LSM 4.051 : CONTRÔLE CONTINU
durée : 1h

1) A partir des paramètres de maille a, b, c, et α, β, γ, déterminez l'expression des paramètres réciproques a*, b*, c*, α*, β* et γ* du réseau mP. Déduisez-en ceux de oP et hP.

On peut évaluer les paramètres de maille réciproques à partir du tenseur g* = g^{-1} (Méthode matricielle), ou à l'aide des relations $\vec{a}^* = \frac{\vec{b}\wedge\vec{c}}{V}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c}\wedge\vec{a}}{V}$, $\vec{c}^* = \frac{\vec{a}\wedge\vec{b}}{V}$ (Méthode vectorielle).

Méthode matricielle :

On calcule le tenseur métrique : $$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{pmatrix}$$ avec ici $\alpha = \gamma = 90°$

soit : $$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & ac\cos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac\cos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

On inverse pour obtenir g* :

1) Déterminant $$\mathrm{Det}\left(\vec{\vec{g}}\right) = a^2b^2c^2\left(1-\cos^2\beta\right) = a^2b^2c^2\sin^2\beta$$

2) Mineurs $$\vec{\vec{M}} = \begin{pmatrix} b^2c^2 & 0 & ab^2c\,(-\cos\beta) \\ 0 & a^2c^2\left(1-\cos^2\beta\right) & 0 \\ ab^2c\,(-\cos\beta) & 0 & a^2b^2 \end{pmatrix}$$

$$\vec{\vec{M}} = \begin{pmatrix} b^2c^2 & 0 & ab^2c\,(-\cos\beta) \\ 0 & a^2c^2\sin^2\beta & 0 \\ ab^2c\,(-\cos\beta) & 0 & a^2b^2 \end{pmatrix}$$

3) Cofacteurs $$\vec{\vec{C}} = \begin{pmatrix} (-1)^{1+1}b^2c^2 & 0 & (-1)^{1+3}ab^2c(-\cos\beta) \\ 0 & (-1)^{2+2}a^2c^2\sin^2\beta & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^{3+3}a^2b^2 \end{pmatrix}$$

$$\vec{\vec{C}} = \begin{pmatrix} b^2c^2 & 0 & ab^2c\,(-\cos\beta) \\ 0 & a^2c^2\sin^2\beta & 0 \\ ab^2c\,(-\cos\beta) & 0 & a^2b^2 \end{pmatrix}$$

4) Transposée $$\vec{\vec{C}} = \begin{pmatrix} b^2c^2 & 0 & ab^2c\,(-\cos\beta) \\ 0 & a^2c^2\sin^2\beta & 0 \\ ab^2c\,(-\cos\beta) & 0 & a^2b^2 \end{pmatrix}$$

5) $\vec{\vec{g}}^* = \frac{{}^t\vec{\vec{C}}}{\mathrm{Det}\left(\vec{\vec{g}}\right)}$ $$\vec{\vec{g}}^* = \begin{pmatrix} \frac{b^2c^2}{a^2b^2c^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{ab^2c(-\cos\beta)}{a^2b^2c^2\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{a^2c^2\sin^2\beta}{a^2b^2c^2\sin^2\beta} & 0 \\ \frac{ab^2c(-\cos\beta)}{a^2b^2c^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{a^2b^2}{a^2b^2c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$$

$$\vec{g}^* = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{a^2 \sin^2\beta} & 0 & \dfrac{(-\cos\beta)}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \dfrac{1}{b^2} & 0 \\ \dfrac{(-\cos\beta)}{ac\sin^2\beta} & 0 & \dfrac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$$

