



SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Licence 3 • Master • Écoles d'ingénieurs

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE

3^e édition



***Jean-Jacques Rousseau
Alain Gibaud***

DUNOD

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Consultez nos catalogues sur le Web

The screenshot displays the Dunod website interface. At the top, there is a search bar with the text "Recherche" and a dropdown menu set to "Par Titre". To the right of the search bar are links for "OK", "Collections", and "Index thématique". Below the search bar, the Dunod logo is visible, along with the text "Éditeur de savoirs" and "DUNOD". The main navigation bar includes links for "Accueil", "Contacts", "Sciences et Techniques", "Informatique", "Gestion et Management", "Sciences Humaines", "Acheter", and "Mon panier". The central content area is divided into several sections: "Interviews" featuring articles like "Comme nous avons changé ! La saga inédite de 50 ans de bouleversements socioculturels" and "Mars, planète de mythes, planète d'espoirs"; "Événements" including "Saint-Valentin : j'aime mon couple... et je le soigne !"; "Nouveautés" with book covers for "Image numérique couleur", "Risque Pays 2004", "IDS", and "De quelle vie voulez-vous être le héros ?"; and "LES BIBLIOTHÈQUES DES MÉTIERS" and "LES NEWSLETTERS" sections. The footer contains links for "bibliothèques des métiers", "newsletters", "ediscience.net", "expert-sup.com", and "Notice légale".

www.dunod.com

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Cours et exercices corrigés

Jean-Jacques Rousseau

Alain Gibaud

Professeurs à l'université du Maine (Le Mans)

3^e édition

DUNOD

Illustration de couverture : *Alain Foucault*
Cristaux de Quartz (SiO_2), pic de l'Herpie, massif des Grandes-Rousses.

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2000, 2007
ISBN 978-2-10-050198-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Ce manuel est destiné à des étudiants de second cycle en physique, chimie et géologie. C'est une mise en forme d'un cours qui a été donné pendant une quinzaine d'années à des étudiants en maîtrise de physique.

J'ai essayé de faire bénéficier le lecteur de cette expérience en présentant aussi simplement que possible les principes généraux de la cristallographie et en utilisant uniquement des outils mathématiques accessibles au public concerné.

Pour pallier aux problèmes de vision dans l'espace rencontrés par de nombreux étudiants, l'étude de la cristallographie géométrique s'appuie sur la projection stéréographique. Des exercices de longueurs et de difficultés variées illustrent les points délicats du cours. Afin d'obliger le lecteur à un minimum de travail personnel les solutions sont volontairement concises. Les manuels cités en référence figurent en principe dans les catalogues des bibliothèques universitaires.

Par rapport à la précédente édition de janvier 2000, j'ai pratiqué quelques coupures pour faire place à un nouveau chapitre sur la technique en plein développement de la réflectivité ou diffraction aux petits angles des rayons X et procédé à l'actualisation de certaines parties.

Sur le serveur de l'Université du Maine, on trouvera à l'adresse suivante :
« <http://www.univ-lemans.fr:80/enseignement/physique/02/cristallo/cristal.html> »
un fichier téléchargeable contenant un ensemble de logiciels en « Visual Basic » illustrant le cours et complétant les exercices proposés. Sur ce serveur, figurent également les versions en « JAVA » de ces logiciels.

Dans tout le manuel les vecteurs sont écrits en caractères gras. Selon l'usage des électriciens, la lettre j est utilisée pour les nombres imaginaires.

Le Mans, Octobre 2006

Table des matières

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

CHAPITRE 1 • LES POSTULATS DE LA CRISTALLOGRAPHIE	3
1.1 Loi de constance des angles	3
1.2 Loi des indices rationnels	4
1.3 Les postulats de la cristallographie	5
1.4 Réseau, motif et structure	6
1.5 Symétries d'orientation et de position	6
1.6 L'état cristallin	7
CHAPITRE 2 • LES RÉSEAUX PONCTUELS	8
2.1 Le réseau direct	8
2.1.1 Définitions	8
2.1.2 Doubles produits vectoriels	9
2.1.3 Volume de la maille	9
2.1.4 Plans du réseau direct	10
2.1.5 Notations	11
2.2 Le réseau réciproque	11
2.2.1 Définition	11
2.2.2 Exemple de réseau réciproque	12
2.2.3 Calcul des grandeurs réciproques	12
2.2.4 Propriétés des rangées du réseau réciproque	13
2.2.5 Propriété des plans réciproques	14

2.3	Les indices de Miller	14
2.4	Changements de repères dans les réseaux	15
2.4.1	Covariance des indices de Miller des plans	15
2.4.2	Généralisation	16
2.5	Calculs dans les réseaux	17
2.5.1	Zones et axes de zone	18
2.5.2	Rangées directes	18
2.5.3	Rangées réciproques	18
2.5.4	Angles entre des rangées directes	19
2.5.5	Angles entre des rangées réciproques	19
2.5.6	Angle de torsion	19
2.6	Repère international	20
2.6.1	Vecteur réciproque dans le repère international	20
2.6.2	Rangée directe dans le repère international	20
2.7	Coordonnées réduites	21
CHAPITRE 3 • LA PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE		22
3.1	Transformation stéréographique d'un point	22
3.2	Pôle d'une face	22
3.3	Projection stéréographique d'un pôle	23
3.4	Canevas de Wulff	24
3.4.1	Description	24
3.4.2	Construction d'un stéréogramme	25
3.4.3	Utilisation du canevas de Wulff	25
3.5	Éléments de trigonométrie sphérique	26
3.6	Caractérisation d'un cristal au goniomètre	28
3.6.1	Principe de la méthode de caractérisation	28
3.6.2	Détermination de α , β , γ et des rapports des axes	28
3.6.3	Indexation des faces	29
3.7	Exemple de caractérisation	31
3.7.1	Tracé de la projection stéréographique	31
3.7.2	Étude de cette projection stéréographique	32
3.8	Projections stéréographiques des cristaux cubiques	33
3.8.1	Angles caractéristiques	35
CHAPITRE 4 • OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS		36
4.1	Définition des opérations de symétrie	36
4.1.1	Les translations	36
4.1.2	Les rotations	37
4.1.3	L'inversion	37

