

LC.6 Caractérisations de solides

Léo

| Élément imposé – Solides cristallins

Niveau : DUT 2ème année

Pré-requis :

- Notions de cristallographie (mailles et noeuds, types de maille) (L1)
- Optique : interférences (L2) et diffraction (Lycée)
- Géométrie dans l'espace (Lycée)

Difficultés :

- Se représenter les plans réticulaires

Activité :

- TP : Préparation de pérovskite et analyse par DRX pour comparer les effets des métaux
- TD : Reconnaître des plans réticulaires et déduire des diffractogrammes des informations sur la maille
- TD : utiliser des techniques différentes pour caractériser un solide cristallin

Biblio :

- Introduction à la chimie du solide Smart Moore
- Techniques de l'ingénieur Texture des matériaux pulvérulents et poreux, 2003 ROUQUEROL
- Kittel
- Atkins
- H prépa matériaux inorganiques
- Actualités chimiques : N°346 nov 2010 p24 // N° 387-388-389 oct 2014 // N°364-365 juillet 2012 (p73, 82, 90)

Plan proposé

1	Diffraction aux rayons X	2
1.1	indices de Miller	2
1.2	Loi de Bragg	2
1.3	DRX sur la perovskite	3
2	D'autres types de maille	4
2.1	Extinctions systématiques	4
2.2	Dans le cas d'un solide nanostructuré	5
3	Autres techniques de caractérisations	5

3.1	Microscopie électronique	5
3.2	Spectroscopie Raman et IR	6

Intro pédagogique

Suite de la cristallographie de 1ère année

Evaluation diagnostic (QCM) pour vérifier si les notions de cristallographie de base sont acquises Objectifs :

- Comprendre la loi de Bragg et savoir l'utiliser
- comprendre que les techniques sont complémentaires

Leçon

Intro

Cours précédent :

1 Diffraction aux rayons X

1.1 indices de Miller

Indices de Miller : hkl pour dire qu'ils coupent h fois sur l'axe des x , k sur l'axe des y , l sur l'axe des z (donc en a/h , b/k , c/l) 0 si parallèle. Si négatif, barre, mais hkl et barre(hkl) représentent les mêmes plans. $hx + ky + lz=0$

Normale au plan $\vec{N}_{hkl} = h\frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} + k\frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} + l\frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$ avec V le volume de la maille.

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{N}_{hkl}|}$$

Pour une maille orthorombique, distance entre 2 plans réticulaires :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \text{ qui devient pour une maille cubique : } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

1.2 Loi de Bragg

1912 : Von Laue démontre la diffraction des RX au sulfate de cuivre pour montrer la nature ondulatoire (cliché de Laue)

1913 : Bragg père et fils en 1913 pour structure NaCl, KCl, ZnS, CaCO₃ et diamant : que certaines orientations du cristal (différent de réflexion dans un miroir car angles différents) : PN en 1915!

Interférences constructives nécessaires = différence de marche = multiple de la longueur d'onde.

Démo : surface d'onde, on retrouve θ (// Interféromètre de Michelson, mais il faut bien comprendre que plan = vision de l'esprit)

Equation de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})$. angle unique pour chaque famille de plan (donc indice sur l'angle inutile). ((Comme la reflexion du second ordre en hkl ne peut être distinguée du premier ordre en $2h2k2l$, on peut écrire : $\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$))

Problème de phase??

1.3 DRX sur la perovskite

Pourquoi rayon X : Distance entre atomes de l'ordre de la longueur d'onde 1\AA
Cristallographie X permet de déterminer les cartes de densité électronique (mais pas noyaux)

Diffraction X : permet une vue moyennée (pas de vision des défauts). Mais précision à qq 10 aies de picomètres

Mettre au carré pour le calcul : $m = h^2 + k^2 + l^2$

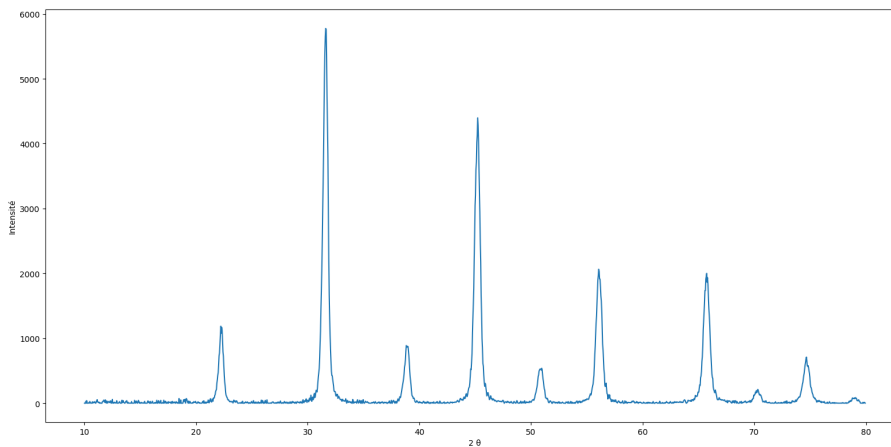


Figure 1 – Figure de diffraction à $\lambda = 1.5406 \text{\AA}$ de la perovskite KNiF3