6) Identification des éléments de matrice de g* :

$$\vec{g} = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^*b^*\cos\gamma^* & a^*c^*\cos\beta^* \\ a^*b^*\cos\gamma^* & b^{*2} & b^*c^*\cos\alpha^* \\ a^*c^*\cos\beta^* & b^*c^*\cos\alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \vec{g} = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{a^2 \sin^2\beta} & 0 & \dfrac{(-\cos\beta)}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \dfrac{1}{b^2} & 0 \\ \dfrac{(-\cos\beta)}{ac\sin^2\beta} & 0 & \dfrac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$$

d'où : $a^* = \dfrac{1}{a\sin\beta}$ $\quad b^* = \dfrac{1}{b}$ $\quad c^* = \dfrac{1}{c\sin\beta}$

puis $\cos\alpha^* = 0 \Rightarrow \alpha^* = 90°$ $\quad \cos\beta^* = -\cos\beta \Rightarrow \beta^* = 180° - \beta$ $\quad \cos\gamma^* = 0 \Rightarrow \gamma^* = 90°$

A partir des paramètres de maille réciproque de mP, on en déduit ceux de oP :

Monoclinique : *a, b, c* $\quad \alpha = \gamma = 90°, \beta$

Orthorhombique *a, b, c* $\quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$ $\quad$ => On impose $\beta = 90°$

d'où : $a^* = \dfrac{1}{a\sin\beta} = \dfrac{1}{a}$ $\quad b^* = \dfrac{1}{b}$ $\quad c^* = \dfrac{1}{c\sin\beta} = \dfrac{1}{c}$

$\alpha^* = 90°$ $\quad \beta^* = 180° - \beta \Rightarrow \beta^* = 90°$ $\quad \gamma^* = 90°$

A partir des paramètres de maille réciproque de *mP*, on en déduit ceux de *hP* :

Monoclinique : *a, b, c* $\quad \alpha = \gamma = 90°, \beta$

Hexagonal $a_h = b_h, c_h$ $\quad \alpha_h = \beta_h = 90°, \gamma_h = 120°$

L'angle obtu est appelé γ_h dans l'hexagonal (angle $\gamma_h = (\vec{a}_h, \vec{b}_h)$)

β dans le monoclinique (angle $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$)

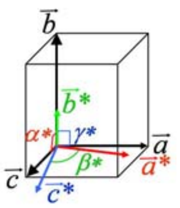
La métrique hexagonale est équivalente à celle monoclinique (mais plus contrainte) si on pose: $\vec{a}_h = \vec{a}$, $\vec{b}_h = \vec{c}$, $\vec{c}_h = \vec{b}$ $\quad \alpha_h = \alpha = 90°$, $\beta_h = \gamma = 90°$, $\gamma_h = \beta = 120°$.

d'où : $a^* = \dfrac{1}{a\sin\beta} \Rightarrow a_h^* = \dfrac{1}{a_h \sin\gamma_h} = \dfrac{2}{\sqrt{3}\, a_h}$ $\qquad \alpha^* = 90° \Rightarrow \alpha_h^* = 90°$

$b^* = \dfrac{1}{b} \Rightarrow c_h^* = \dfrac{1}{c_h}$ $\qquad \beta^* = 180° - \beta \Rightarrow \gamma_h^* = 180° - \gamma_h = 60°$

$c^* = \dfrac{1}{c\sin\beta} \Rightarrow b_h^* = \dfrac{1}{b_h \sin\gamma} = \dfrac{2}{\sqrt{3}\, a_h}$ $\qquad \gamma^* = 90° \Rightarrow \beta_h^* = 90°$

2) Représentez sur un même dessin les réseaux direct et réciproque du réseau mP.



Réseaux direct et réciproque Monoclinique

3) *On considère la chlorite ($Mg_{2,5}$ $Fe_{1,65}$ $Al_{1,5}$) ($Si_{2,2}$ $Al_{1,8}$) O_{10} $(OH)_8$ de paramètres de maille environ égaux à : a = 5,4 Å, b = 9,3 Å, c = 14,3 Å, β = 96,3°.*

a) Calculez l'expression littérale de la distance réticulaire d_{hkl}.