4.1.4	Produits d'opérations de symétrie	38
4.1.5	Étude de quelques produits	38
4.1.6	Rotations propres et impropres	43
4.1.7	Produit d'une rotation par une translation	43
4.2	Représentations des opérations de symétrie	45
4.2.1	Matrices rotations	45
4.2.2	Matrice inversion	46
4.2.3	Transformations affines	46
4.2.4	Matrices homogènes	47
4.3	Axes de symétrie possibles dans un réseau cristallin	47
4.4	Opérations de symétrie — Éléments de symétrie	48
CHAPITRE 5 • DÉNOMBREMENT DES GROUPES PONCTUELS CRISTALLOGRAPHIQUES		50
5.1	Structure de groupe	50
5.1.1	Axiomes de définition	50
5.1.2	Sous-groupes et coensembles	52
5.1.3	Le groupe orthogonal $O(3)$	52
5.1.4	Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe	52
5.2	Groupes ponctuels propres et impropres	53
5.2.1	Théorème sur les groupes impropres	53
5.2.2	Types des groupes impropres	54
5.3	Dénombrement des groupes ponctuels	54
5.3.1	Méthode de dénombrement	54
5.3.2	Recherche des groupes propres d'ordre n	55
5.3.3	Recherche des groupes impropres de G_p	60
5.3.4	Bilan final du dénombrement	62
CHAPITRE 6 • CLASSES, SYSTÈMES ET RÉSEAUX CRISTALLINS		63
6.1	Classes cristallines, systèmes cristallins	63
6.1.1	Dénombrement des groupes ponctuels de réseau	63
6.1.2	Conventions de la nomenclature internationale	65
6.1.3	Holoédries et mériédries	66
6.1.4	Projections stéréographiques des 32 classes	69
6.2	Classes de Laue	70
6.3	Réseaux de Bravais	70
6.3.1	Système triclinique	73
6.3.2	Système monoclinique	73
6.3.3	Système orthorhombique	73
6.3.4	Système trigonal (maille rhomboédrique)	73
6.3.5	Système tétragonal	73
6.3.6	Système hexagonal	73

6.3.7	Système cubique	74
6.4	Réseaux réciproques des réseaux de Bravais	74
6.4.1	Réseau réciproque d'un réseau C	74
6.4.2	Étude analytique	75
6.4.3	Réseaux réciproques des réseaux F et I	75
6.5	Relations métriques dans les réseaux	76
6.5.1	Système triclinique	76
6.5.2	Système monoclinique	77
6.5.3	Système orthorhombique	77
6.5.4	Réseaux hexagonaux et rhomboédriques	78
6.5.5	Système tétragonal	81
6.5.6	Système cubique	81
6.6	Filiations entre classes	82
CHAPITRE 7 • GROUPES D'ESPACE		84
7.1	Groupe d'espace d'un cristal	84
7.1.1	Propriétés du groupe	85
7.1.2	Groupe ponctuel associé	85
7.1.3	Groupes d'espace cristallins	85
7.2	Éléments de symétrie des groupes d'espace	86
7.3	Axes hélicoïdaux des groupes d'espace cristallins	86
7.3.1	Translations permises	86
7.3.2	Axes binaires	88
7.3.3	Axes ternaires	88
7.3.4	Axes quaternaires	89
7.3.5	Axes sénaires	89
7.4	Miroirs de glissement	89
7.4.1	Translations permises	89
7.5	Notation des groupes d'espace	91
7.6	Construction des groupes d'espace	92
7.6.1	Groupes d'espace dérivés de la classe 2	93
7.6.2	Groupe P2	93
7.6.3	Groupe P2 ₁	94
7.6.4	Groupe C2	94
7.7	Position des éléments de symétrie dans la maille	95
7.7.1	Cas des groupes symmorphiques de maille primitive	95
7.7.2	Cas des groupes symmorphiques de maille non primitive	96
7.7.3	Cas des groupes non symmorphiques	97
7.8	Positions générales et particulières	98
7.9	Conclusions	99

CHAPITRE 8 • UTILISATION DES TABLES INTERNATIONALES	101
8.1 Remarques complémentaires	105

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

CHAPITRE 9 • LES RAYONS X	107
9.1 Production des rayons X	107
9.1.1 Principe de production	107
9.1.2 Les anticathodes	108
9.1.3 Les générateurs	109
9.2 Spectre d'une anticathode	109
9.2.1 Spectre continu	109
9.2.2 Spectre de raies	110
9.3 Absorption des rayons X	112
9.3.1 Coefficient d'absorption	112
9.3.2 Variation du coefficient d'absorption	113
9.3.3 Applications	114
9.4 Détection des rayons X	115
9.4.1 Écrans fluorescents	115
9.4.2 Films photographiques	115
9.4.3 Compteurs à gaz	116
9.4.4 Compteurs à scintillation	117
9.4.5 Plaques images	117
9.4.6 Détecteurs CCD	117
9.5 Erreurs de comptage	118
9.6 Optique des rayons X	118
CHAPITRE 10 • DIFFRACTION DES RAYONS X	120
10.1 Rappels sur la diffraction	120
10.1.1 Diffraction de Fraunhofer	120
10.1.2 Diffraction par un réseau plan	121
10.2 Diffusion des rayons X par un électron	122
10.2.1 Diffusion incohérente ou diffusion Compton	122
10.2.2 Diffusion cohérente ou diffusion Thomson	123
10.2.3 Facteur de Thomson	123
10.3 Diffusion des rayons X par la matière	124
10.3.1 Fonction densité électronique	124
10.3.2 Facteur de diffusion atomique	125
10.3.3 Diffusion des rayons X par un cristal	128

