

LC 6 : Caractérisation de solides

Élément imposé : Solides cristallins

Niveau : DUT 2e année car prérequis

Prérequis :

- Notions de cristallographie de base : maille, noeuds, type de maille (DUT 1)
- Optique diffraction (Lycée) et interférence (DUT 2)
- Géométrie de l'espace (Lycée)

Difficultés :

- Géométrie dans l'espace
- Se représenter les plans réticulaires

Séquence pédagogique

- TP Préparation de pérovskite et DRX
- TD Extraire des informations sur les plans réticulaires à partir du diffractogramme.
- TD Utiliser différentes techniques pour caractériser un solide cristallin

Biblio : Smart Moore Kittel (diffractogramme) Atkins H prépa Actualité chimique (octobre 2014 388-389-390, Novembre 2010 346)

On commence la séquence par une évaluation diagnostique

Objectifs :

- Apprendre et comprendre la loi de Bragg
- Savoir combiner les techniques pour caractériser correctement

Introduction

L'année précédentes, notions de cristallographie qui ont permis de classer les mailles en réseau de Bravais. Ajd on apprend à les déterminer, en majorité par la DRX.

1 Diffraction aux rayons X

1.1 Indices de Miller

Les **indices de Miller** (h, k, l) permettent de caractériser les plans réticulaires que l'on peut construire dans la maille. h caractérise le paramètre a, k le b et l le c. On regarde les coordonnées en lesquelles on coupe les axes.

On s'entraînera en TD. L'intérêt est de définir une normale au plan (h,k,l) notée

$$N_{h,k,l}^{\vec{}} = h \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

avec V le volume de la maille. La distance interréticulaire $d_{hkl} = \frac{1}{|N_{hkl}^{\vec{}}|}$ Pour une maille cubique, $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

1.2 Loi de Bragg

PN 1915 Phys

On envoie de la lumière sur les plans et on calcule la différence de marche pour regarder les interférences constructives. $\delta = 2d_{hkl} \sin \theta$

Donc loi de Bragg :

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

Lien direct avec l'angle du faisceau réfracté.

Comment calculer l'indice.

1.3 Analyse de KNiF3

On utilise une longueur d'onde de rayon X : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

2θ	$d = \frac{\lambda}{\sin \theta}$	$\frac{m_n}{m_n+1}$	$m = h^2 + k^2 + l^2$	(h,k,l)
22,22	3,995	0,5	1	(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)
32,62	2,83	0,67	2	(1,1,0), (1,0,1), (0,1,1)
38,95	2,39	0,75	3	(1,1,1)
45,23	2,00		4	(2,0,0), (0,2,0), (0,0,2)

avec $\frac{d_n^2}{d_{n+1}^2} = \frac{m_n+1}{m_n}$

2 D'autres types de maille

2.1 Extinctions systématiques

$I \propto F_{hkl}$ Avec F_{hkl} le facteur de structure de la maille On a :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i \exp 2i\pi(hx + ky + lz)$$

Avec f_i le facteur de diffusion de l'atome donc proportionnel aux nombres d'électrons.

(x,y,z) les coordonnées fractionnaires On dessine KBr avec K en position (0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) et Br- en (1/2,0,0), (0,1/2, 0), (0,0,1/2, (1/2, 1/2, 1/2) car CFC avec sites octaédriques occupés.

Donc $F_{hkl} = f_k(1+\exp i\pi(h+k)+\exp i\pi(l+k)+\exp i\pi(h+l))+f_{Br}(\exp i\pi(k)+\exp i\pi h+\exp i\pi l+\exp i\pi(h+k+l))$
On remarque que si :

- h+k+l pair :

- H,K,L tous pairs donc $F_{hkl} = 4f_k + 4f_{br}$
- 2 impaires : $F_{hkl} = 0$

- h+k+l impaires :

- H,K,L tous impairs donc $F_{hkl} = 4f_k - 4f_{br}$
- 2 impaires : $F_{hkl} = 0$

On compare avec KCl et on s'aperçoit que si le facteur de structure est une différence et que les facteurs de diffusions sont proches, on ne verra pas les pics.