L. Titre

2θ	$d = \lambda/2\sin(\theta)$	m_{n+1}/m_n	$m = h^2 + k^2 + l^2$	(h, k, l)	Nombre d'équivalents
22,22	3,995	0,50	1	(1,0,0)	3
31,62	2,83	0,67	2	(1,1,0)	3
38,95	2,31	0,75	3	(1,1,1)	1
45,23	2,00	0,80	4	(2,0,0)	3
50,84	1,79	0,83	5	(2,1,0)	6
56,07	1,64	0,7	6	(2,1,1)	3
65,74	1,42	0,89	8	(2,2,0)	3
70,3	1,34	0,90	9	(2,2,1)	3
74,67	1,27		10	(3,1,0)	6

TABLEAU 1 – KNiF₃

Angles informant sur paramètres de maille

2 D'autres types de maille

2.1 Extinctions systématiques

Intensités permettent aussi de trouver des infos. On se place dans le cas d'un cristal infini

l prop $|F_{hkl}|^2$ avec F_{hkl} facteur de structure

Et facteur de structure est $F_{hkl} = \sum_i^N f_o e^{2i\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$ avec f_o Facteurs de diffusion propres à l'atome, proportionnel au nombre d'électron de l'espèce.

Facteurs de diffusion f_o . Atome lourd donne réflexions plus intenses.

cubique P différent de Cubique C et F car interférences destructives = extinctions systématiques.

Démonstration dans le cas KBr CFC : dessin maille Coordonnées Br⁻ (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) Coordonnées K⁺ (1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2), (1/2, 1/2, 1/2)

Donc $F_{hkl} = \sum_i^N f_o e^{2i\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} = f_{Br^-} (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)}) + f_{K^+} (e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l} + e^{i\pi(h+k+l)})$

Dans le cas où

— h+k+l paire :

1. tous pairs : $F_{hkl} = 4f_{Br^-} + 4f_{K^+}$

2. 2 impairs : $F_{hkl} = 0$

— h+k+l impaire :

1. tous impairs : $F_{hkl} = 4f_{Br^-} - 4f_{K^+}$

2. 2 pairs : $F_{hkl} = 0$

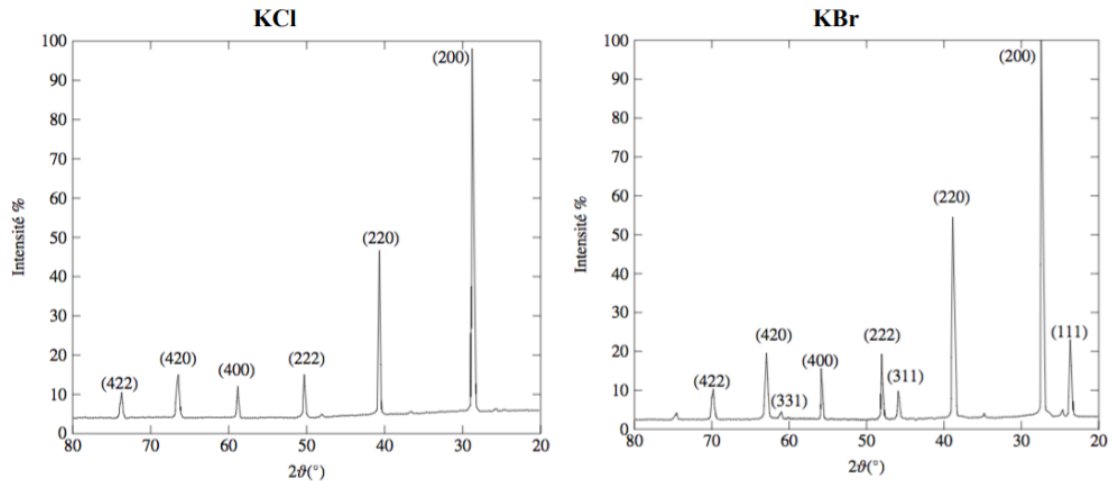


Figure 2 – Diffractogrammes KBr et KCl (Kittel)

KBr F KCl F (mais K et Cl même nombre d'électrons : tous impaires $F_{hkl} = 0$)
 [Tableau des valeurs possibles.] Règles systématiques, mais calcul de fréquence nécessaire pour vérifier les coïncidences

KBr F KCl F (mais K et Cl même nombre d'électrons : tous impaires $F_{hkl} = 0$)

KNiF₃ : Tout les plans réticulaires donnent un pic visible, on peut donc conclure que KNiF₃ cristallise dans une maille cubique primitive.

De la même manière : éléments de symétrie induisent également des extinctions systématiques. Symétrie élevée rend plus facile à déduire.