10.4	Diffraction par un réseau tripériodique	129
10.4.1	Conditions de Laue	129
10.4.2	Construction d'Ewald	131
10.4.3	Relation de Bragg	131
10.4.4	Conclusions	133
10.5	Intensité des rayons diffractés	133
10.5.1	Facteur de Debye-Waller	133
10.5.2	Facteur de structure	134
10.5.3	Exemple de calcul de facteur de structure	135
10.5.4	Relation entre facteur de structure et réseau réciproque	135
10.5.5	Loi de Friedel	136
10.5.6	Facteur de Lorentz	136
10.6	Pouvoir réflecteur d'un cristal	137
CHAPITRE 11 • DIAGRAMMES DE LAUE		139
11.1	Principe de la méthode	139
11.2	Dispositif expérimental	140
11.3	Construction du diagramme de Laue	140
11.4	Particularités des diagrammes de Laue	142
11.4.1	Zone aveugle	142
11.4.2	Courbes zonales	142
11.5	Indexation d'un cliché	143
11.6	Conclusions	145
CHAPITRE 12 • MÉTHODE DU CRISTAL TOURNANT		147
12.1	Principe de la méthode	147
12.2	Chambre de Bragg	148
12.3	Détermination du paramètre de la rangée de rotation	148
12.4	Indexation du cliché	149
12.4.1	Zone aveugle	149
12.4.2	Relation entre les indices de la rangée de rotation et les indices des taches de la strate p	149
12.4.3	Indexation de la strate équatoriale	150
12.4.4	Indexation des taches des autres strates	150
12.4.5	Coordonnées d'une tache sur le film	151
12.4.6	Intérêt de la méthode	151
12.5	Méthode de Buerger	151
12.5.1	Description de la méthode	151
12.5.2	Le plan équatorial	152
12.5.3	Les autres plans	153

12.5.4 Rôle des écrans	153
12.5.5 Intérêt de la méthode	154
12.6 Goniomètre à 4 cercles	154
12.7 Monochromateur à cristal	156
12.7.1 Monochromateur Johansson	156
CHAPITRE 13 • MÉTHODES DE DIFFRACTION SUR POUDRES	158
13.1 Principe de la méthode	159
13.2 Description de la chambre de Debye-Scherrer	159
13.3 Indexation des anneaux	161
13.3.1 Mesure des dhkl	161
13.3.2 Indexation des anneaux de diffraction	162
13.4 Chambres spéciales	164
13.4.1 Chambre à température variable	164
13.4.2 Chambres à focalisation	164
13.5 Les diffractomètres automatiques	165
13.5.1 Diffractomètre à compteur proportionnel	165
13.5.2 Diffractomètre à détecteur linéaire	167
13.5.3 Diffractomètre à compteur courbe	168
13.6 Applications des méthodes de poudres	169
13.6.1 Identification des composées cristallisés	169
13.6.2 Analyse quantitative de composées cristallisés	171
13.6.3 Détermination des paramètres de maille	171
13.6.4 Étude de textures	171
13.6.5 Étude de transitions de phase	172
13.6.6 Détermination des structures	173
CHAPITRE 14 • DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES ÉLECTRONS	175
14.1 Diffraction des neutrons	175
14.1.1 Production et détection	175
14.1.2 Diffusion des neutrons	176
14.1.3 Particularités des méthodes de diffraction de neutrons	178
14.1.4 Méthode du temps de vol	178
14.1.5 Structures magnétiques	179
14.1.6 Absorption des neutrons	179
14.2 Diffraction des électrons	180
14.2.1 Production et détection	180
14.2.2 Facteur de diffusion pour les électrons	181
14.2.3 Particularités des méthodes de diffraction d'électrons	181

CHAPITRE 15 • PRINCIPES DE LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES	183
15.1 Détermination de la maille	183
15.1.1 Détermination des paramètres de maille	183
15.1.2 Contenu de la maille	184
15.2 Détermination du groupe d'espace	184
15.2.1 Détermination du groupe de symétrie ponctuelle	184
15.2.2 Détermination du groupe spatial	186
15.3 Détermination de la position des atomes dans la maille	188
15.3.1 Méthode par essais et erreurs	188
15.3.2 Méthodes utilisant la transformation de Fourier	189
15.3.3 Méthodes directes	191
15.3.4 Affinement des structures	195
CHAPITRE 16 • NOTIONS DE CRISTALLOCHIMIE	197
16.1 Généralités	197
16.1.1 Liaison chimique dans les cristaux	197
16.1.2 Liaison ionique	198
16.1.3 Liaison covalente	199
16.1.4 Autres types de liaisons	199
16.1.5 Les modèles de sphères rigides	200
16.1.6 Notion de coordinence	201
16.2 Structures ioniques	201
16.2.1 Conditions de stabilité	201
16.2.2 Exemple de structures binaires	204
16.2.3 Composés ternaires	207
16.2.4 Assemblages d'ions complexes : la calcite	208
16.3 Structures compactes	209
16.3.1 Plan compact	210
16.3.2 Cubique compact	210
16.3.3 Hexagonal compact	211
16.3.4 Cubique centré	212
16.3.5 Structures dérivées des assemblages compacts	213
16.4 Structures covalentes	214
16.4.1 Structure du diamant	214
16.4.2 Structure de type blende (ZnS)	214
16.4.3 Structure de type wurtzite (ZnS)	215
16.4.4 Structure du graphite	216
16.4.5 Structure de la cuprite Cu ₂ O	216
16.5 Assemblage de polyèdres	217
16.5.1 Octaèdres liés par les sommets	217
16.5.2 Octaèdres liés par une arête	218

