

Pour montrer les informations que l'on peut tirer d'un diffractogramme sur poudre, reprenons le diffractogramme de NaCl vu précédemment. Nous avons listé ci-dessous la position des pics de diffraction observés ainsi que leur intensité relative.

Nom du pic	2θ	Intensité relative
①	27,3725	6,14
②	31,7085	100
③	45,4362	44,5
④	53,8576	1,91
⑤	56,4333	14,0

La source de rayons X est un tube muni d'une cathode en cuivre, avec un monochromateur permettant de sélectionner la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ainsi, en utilisant la loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin(\theta)$), on peut calculer la distance interplanaire de la famille de Miller correspondant à chaque pic : $d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$.

Nom du pic	2θ	Intensité relative	$d_{hkl} (\text{\AA})$
①	27,3725	6,14	3,256
②	31,7085	100	2,820
③	45,4362	44,5	1,995
④	53,8576	1,91	1,701
⑤	56,4333	14,0	1,629

On va supposer que la structure cristalline de NaCl appartient au système cubique. Cette hypothèse est raisonnable compte tenu du faible nombre de pics de diffraction. En effet, dans un système cubique, les trois directions de l'espace sont équivalentes par symétrie. On montre facilement que dans ce cas la distance interplanaire d_{hkl} vaut $\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, où a est le paramètre de maille. Ainsi les distances interplanaires des familles (100), (010), (001), (-100), (0-10) et (00-1) sont les mêmes et leurs pics de diffraction se superposent (sur un diffractogramme sur poudre). Plus généralement, les familles dont les indices h , k et l sont équivalents par permutation et changement de signe donnent des pics superposés, ce qui diminue très fortement le nombre de pics observés sur le diffractogramme.

Dans le système cubique, un rapport entre deux distances interplanaires sera de la forme :

$$r_{1,2} = \frac{d_{h_1 k_1 l_1}}{d_{h_2 k_2 l_2}} = \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}$$

Cela peut paraître compliqué, mais il faut se dire qu'en système cubique, pour deux familles différentes, le rapport de leurs distances interplanaires est une racine carrée d'un nombre rationnel, dont les termes s'expriment comme une somme de trois carrés d'entiers. On reporte, dans le tableau, les carrés des $r_{1,n}$.

Nom du pic	2θ	Intensité relative	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$r_{1,n}^2$
①	27,3725	6,14	3,256	1
②	31,7085	100	2,820	1,333
③	45,4362	44,5	1,995	2,664
④	53,8576	1,91	1,701	3,664
⑤	56,4333	14,0	1,629	3,993

On remarque ainsi que le rapport $d_{\text{①}}/d_{\text{②}}$ vaut environ 4/3. On peut donc supposer que ① est le pic de la famille (111) (et des familles équivalentes par la symétrie cubique (-111) (1-11) (11-1) (-1-11) (-11-1) (1-1-1) et (-1-1-1)) et ② est le pic de la famille (200) (ainsi que des familles (020), (002), (-200), (0-20) et (00-2)) puisque ce sont les seuls moyens d'avoir respectivement 3 et 4 avec des sommes de carrés d'entiers. En poursuivant ainsi, on obtient de façon cohérente les indices des autres pics.

Nom du pic	2θ	Intensité relative	d_{hkl} (Å)	$r_{n,1}^2$	Indices de Miller
①	27,3725	6,14	3,256	1	(±1 ±1 ±1)
②	31,7085	100	2,820	1,333	(±2 0 0), (0 ±2 0), (0 0 ±2)
③	45,4362	44,5	1,995	2,664	(±2 ±2 0), (±2 0 ±2), (0 ±2 ±2)
④	53,8576	1,91	1,701	3,664	(±3 ±1 ±1), (±1 ±3 ±1), (±1 ±1 ±3)
⑤	56,4333	14,0	1,629	3,993	(±2 ±2 ±2)

On remarque d'emblée l'absence des pics (100) et (110), ou plus généralement des pics où h , k et l ne sont pas de même parité. On est ainsi certains que NaCl cristallise dans un mode à faces centrées (F).

On peut ensuite tracer d_{hkl} en fonction de $(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$, la pente de la droite obtenue correspond au paramètre de maille a . Par régression linéaire, on obtient $a = 5,642 \pm 0,005$ Å (la valeur tabulée est de 5,640 Å).

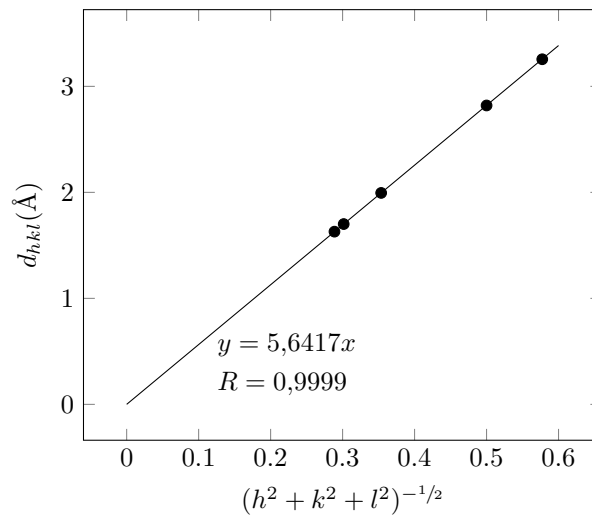


FIGURE 1 – Régression linéaire $d_{hkl} = f((h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2})$

En revanche, en raison du fait que la structure est cubique à faces centrées, il nous est impossible d'identifier le groupe d'espace exact : les éléments de symétrie translatatoires "n'éteignent" pas de pic ne soit déjà "éteint" par le mode F. À ce stade, les 10 groupes d'espaces cubiques F sont envisageables.