KBr F KCl F (mais K et Cl même nombre d'électrons)

2.2 Dans le cas d'un solide nanostructuré

Silice nanostructurée : cristallisation de silice autour de Micelle

Détermination du paramètre de maille $L = \frac{d}{\cos(30)}$

3 Autres techniques de caractérisations

3.1 Microscopie électronique

— Microscopie électronique à Balayage MEB (SEM) : microscopie électronique capable de produire des images 3D en haute résolution de la **surface** d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Exemple : fluorure de lanthanide YbF₃

— Microscopie électronique à transmission MET (TEM) : faisceau d'électrons est « **transmis** » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre (voire 0,04 nm) **Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques. PN 1986** On voit les plans réticulaires!!

3.2 Spectroscopie Raman et IR

Raman : similaire à IR, avec états imaginaires : information sur les vibrations possibles, et donc les voisins proches : environnement direct

Conclusion

Plusieurs techniques pour compléter la DRX pour les solides cristallin
Ouverture : BET, thermogravimétrie, IR, RMN

Notes

Diffraction rayons X

Coordonnées fractionnaires : $x/a, y/b, z/c$

Production des rayons X : filament en tungstène chauffé électriquement émet des électrons qui sont accélérés sous une diff de potentiel (20-50kV) frappent une anode refroidie à l'eau, qui émet alors un spectre continu de radiations X (blanches) avec superposition de 2 pics intenses et fins : K_α et K_β (caractéristiques du métal). Souvent cuivre et molybdène (électron $n=1$ expulsé et remplacé par un autre électron, donc production du RX). K_α ($n=2$) et K_β ($n=3$) ((en fait doublets). Si Z augmente, λ diminue.

DRX : monochromatique. Sélection de K_α en éliminant K_β (avec feuille d'un métal Z-1, nickel pour cuivre). Obtention d'un faisceau monochromatique après réflexion sur un monocristal (graphite par ex).

Bibliothèque JCPDS

Possibilité de déterminer diagramme de phase

Facteur de structure $F_{hkl} = \sum f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$

Distribution de densité électronique : $\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F_{hkl} e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$

I_{hkl} proportionnel à F_{hkl}^2 donc on prend la racine de l'intensité.

Méthode de Patterson (atome lourd) ou méthodes directes

Diffraction par neutron possible aussi

Autres techniques

Techniques efficaces en liquide

IR et RMN : attention RMN du solide : pic beaucoup plus larges

Solide : anisotropie (alors qu'en liquide moyenné par mouvement brownien) : cristallite orienté mais figé : pour tout pour le proton (interactions dipolaires même ordre de grandeur que Larmor) → cristallin encore plus marqué!!

Renseigne sur le désordre

T2 court, plein d'écho de spin

Expansion du spectre statique et position du max

Thermogravimétrie

ATG : technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Lors de la calcination, des fumées se dégagent du solide. Ces fumées sont d'abord acides, ce qui correspond à un dégagement de HCl gazeux. Elles deviennent ensuite blanchâtres et basiques en raison d'un dégagement gazeux conjoint de HCl et d'ammoniac (NH3). Le solide se carbonise et devient rapidement noir. Enfin, au bout de trois heures, le solide devient à nouveau intégralement blanc, ce qui témoigne du passage en phase gazeuse du carbone présent dans l'échantillon sous la forme de monoxyde ou de dioxyde.

Différence de masse volumique

BET

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie qui a pour but d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide

Amorphe = RMN

BET

silice

Techniques de l'ingénieur

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide; il est habituellement exprimé en cm³ par gramme de solide. Ce volume poreux n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte.

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface : adsorption physique

En pratique, la caractérisation de la texture des matériaux divisés repose essentiellement sur l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction

isotherme d'adsorption : pression relative d'équilibre (ici la pression de référence p_0 est prise égale à la pression de vapeur saturante).

Courbe BET : degazer l'échantillon (vide ou chauffage correct) - mesure de pression avec masse : gravimétrie d'adsorption (mieux à des températures ambiantes que manométrie)

$a = \frac{A}{m^s} = \frac{n_m^a}{m^s} N_A \sigma_m$ la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire; peut être appelée capacité monomoléculaire; — l'aire m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire

L'estimation de la valeur m de l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire peut se faire par l'utilisation de la relation : $\sigma_m = f(M/\rho^l N_A)^{2/3}$ donnée par Emmett et Brunauer [17] avec f facteur qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire (= 1,091 dans le cas d'un arrangement hexagonal compact), M masse molaire de l'adsorbable, ρ^l masse volumique de l'adsorbable liquide,

Une détermination approchée de la valeur de n_m^a peut être effectuée en recherchant le point B (qui est au début de la partie quasi linéaire) sur l'isotherme d'adsorption

Questions/Réponses

Questions

Réponses

Titre.

Debrief

Plan possible : I- Diffraction des rayons X a. Observation expérimentale du phénomène de diffraction b. Plans réticulaires et indices de Miller c. Loi de Bragg II- Analyse de diffractogrammes a. Informations tirées de la position des pics de diffraction b. Informations tirées des intensités des pics de diffraction III- Autres techniques de caractérisation des solides