16.5.3 Assemblage de polyèdres par une face (NiAs)	219
CHAPITRE 17 • TECHNIQUES SPÉCIALES	221
17.1 Diffraction par des structures quelconques	221
17.1.1 Pouvoir diffusant	221
17.1.2 Intensité diffractée	222
17.1.3 Intensité diffractée par un objet homogène illimité	223
17.1.4 Intensité diffractée par un objet homogène limité	223
17.1.5 Formule de Debye	224
17.1.6 Diffraction des rayons X par les corps amorphes	225
17.2 EXAFS	227
17.2.1 Principe	227
17.2.2 Formule de Stern	227
17.2.3 Dispositif expérimental	228
17.2.4 Analyse des spectres EXAFS	228
17.2.5 Applications	229
17.3 Spectrométrie d'émission, fluorescence X	230
17.3.1 Principe et appareillage	230
17.3.2 Fluorescences primaires et secondaires	231
17.3.3 Analyse quantitative	232
CHAPITRE 18 • CALCULS EN CRISTALLOGRAPHIE	234
18.1 Les notions de base	235
18.1.1 Les repères cristallographiques	235
18.1.2 Représentation des rotations	238
18.1.3 Génération des positions équivalentes	239
18.1.4 Calcul des facteurs de structure	240
18.2 Affinement des structures	241
18.2.1 Méthode des moindres carrés	241
18.2.2 Les programmes de détermination des structures	242
18.2.3 Le programme SHELX	243
CHAPITRE 19 • LA RÉFLECTIVITÉ DES RAYONS X	245
19.1 Introduction	245
19.1.1 Définition de la réflexion spéculaire	245
19.1.2 Indice de réfraction	247
19.1.3 Angle critique de réflexion totale	249
19.2 Réflectivité de Fresnel	250
19.2.1 Rappels des relations de Fresnel	250
19.2.2 Cas des rayons X	253

19.3	Coefficient de transmission et profondeur de pénétration	256
19.3.1	Coefficient de transmission	256
19.3.2	Profondeur de pénétration	256
19.4	La réflectivité des films minces	258
19.4.1	Introduction	258
19.4.2	Formalisme matriciel	259
19.4.3	Réflexion et réfraction sur un substrat.	262
19.4.4	Matrice de transfert dans un milieu homogène	263
19.4.5	Matériau à une couche	263

EXERCICES ET PROBLÈMES

ÉNONCÉS DES EXERCICES	267
ÉNONCÉS DES PROBLÈMES	280
SOLUTIONS DES EXERCICES	291
SOLUTIONS DES PROBLÈMES	310

ANNEXES

ANNEXE A • ATLAS DES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES	322
ANNEXE B • LES 17 GROUPES PLANS	352
2.1 Axes de rotation et réseaux plans	352
2.2 Mailles de Bravais	353
2.3 Classes planes	354
2.4 Groupes plans	354
ANNEXE C • LES 230 GROUPES D'ESPACE	357
ANNEXE D • PROGRAMMES D'APPLICATION (SITE INTERNET)	359
BIBLIOGRAPHIE	361
INDEX	363

Historique

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Le mot « cristal » d'origine grecque (*krustallas*) signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace.

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIX^e siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Depuis très longtemps on pense que l'aspect extérieur des cristaux est lié à un ordonnancement interne régulier de la matière. Les premières indications sur cet ordre interne, se trouvent dans les travaux de Johannes Kepler (1619), de Robert Hooke (1665) puis de Christian Huyghens (1690). À partir d'une étude sur la biréfringence de la calcite, ce dernier a suggéré que ces propriétés optiques pourraient s'expliquer par des règles d'arrangement interne au sein du cristal.

La première loi quantitative de la cristallographie (loi sur la constance des angles) a été entrevue en 1669 par le danois Nils Steensen (Nicolas Sténon) à partir de mesures des angles entre les faces de cristaux de quartz. Elle a été formalisée en 1772 par Jean-Baptiste Romé de l'Isle dans son « Essai de cristallographie ».

La seconde loi (loi des indices rationnels ou des troncatures simples) a été énoncée en 1774 par l'abbé René-Just Haüy. Il avait remarqué que lors du clivage¹ de cristaux de calcite, il obtenait des morceaux dont la forme était rigoureusement semblable à

1. Fracture d'un cristal, en général par un moyen mécanique, qui conduit à l'obtention de faces planes sur les morceaux obtenus.

celle du cristal initial. Il a admis que les cristaux étaient constitués de parallélépipèdes identiques qu'il nommait « molécules intégrantes ». De cette proposition il découle que la position de chaque face d'un cristal peut être repérée dans l'espace par trois nombres entiers.

Les thèses de Haüy furent affinées par W. H. Miller qui introduisit les méthodes de la géométrie analytique en cristallographie et qui proposa un système de notation toujours utilisé actuellement.

La contribution de Auguste Bravais à la cristallographie est particulièrement importante. Dans son ouvrage de 1849, « Structure réticulaire des cristaux », il a énoncé le postulat suivant qui constitue la base de la cristallographie :

POSTULAT DE BRAVAIS :

Étant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est le même qu'autour du point P.

De ce postulat résulte la notion de *réseau tridimensionnel cristallin* et tous les problèmes de symétrie qui en découlent. Bravais a également introduit en cristallographie, la notion fondamentale de réseau réciproque (l'espace dual des mathématiciens).

À la suite des travaux de Bravais ont été menées de nombreuses études concernant les problèmes de symétrie cristalline, études facilitées par le développement, par les mathématiciens, de la théorie des groupes. En particulier, le problème du dénombrement et du classement des groupes d'espace a été résolu par Schönflies et Fedorov.

À côté de ces études théoriques, il convient de citer les travaux de quelques techniciens qui ont développé les instruments de mesure des cristallographes. Carangeot a réalisé en 1782 le premier goniomètre (goniomètre d'application). Babinet et Wollaston ont conçu vers 1810 les premiers goniomètres à un cercle. Wulff a proposé son abaque et développé les premiers goniomètres à deux cercles qui ont été perfectionnés par Fedorov (1853-1919).