Par définition on a : $d_{hkl} = \dfrac{1}{d_{hkl}^{\ *}}$ avec $d_{hkl}^{\ *2} = \langle hkl|\, \vec{\vec{g}}^* \,|hkl\rangle$ et $d_{hkl}^{\ *} = \sqrt{\langle hkl|\, \vec{\vec{g}}^* \,|hkl\rangle}$

D'après ses paramètres, la chlorite est monoclinique => on connaît la forme de son tenseur g* :

$$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} a^{*2} & 0 & a^*c^*\cos\beta^* \\ 0 & b^{*2} & 0 \\ a^*c^*\cos\beta^* & 0 & c^{*2} \end{pmatrix}$$

et donc $$\vec{\vec{g}}|hkl\rangle = \begin{pmatrix} a^{*2} & 0 & a^*c^*\cos\beta^* \\ 0 & b^{*2} & 0 \\ a^*c^*\cos\beta^* & 0 & c^{*2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ha^{*2} + la^*c^*\cos\beta^* \\ kb^{*2} \\ ha^*c^*\cos\beta^* + lc^{*2} \end{pmatrix}$$

et $$\langle hkl|\left[\vec{\vec{g}}|hkl\rangle\right] = (h \quad k \quad l)\begin{pmatrix} ha^{*2} + la^*c^*\cos\beta^* \\ kb^{*2} \\ ha^*c^*\cos\beta^* + lc^{*2} \end{pmatrix} = h^2a^{*2} + +k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hla^*c^*\cos\beta^*$$

d'où : $$d_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{h^2a^{*2} + +k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hla^*c^*\cos\beta}}$$

b) Calculer les valeurs de d_{001}, d_{010}, d_{011}, d_{002}, d_{100}, d_{012}

Chlorite : *a* = 5,4 Å, *b* = 9,3 Å, *c* = 14,3 Å, β = 96,3°.

D'après la question 1 :

=> a^* = 0,1863Å^{-1} b^* = 0,1075Å^{-1} c^*=0,0704Å^{-1} β^* = 83,7°

D'après la question 3a) :

$$d_{001} = \frac{1}{d_{001}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{0^2a^{*2} + 0^2b^{*2} + 1^2c^{*2} + 2*0*1a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{c^{*2}}} = \frac{1}{c^*}$$ d_{001} = 14,2Å

$$d_{010} = \frac{1}{d_{010}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{0^2a^{*2} + 1^2b^{*2} + 0^2c^{*2} + 2*0*0a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{b^{*2}}} = \frac{1}{b^*}$$ d_{010} = 9,3Å

$$d_{011} = \frac{1}{d_{011}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{0^2a^{*2} + 1^2b^{*2} + 1^2c^{*2} + 2*0*1a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{b^{*2} + c^{*2}}}$$ d_{001} = 7,8Å

$$d_{002} = \frac{1}{d_{002}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{0^2a^{*2} + 0^2b^{*2} + 2^2c^{*2} + 2*0*2a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{2c^{*2}}}$$ d_{002} = 7,1Å

$$d_{100} = \frac{1}{d_{100}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{1^2a^{*2} + 0^2b^{*2} + 0^2c^{*2} + 2*1*0a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{a^{*2}}} = \frac{1}{a^*}$$ d_{001} = 5,4Å

$$d_{012} = \frac{1}{d_{012}^{\ *}} = \frac{1}{\sqrt{0^2a^{*2} + 1^2b^{*2} + 2^2c^{*2} + 2*0*2a^*c^*\cos\beta}} = \frac{1}{\sqrt{b^{*2} + 2c^{*2}}}$$ d_{012} = 5,6Å

c) Grâce à la loi de Bragg, évaluer les angles de Bragg θ_{hkl} correspondants, pour une radiation Cu(Kα) de longueur d'onde λ ~1,54 Å.

Loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$

avec d_{hkl} : Distance interréticulaire entre plans (hkl).

