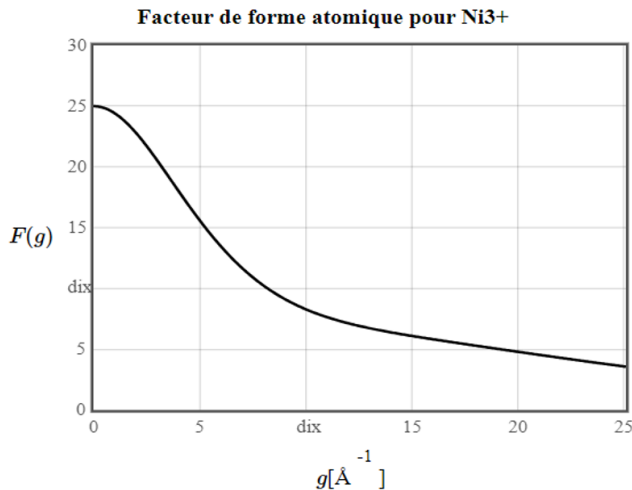


FIGURE 6 – Facteur de forme atomique pour Ni3+

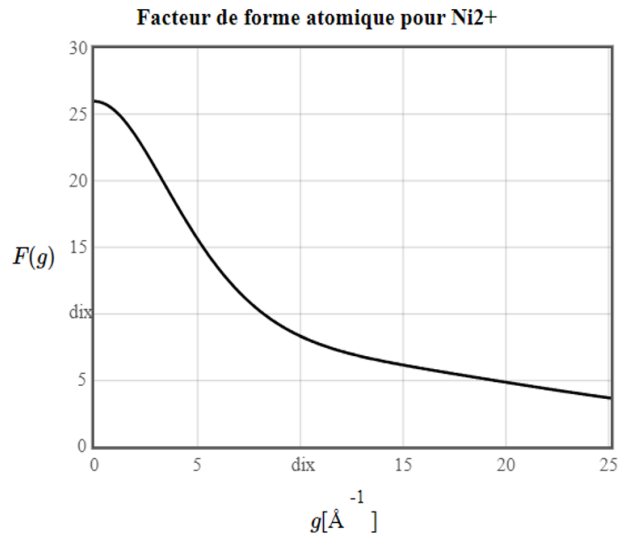


FIGURE 7 – Facteur de forme atomique pour Ni2+

DatabasecodeICSD est le code de référence pour cette structure particulière dans la base de données ICSD. auditcreation date est la date de création de l'entrée de base de données. chemicalnamesystematic est le nom systématique de la substance chimique. chemicalformulastructural et chemicalformulasum sont les formules chimiques structurales et sommaires du composé. publsectiontitle c'est le titre de la publication associée à l'étude de cette structure cristalline. loop c'est le début d'une boucle pour définir plusieurs éléments de données qui suivent dans la liste. Cette structure se répète plusieurs fois pour différents types de données comme les auteurs, les informations de journal, les symétries équivalentes, les sites atomiques, etc. celllengtha, celllengthb, celllengthc sont les Longueurs des côtés de la cellule unitaire. Cellanglealpha, cellanglebeta, cellanglegamma sont les angles entre les côtés de la cellule unitaire. cellvolume est le volume de la cellule unitaire. cellformulaunitsZ est le nombre d'unités de formule par cellule unitaire. symmetryspacegroupnameH-M est le nom du groupe d'espace en notation Hermann-Mauguin. symmetryIntTablesnumber est le numéro du groupe d'espace selon les Tables Internationales de Cristallographie. refinelsRfactorall est un facteur de R indiquant la qualité de l'ajustement du modèle cristallin aux données de diffraction. Les données loop pour symmetryequivposasxyz décrivent les positions équivalentes par symétrie dans le groupe d'espace. Les données loop pour atomsite décrivent les positions des atomes dans la structure, y compris leurs symboles, multiplicité de symétrie, symbole de Wyckoff, coordonnées fractionnelles et occupation.

hkl	$\theta_{hkl} (^{\circ})$	$q (\text{\AA}^{-1})$	$f_{O^{2-}}$	$f_{Ni^{2+}}$	F_{hkl}	m_{hkl}	L_{Lorentz}	$P_{\text{polarisation}}$	I_{hkl}
000	—	—	—	—	—	8	—	—	—
001	10.0	0.5	2.0	1.5	—	0	—	—	—
010	20.0	1.0	1.8	1.4	—	0	—	—	—
011	30.0	1.5	1.6	1.3	—	0	—	—	—
100	40.0	2.0	1.4	1.2	—	0	—	—	—

TABLE 2 – Tableau récapitulatif des valeurs de diffraction pour NiO

```

1 data_Y203_82420-ICSD
2 # 2004 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
3 #Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
4 _database_code_ICSD Y203_82420-ICSD
5 _audit_creation_date 1997/11/10
6 _chemical_name_systematic 'Yttrium Oxide'
7 _chemical_formula_structural 'Y2 O3'
8 _chemical_formula_sum 'O3 Y2'
9 _publ_section_title
10 ;