Jusqu'au début du xx^e siècle, la cristallographie était purement axiomatique. Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin.

L'invention de nouvelles techniques expérimentales de diffraction allait permettre un développement rapide de la *radiocristallographie*. Enfin depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par des cristaux.

Actuellement, dans un laboratoire de recherche bien équipé, le délai entre la synthèse d'un nouveau cristal inorganique et la détermination de sa structure absolue est de quelques jours.

PARTIE 1

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

Chapitre 1

Les postulats de la cristallographie

L'une des caractéristiques essentielles de l'état cristallin est l'anisotropie des propriétés physiques. La manifestation la plus évidente de cette anisotropie est l'aspect extérieur des cristaux qui sont limités par des faces naturelles planes.

Avant d'énoncer les postulats de la cristallographie, on va rappeler brièvement les deux lois expérimentales relatives à la forme des cristaux, qui ont conduit à la formulation de ces postulats, la loi de constance des angles et celle des indices rationnels.

1.1 LOI DE CONSTANCE DES ANGLES

Certains cristaux présentent des clivages parfaits dans des directions rigoureusement définies. Lors d'un clivage la *position* de la face change mais pas son *orientation*.

Les cristaux de quartz se présentent sous la forme d'un prisme droit de section hexagonale fermé par des pyramides. La *figure 1.1* représente les sections droites du prisme de deux cristaux de quartz et les normales aux faces du prisme.

Pour *tous* les échantillons de quartz étudiés on trouve que l'angle dièdre entre deux faces successives est *toujours* rigoureusement égal à 120° .

Les faces d'un cristal font entre elles des angles dièdres qui sont constants pour une espèce cristalline donnée. Par contre le développement relatif des faces peut varier d'un échantillon à un autre. Les faces d'un cristal sont déterminées en orientation et non en position, ceci conduit à la **loi de constance des angles** :

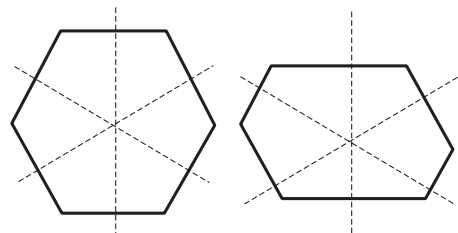


Figure 1.1

Le faisceau des demi-droites issues d'un point quelconque d'un cristal et normales aux faces de ce cristal est un invariant caractéristique de l'espèce cristalline.

Remarque : La position et éventuellement le nombre des faces d'un cristal dépendent des conditions de croissance, conditions qui sont presque toujours anisotropes (influence de la pesanteur, apport de matière impossible sur la face support...). On peut noter que les faces observées sont des faces à vitesse de croissance lente car les faces à vitesse de croissance rapide s'éliminent au cours de la croissance. La figure 1.2 donne l'aspect d'un cristal à différents stades de la croissance avec soit des vitesses de croissance identiques, soit des vitesses différentes.

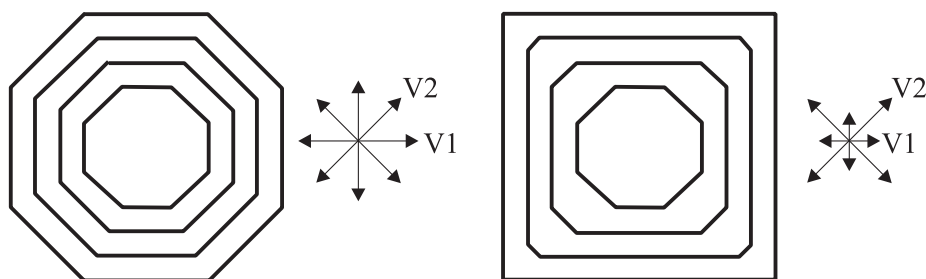


Figure 1.2

1.2 LOI DES INDICES RATIONNELS

Les faces d'un cristal ne forment pas des polyèdres arbitraires. Dans un système de coordonnées adapté au cristal étudié, on choisit trois directions d'axes **a**, **b** et **c**, non coplanaires. Un plan coupant ces trois axes permet de définir les rapports des longueurs a/b , b/c et c/a . Comme on s'intéresse à la direction des faces et non à leur position la connaissance des valeurs absolues de a , b et c est ici sans intérêt.

Une face *quelconque* du cristal découpe sur les axes des longueurs pa , qb et rc . D'après la remarque précédente seuls importent les rapports pa/qb , qb/rc et rc/pa .

La figure 1.3 représente comme exemple une section du cristal par un plan **a**, **b** avec la trace de deux faces.

(trait continu : $p = 1$, $q = 1$)

(pointillés : $p = 1$, $q = 2$)

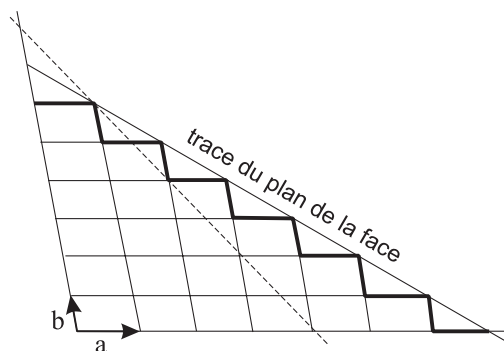


Figure 1.3

Loi des indices rationnels : Les nombres p , q et r qui caractérisent une face sont des entiers, petits et premiers entre eux.

Si les trois nombres ne sont pas premiers entre eux, il existe un diviseur commun n . La face repérée par $p' = p/n$, $q' = q/n$ et $r' = r/n$ est une face parallèle à la face repérée par p , q et r . Comme on s'intéresse uniquement à l'orientation des faces, on peut donc imposer la condition de primarité des indices. La conséquence de cette loi est que le cristal doit être constitué par un empilement tridimensionnel régulier de parallélépipèdes identiques. Le parallélépipède fondamental est construit sur les trois vecteurs $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$. Cet empilement de cellules élémentaires conduit à la notion de **réseau**.