$2\theta_{hkl}$: Angle entre les rayons incident et diffracté par les plans (hkl)

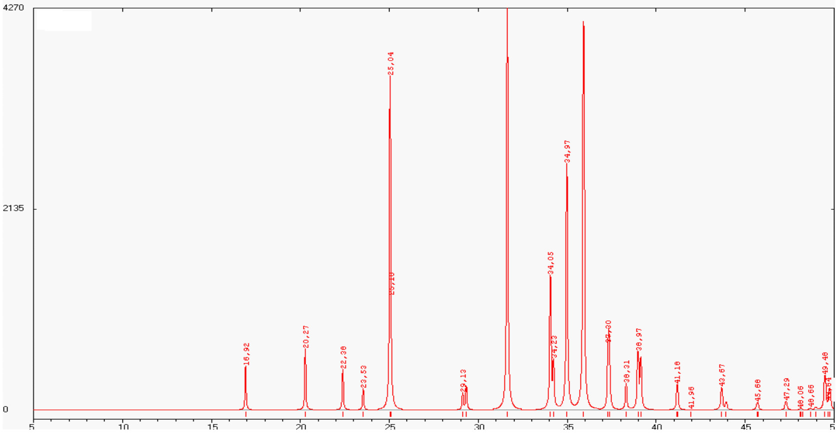
λ : Longueur d'onde des rayons X incidents

On en déduit les angles θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$: $\theta_{hkl} = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$

hkl	001	010	011	002	100	012
d_{hkl} (Å)	14,2	9,3	7,8	7,1	5,4	5,6
θ_{hkl} (°)	3,1	4,7	5,7	6,2	8,2	7,9
$2\theta_{hkl}$ (°)	6,2	9,5	11,3	12,5	16,4	15,8

d) Le diffractogramme de poudre suivant peut-il avoir été obtenu avec de la chlorite ? (justifiez votre réponse).

Diffractogramme inconnu, mesuré avec radiation Cu(Kα), λ ~ 1,54 Å - Les angles $2\theta_{hkl}$ sont indiqués au dessus des pics

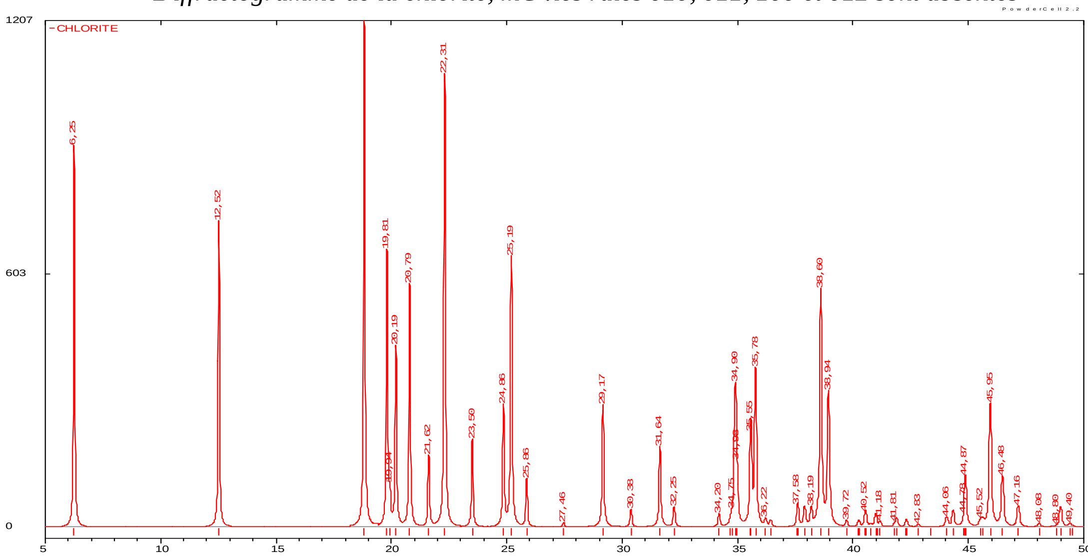


2 θ

Aucune des positions $2\theta_{hkl}$ calculée ne correspond à un pic de diffraction :

Le diffractogramme n'est probablement pas celui de la chlorite.

Diffractogramme de la chlorite, mC :les raies 010, 011, 100 et 012 sont absentes



2 θ