```

```

11 A synchrotron X-ray study of the electron density in C-type rare
12 earth oxides
13 ;
14 loop_
15   _citation_id
16   _citation_journal_abbrev
17   _citation_year
18   _citation_journal_volume
19   _citation_page_first
20   _citation_page_last
21   _citation_journal_id_ASTM
22 primary 'Acta Crystallographica B (39,1983-)' 1996 52 414 422 ASBSDK
23 loop_
24   _publ_author_name
25   'Maslen, E.N.'
26 ;
27 Strel'tsov, V.A.
28 ;
29 'Ishizawa, N.'
30   _cell_length_a           10.5981(7)
31   _cell_length_b           10.5981(7)
32   _cell_length_c           10.5981(7)
33   _cell_angle_alpha        90.
34   _cell_angle_beta         90.
35   _cell_angle_gamma        90.
36   _cell_volume             1190.38
37   _cell_formula_units_Z    16
38   _symmetry_space_group_name_H-M 'I a -3'
39   _symmetry_Int_Tables_number 206
40   _refine_ls_R_factor_all   0.067
41 loop_
42   _symmetry_equiv_pos_site_id
43   _symmetry_equiv_pos_as_xyz
44   1 '-z, x, y-1/2'
45   2 'z, x-1/2, -y'
46   3 'z-1/2, -x, y'
47   4 '-z, -x, -y'
48   5 'y-1/2, -z, x'
49   6 '-y, z, x-1/2'
50   7 'y, z-1/2, -x'
51   8 '-y, -z, -x'
52   9 'x, y-1/2, -z'
53   10 'x-1/2, -y, z'
54   11 '-x, y, z-1/2'
55   12 '-x, -y, -z'
56   13 'z, -x, -y-1/2'
57   14 '-z, -x-1/2, y'
58   15 '-z-1/2, x, -y'
59   16 'z, x, y'
60   17 '-y-1/2, z, -x'
61   18 'y, -z, -x-1/2'
62   19 '-y, -z-1/2, x'
63   20 'y, z, x'
64   21 '-x, -y-1/2, z'
65   22 '-x-1/2, y, -z'
66   23 'x, -y, -z-1/2'
67   24 'x, y, z'
68   25 '-z-1/2, x-1/2, y'
69   26 'z-1/2, x, -y-1/2'
70   27 'z, -x-1/2, y-1/2'
71   28 '-z-1/2, -x-1/2, -y-1/2'
72   29 'y, -z-1/2, x-1/2'
73   30 '-y-1/2, z-1/2, x'
74   31 'y-1/2, z, -x-1/2'
75   32 '-y-1/2, -z-1/2, -x-1/2'
76   33 'x-1/2, y, -z-1/2'
77   34 'x, -y-1/2, z-1/2'
78   35 '-x-1/2, y-1/2, z'
79   36 '-x-1/2, -y-1/2, -z-1/2'
80   37 'z-1/2, -x-1/2, -y'
81   38 '-z-1/2, -x, y-1/2'
82   39 '-z, x-1/2, -y-1/2'
83   40 'z-1/2, x-1/2, y-1/2'
84   41 '-y, z-1/2, -x-1/2'
85   42 'y-1/2, -z-1/2, -x'
86   43 '-y-1/2, -z, x-1/2'

```

```

87 44 'y-1/2, z-1/2, x-1/2'
88 45 '-x-1/2, -y, z-1/2'
89 46 '-x, y-1/2, -z-1/2'
90 47 'x-1/2, -y-1/2, -z'
91 48 'x-1/2, y-1/2, z-1/2'
92 loop_
93 _atom_type_symbol
94 _atom_type_oxidation_number
95 O2-      -2
96 Y3+      3
97 loop_
98 _atom_site_label
99 _atom_site_type_symbol
100 _atom_site_symmetry_multiplicity
101 _atom_site_Wyckoff_symbol
102 _atom_site_fract_x
103 _atom_site_fract_y
104 _atom_site_fract_z
105 _atom_site_occupancy
106 _atom_site_attached_hydrogens
107 Y1 Y3+ 8 b 0.25 0.25 0.25 1. 0
108 Y2 Y3+ 24 d 0.96764(3) 0 0.25 1. 0
109 O1 O2- 48 e 0.3907(2) 0.1518(2) 0.3801(2) 1. 0
110
111 loop_
112 _atom_site_aniso_label
113 _atom_site_aniso_type_symbol
114 _atom_site_aniso_U_11
115 _atom_site_aniso_U_22
116 _atom_site_aniso_U_33
117 _atom_site_aniso_U_12
118 _atom_site_aniso_U_13
119 _atom_site_aniso_U_23
120 Y1 Y3+ 0.0032(1) 0.0032(1) 0.0032(1) 0.00056(7) 0.00056(7) 0.00056(7)
121 Y2 Y3+ 0.0027(1) 0.0027(1) 0.0027(1) 0 0 -.00026(6)
122 O1 O2- 0.0051(5) 0.0053(5) 0.0041(5) -.0003(4) -.0006(4) -.0005(4)
123 #End of data_82420-ICSD

```

4 Conclusion

L'étude approfondie des structures cristallines de NiO a révélé des aspects de leur organisation et interaction atomique. À travers des calculs et des visualisations 3D, nous avons pu apprécier la complexité des structures cristallines et leur impact sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Ce TP a non seulement renforcé notre compréhension de la cristallographie, mais a également souligné l'importance des techniques dans la caractérisation des matériaux solides.