Au niveau microscopique la majorité des faces d'un cristal ont donc une structure en gradin et ce n'est qu'au niveau macroscopique que les faces sont planes. On peut aussi noter que cette loi implique celle de la constance des angles.

1.3 LES POSTULATS DE LA CRISTALLOGRAPHIE

La loi des indices rationnels a été formalisée par Bravais sous la forme beaucoup plus générale suivante :

Postulat de Bravais : Étant donné un point P , quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace, de points autour desquels l'arrangement de la matière est le même qu'autour du point P et ce avec la même orientation.

À la fin du XIX^e siècle, ce postulat a été complété et reformulé presque simultanément et de manière indépendante par Schönflies et par Fedorov :

Postulat de Schönflies-Fedorov : Étant donné un point P , quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est le même qu'autour du point P ou est une image de cet arrangement.

La différence par rapport au postulat de Bravais est qu'il n'y a plus d'exigence d'identité d'orientation du paysage autour des points équivalents et que la notion d'image (symétrie par rapport à un point) est introduite. On est amené à distinguer les opérations propres qui laissent l'orientation de l'espace inchangée et les opérations impropres qui modifient cette orientation. Les conséquences de ce postulat sont nombreuses et importantes : l'ensemble des points homologues d'un cristal constitue un *réseau spatial périodique* caractérisé par trois translations fondamentales. Un réseau donné est caractérisé par un *ensemble d'opérations de symétrie* ou de recouvrement qui définissent les déplacements de l'espace laissant globalement ce réseau invariant. La périodicité du réseau est une contrainte forte qui limite le nombre et la nature des opérations de symétrie assurant l'invariance du réseau. L'ensemble des opérations de recouvrement pour un cristal donné, constitue au sens mathématique un groupe dit « *groupe de symétrie de position* » ou « *groupe d'espace* » ou encore « *groupe de Schönflies-Fedorov* ».

1.4 RÉSEAU, MOTIF ET STRUCTURE

Un cristal idéal est constitué par un arrangement régulier et répétitif d'atomes. Pour connaître l'ensemble du cristal il suffit de connaître les trois vecteurs définissant le réseau et l'arrangement des atomes dans une des cellules constitutives. L'ensemble des atomes d'une cellule constitue le *motif*.

Une *structure* cristalline est la répétition périodique d'un *motif* par les translations du *réseau*.

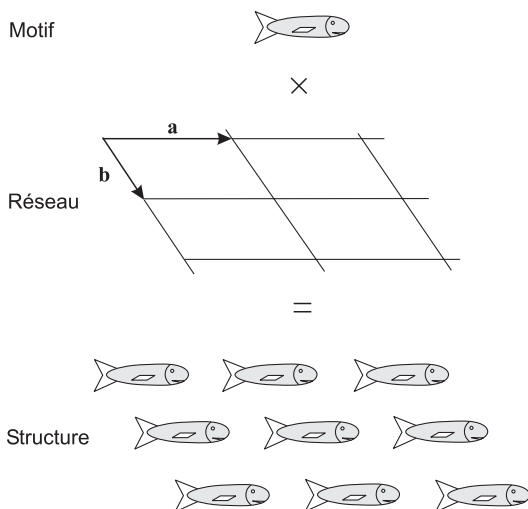


Figure 1.4

Des illustrations bidimensionnelles des structures cristallines sont données par les papiers peints, les pavages et les dallages.

Remarque : Le réseau ne décrit que la périodicité de la structure et donc uniquement des propriétés de symétrie. *Les nœuds du réseau ne correspondent à aucune entité physique et ne doivent pas être confondus avec les atomes.* En particulier l'origine du réseau est totalement arbitraire et elle peut être choisie en un point quelconque du motif. Dans le schéma de la figure 1.4 on passe d'un point à un autre point analogue, par exemple d'un œil de poisson à un autre œil, par une translation du réseau égale à $n \cdot \mathbf{a} + m \cdot \mathbf{b}$ (n, m entiers).

1.5 SYMÉTRIES D'ORIENTATION ET DE POSITION

Les opérations de symétrie qui ramènent le milieu dans une position qui soit indiscernable de la position initiale en ce qui concerne les propriétés observables au niveau macroscopique forment également, au sens mathématique, un groupe appelé « *groupe ponctuel* ». Les opérations de symétrie considérées (symétries d'orientation) sont aussi celles qui laissent invariant un faisceau de demi-droites issues d'un point O arbitraire du cristal.

La relation entre les symétries d'orientation et de position d'un cristal est simple : on passe de l'une à l'autre en passant du point de vue macroscopique au point de vue microscopique.

Les symétries d'orientation ne retiennent que les changements d'orientation dans l'espace puisque la partie translatrice des opérations de symétrie des cristaux, qui est à l'échelle de l'atome, est imperceptible au niveau macroscopique.

Les groupes ponctuels décrivent la symétrie d'objets de dimensions finies alors que les groupes d'espace décrivent la symétrie de structures périodiques illimitées.

1.6 L'ÉTAT CRISTALLIN

Un cristal parfait est caractérisé par un ordre complet à longue distance. C'est une idéalisation des cristaux réels pour lesquels l'ordre n'est jamais parfait. Les structures réelles sont toutes plus ou moins désordonnées, mais certains désordres permettent de définir une *structure moyenne* parfaitement ordonnée. En particulier dans une structure réelle, l'agitation thermique des atomes fait que ceux-ci vibrent autour de positions moyennes : la symétrie de translation dans un cristal est réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. On peut aussi envisager le désordre chimique : les positions atomiques forment effectivement un système périodique mais l'occupation des sites par divers types d'atomes peut être plus ou moins aléatoire. Enfin des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), des dislocations, les joints de grain (interface entre deux régions cristallines d'orientations différentes) perturbent l'ordre du cristal. Quand le nombre d'atomes concernés par ces défauts est assez faible on peut quand même conserver le modèle du cristal idéal.