3 D'autres types de considérations

On peut faire de la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission qui permet d'aller un peu plus loin dans la matière

Conclusion

La DRX est une technique très puissante pour obtenir des informations sur les paramètres de maille mais d'autres techniques sont à notre disposition.

Question :

- Pourquoi séparer les extinctions syst de la DRX ? Apporter des informations supplémentaires au diffractogramme de la perovskite.
- Plans inter réticulaire ?
- Pourquoi DUT ? Cristallo vue en 1ere et 2e année contrairement à certaines filières et ici outils pratiques nécessaires.
- D'autres techniques de caractérisation de solide ? Raman et IR et en général, plus de possibilités sur le solide que sur le liquide : thermogravimétrie, RMN, adsorption BET.
- Pour les solides non cristallins, DRX ? Si le matériau est nanostructuré oui, ex : silice mésoporeuse (amorphe) avec des micelles comme templates.
- KNiF_3 perovskite ? Associé à une structure dans la vision cristallographique mais minéralogiquement, oxyde de Fer ou de Manganèse.
- Comment définir un rayonnement X ? $\lambda \simeq \text{Å}$ On les génère avec un flux d'électrons généré par du tungstène qui vient arracher des électrons de coeur de métaux qui vont être comblés en émettant un rayon X.
- Dans la figure de Von Laue, prononce "diffusion" des rayons X ? Ne pas les assimiler, quel est le caractère du cristal qui peut induire de la diffusion ? On peut utiliser le rayonnement synchrotron dans lequel on peut exploiter les rayons X. On éjecte un électron et il interfère avec d'autres trucs : Xafs qui renseigne sur l'ordre du matériau XANES et EXAFS. Revenons sur la diffusion : Analyse de Debye-Sherrer.
- Diffractogramme = spectre ? Erreur, on balaye l'angle et non la longueur d'onde. Les récepteurs bougent sur une géométrie "à quatre cercles".
- Comment marche la microscopie à transmission ? On voit des rayures fonctions de la densité électronique et de la densité des noyaux. Donc ça marche mieux si ils sont éloignés dans le tableau périodique.
- RMN du solide, principes et écueils ? Champ magnétique fort qui aligne les spins et faire basculer les spins de manière transverse et on observe la précession libre. On fait tourner à l'angle magique pour diminuer le paramètre d'anisotropie. On en tire l'environnement chimique.
- Spectres UV-vis déclinable sur les solides ? Beaucoup plus difficile donc on ne pourra se concentrer que sur des informations qualitatives à moins d'avoir un matériel spécifique. La loi reliée est la loi de Beer-Lambert.
- La loi de Beer-Lambert ne s'applique pas en IR ni Raman. On relie le nombre d'onde grâce à la loi de Hooke. L'intensité dépend des transitions vibroniques. Différences en RAMAN et IR ? On excite un état virtuel et on se désexcite en un état d'énergie un peu supérieure. En IR on observe uniquement les vibrations de moments dipolaires permanents et une différence de paramètre quantique égale à 1. Complémentaire du RAMAN. La loi de Beer Lambert s'applique également en IR.
- En RMN, comment évolue l'intensité du signal ? L'aire des différents pics est relative aux noyaux engagés. On peut faire donc de la quantification mais en IR, le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde donc non.
- Pour la caractérisation des surfaces, quelle technique ? BET pour en déduire la surface spécifique. et les diamètres des pores.
- analyse spectro des surfaces. XPS

Retour

- Element imposé donc faire un peu plus de place au III.
- on a I)3 et II)2 sur l'analyse avec I sur les principes. Pour avoir un I moins formel, observation expérimentale. Description du rayonnement X, le montage et on dit qu'on veut comprendre la figure.
-