Dans ce cas précis, un peu d'astuce nous permet de contourner cette difficulté. Si l'on mesure la masse volumique des cristaux (par exemple avec un picnomètre), on obtient $\rho = 2,2$ g cm⁻³. Connaissant la masse molaire de NaCl, on peut ainsi calculer le nombre d'unités NaCl par maille :

En général, dans un cristal :

$$\rho = \frac{n \cdot M}{N_A \cdot V}$$

où n est le nombre d'unités formulaires par maille, M la masse molaire de l'unité formulaireire et V le volume de la maille. Dans le système cubique $V = a^3$, donc :

$$n = \frac{N_A \cdot a^3 \cdot \rho}{M(\text{NaCl})} = \frac{6,022 \times 10^{23} \cdot (5,642 \times 10^{-10})^3 \cdot 2,2 \times 10^3}{58,43 \times 10^{-3}} = 4$$

On sait donc que les ions Na^+ et Cl^- sont positionnés dans la maille de sorte à ce que en appliquant toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace, on obtienne au plus 3 images distinctes de chaque ion. 4 groupes d'espace sont ainsi exclus car leurs positions de moindre multiplicité donnent 7 images distinctes.

Or, si l'on considère tous les groupes d'espace cubiques à face centrées restants, cela ne donne que deux possibilités pour les positions atomiques : Cl^- en (0,0,0) et Na^+ en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) ou en ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). On représente ci-dessous les deux structures. La structure de gauche est communément appelée "structure sphalérite", celle de droite "structure halite".

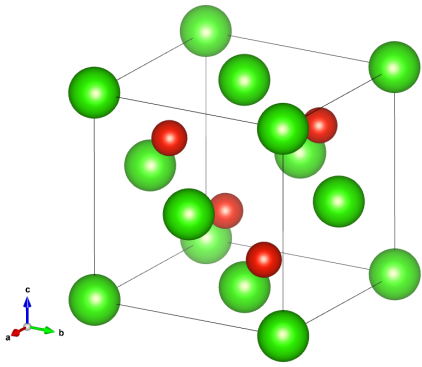


FIGURE 2 – Structure sphalérite

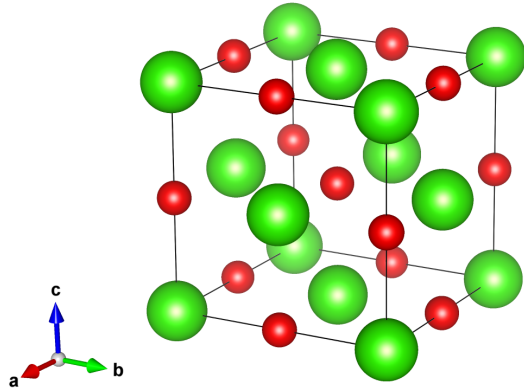
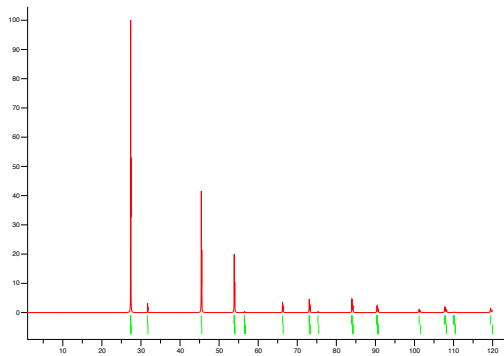
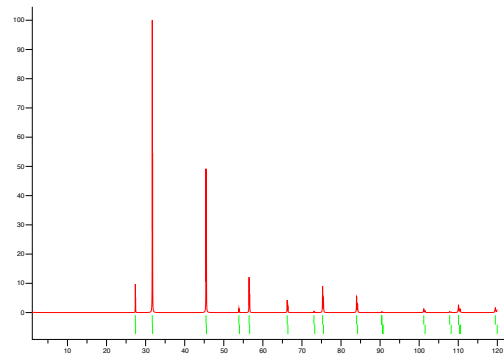


FIGURE 3 – Structure halite



(a) Structure sphalérite



(b) Structure halite

FIGURE 4 – Diffractogramme X sur poudre simulé avec VESTA pour NaCl dans deux structures différentes

Si l'on simule les diffractogrammes à partir des positions atomiques (par exemple en utilisant le logiciel VESTA), on remarque que les intensités relatives permettent de discriminer les deux structures et que NaCl cristallise donc selon une "structure halite". En l'absence d'autres ions dans la maille, on ne peut discriminer davantage les groupes restants. On choisit parmi eux le groupe d'espace le plus symétrique, c'est-à-dire le groupe Fm-3m.

Ainsi on a montré par diffraction des rayons X sur poudre, en supposant que NaCl cristallisait dans le système cubique, qu'il adoptait un mode à face centrées et appartenait au groupe d'espace Fm-3m. Nous avons calculé son paramètre de maille $a = 5,642 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Grâce aux intensités des pics, nous avons déterminé les positions des ions Cl^- en $(0,0,0)$ et des ions Na^+ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

On a pu ici tenir ce raisonnement en raison de la relative simplicité de la structure. En pratique, on utilise des outils informatiques pour résoudre des structures plus complexes. Néanmoins, le principe reste le même : les positions des pics nous renseignent sur le réseau (indices de Miller, symétries de la maille, paramètres de maille, souvent groupe d'espace) et pour accéder aux positions atomiques, il faut utiliser les intensités relatives.