Avec le raffinement des techniques de la physique du solide et de la radiocristallographie, on a mis en évidence vers 1980 des structures présentant un ordre à longue distance mais qui ne sont pas rigoureusement périodiques, les incommensurables et les quasi-cristaux.

Dans les incommensurables, certains atomes sont déplacés relativement aux positions idéales, suivant une onde de modulation dont la longueur d'onde λ est incommensurable avec la translation de réseau T ayant la même direction (λ/T est un nombre irrationnel).

Le premier exemple connu de quasi-cristal a été découvert en 1984 par Shethctman (trempe rapide d'alliages $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$). Les quasi-cristaux présentent des symétries (en particulier des axes d'ordre 5) incompatibles avec la symétrie des réseaux. On admet actuellement que ces structures résultent d'un pavage apériodique de l'espace par plusieurs types de mailles.

Des travaux mathématiques récents indiquent que l'étude des systèmes incommensurables et des quasi-cristaux peut être effectuée avec des cristallographies construites dans des espaces de dimension supérieure à trois.

Chapitre 2

Les réseaux ponctuels

2.1 LE RÉSEAU DIRECT

2.1.1 Définitions

Soient trois vecteurs qui définissent un trièdre direct pouvant être oblique : $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Soient α , β et γ les angles entre ces vecteurs avec :

$$\alpha = \{\mathbf{b}, \mathbf{c}\}, \quad \beta = \{\mathbf{a}, \mathbf{c}\}, \quad \gamma = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$$

Les vecteurs $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ sont les **vecteurs de base**.

Le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs constitue la **maille**.

Soit le vecteur $\mathbf{OP} = \mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$.

Si u , v et w sont trois *entiers*, on dit que $\mathbf{r}$ est une **rangée** et que le point P est un **nœud**. L'ensemble infini des nœuds forme le **réseau**.

Dans le cas d'un *crystal*, un tel réseau décrit la périodicité de la structure et constitue le *réseau cristallin*.

Les vecteurs de base, qui sont en général quelconques, forment un repère oblique. Pour un réseau donné, le choix des vecteurs de base et donc de la maille, n'est pas univoque. Ce fait est illustré par la *figure 2.2* qui correspond à un réseau plan.

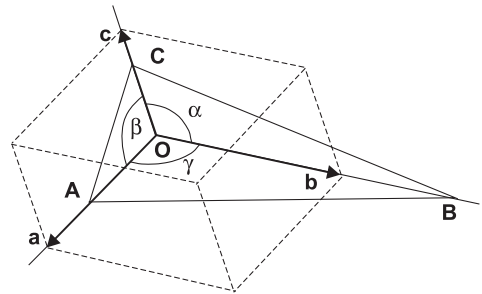


Figure 2.1

Une maille est dite **simple** si elle ne possède des nœuds que sur les sommets du parallélogramme (réseau plan) ou du prisme (réseau à trois dimensions) correspondant. Une maille simple est la plus petite entité qui permette de générer l'ensemble des nœuds par des translations entières de réseau.

S'il existe des nœuds supplémentaires (à l'intérieur, sur les faces ou les arêtes), la maille est dite **multiple**.

Dans un réseau plan, l'aire de toutes les mailles simples est identique. De même pour un réseau tridimensionnel, le volume d'une maille simple est un invariant qui correspond au volume offert à chaque nœud.

En notation matricielle, on peut représenter une rangée par :

$$\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c} = (u, v, w) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

Le produit scalaire de deux vecteurs :

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (u_1 \cdot \mathbf{a} + v_1 \cdot \mathbf{b} + w_1 \cdot \mathbf{c}) \cdot (u_2 \cdot \mathbf{a} + v_2 \cdot \mathbf{b} + w_2 \cdot \mathbf{c})$$

s'exprime alors sous la forme :

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (u_1, v_1, w_1) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = (\mathbf{u}_1^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{u}_2)$$

Le vecteur ligne $\mathbf{u}^T$ est le transposé du vecteur colonne $\mathbf{u}$ et la matrice $\mathbf{M}$ représente un tenseur appelé « tenseur métrique ».

2.1.2 Doubles produits vectoriels

On rappelle les égalités vectorielles suivantes :

$$\mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c} \quad (\text{vecteur du plan } \mathbf{b}, \mathbf{c} \text{ et normal à } \mathbf{a}) \quad (1)$$

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \wedge \mathbf{c} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})\mathbf{a}$$

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \wedge \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \quad (2)$$

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \wedge (\mathbf{c} \wedge \mathbf{d}) = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{d})\mathbf{c} - (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})\mathbf{d}$$

2.1.3 Volume de la maille

On peut montrer, par exemple en exprimant les vecteurs de base dans un repère orthonormé, que le déterminant de la matrice $\mathbf{M}$ est égal au carré du produit mixte

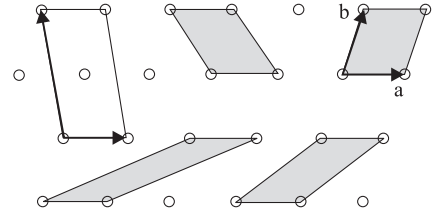


Figure 2.2 (en gris : mailles simples)

(**a**, **b**, **c**) et donc au carré du volume de la maille. On en déduit :

$$V = abc \left[1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

On peut aussi considérer l'identité :

$$\begin{aligned} (\|\mathbf{a}\| \cdot \|\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}\|)^2 \cdot \cos^2 \theta &\equiv (\|\mathbf{a}\| \cdot \|\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}\|)^2 (1 - \sin^2 \theta) \\ (\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}))^2 &= (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})^2 \equiv \mathbf{a}^2 \cdot \|\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}\|^2 - \|\mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})\|^2 \end{aligned}$$

et en déduire directement le volume de la maille :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^2 \cdot \|\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}\|^2 &= a^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha) \\ \|\mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})\|^2 &= ((\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{c})^2 = a^2 b^2 c^2 (\cos^2 \beta + \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma) \end{aligned}$$

2.1.4 Plans du réseau direct

Soit le plan¹ d'équation :

$$h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + \ell \frac{z}{c} = 1 \quad (4)$$

Pour $y = z = 0$ (figure 2.1), on obtient l'intersection A de ce plan avec l'axe Ox. De la relation (4) on tire :

$$\mathbf{OA} = \frac{\mathbf{a}}{h} \quad \mathbf{OB} = \frac{\mathbf{b}}{k} \quad \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{c}}{\ell}$$

et :

$$\mathbf{AB} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}; \quad \mathbf{AC} = \frac{\mathbf{c}}{\ell} - \frac{\mathbf{a}}{h}; \quad \mathbf{BC} = \frac{\mathbf{c}}{\ell} - \frac{\mathbf{b}}{k} \quad (5)$$

Dans l'hypothèse d'un réseau cristallin, un plan passant par trois nœuds et donc contenant une infinité de nœuds est un **plan réticulaire**. L'ensemble des plans réticulaires parallèles constitue une **famille de plans** qui contiennent l'ensemble des nœuds du réseau. Si les points A, B et C sont des nœuds alors :

$$\mathbf{OA} = x = u \cdot \mathbf{a}, \quad \mathbf{OB} = y = v \cdot \mathbf{b}, \quad \mathbf{OC} = z = w \cdot \mathbf{c} \quad \text{avec } u, v, w \text{ entiers.}$$

L'équation générale des plans réticulaires d'une famille h, k, ℓ est donc, d'après la relation (4), de la forme : $h \cdot u + k \cdot v + \ell \cdot w = n$.

Le premier plan de la famille ne contenant pas l'origine a pour équation :

$$h \cdot u + k \cdot v + \ell \cdot w = 1$$

■ h, k et ℓ sont les inverses des longueurs découpées sur les axes par ce plan.

Chaque nœud du réseau appartenant à un plan réticulaire, il en résulte que pour un réseau cristallin, h, k et ℓ sont des entiers. Dans la mesure où ces trois indices caractérisent la famille de plans réticulaires, il est toujours possible de les choisir premiers entre eux car on ne distinguera pas les plans parallèles caractérisés par h, k, ℓ et par $H = nh, K = nk, L = n\ell$.

1. Si le contexte ne permet pas la distinction entre la lettre ℓ et le chiffre 1, la lettre ℓ sera notée ℓ .

2.1.5 Notations

Suivant les conventions internationales, une **rangée** $\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$ d'un réseau cristallin se note $[uvw]$. (*Indices entre des crochets, sans virgules de séparation*). Les indices négatifs sont surlignés $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$.

Exemples : $[1\bar{3}2]$, $[100]$, $[10\bar{1}]$

La famille de **plans réticulaires** d'équation $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = n$ se note (hkl) . (*Indices entre des parenthèses sans virgules de séparation.*)

Exemples : $(2\bar{3}4)$, (010) , $(10\bar{1})$

Ces indices u, v, w pour les rangées et h, k, l pour les plans sont les *indices de Miller*.

2.2 LE RÉSEAU RÉCIPROQUE

L'introduction du réseau réciproque², qui peut paraître artificielle, n'est pas indispensable en cristallographie géométrique mais son usage simplifie très souvent les calculs. De plus ce réseau apparaît de manière naturelle lors de l'étude de la diffraction par les structures périodiques.

2.2.1 Définition

C'est le réseau dont les vecteurs de base sont définis à partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume de la maille par les relations suivantes :

$$\boxed{\mathbf{A}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V} \quad \mathbf{B}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V} \quad \mathbf{C}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V}} \quad (6)$$

On utilise également la formulation équivalente, basée sur le produit scalaire :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{a} &= \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \\ \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \end{aligned}$$

Ces relations peuvent être condensées en :

$$\boxed{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{A}_j^* = \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}} \quad (7)$$

Comme pour le réseau direct, on peut définir dans le réseau réciproque des nœuds, des rangées et des familles de plans réticulaires.

Notation. Dans ce manuel, toutes les grandeurs réciproques seront affectées d'un astérisque (*) placé en exposant.

2. Du point de vue géométrique, réseau direct et réseau réciproque se déduisent l'un de l'autre par une transformation par polaire réciproque et du point de vue analytique par une transformation de Fourier.

2.2.2 Exemple de réseau réciproque

La *figure 2.3* représente les vecteurs de base directs et réciproques d'un réseau monoclinique caractérisée par :

$$\alpha = \gamma = \pi/2 ; \beta > \pi/2 ; a \neq b \neq c.$$

$$\mathbf{A}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{A}^* \perp \mathbf{c}$$

$$\mathbf{C}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{C}^* \perp \mathbf{a}$$

$$\mathbf{B}^* \perp \mathbf{a}, \mathbf{B}^* \perp \mathbf{c}$$

Dans cet exemple les vecteurs $\mathbf{b}$ et $\mathbf{B}^*$ sont colinéaires.

$$(\alpha = \alpha^* = \gamma = \gamma^* = \pi/2)$$

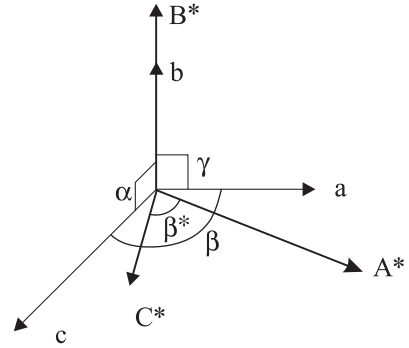


Figure 2.3

Dans les réseaux triorthogonaux ($\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), les vecteurs de base des réseaux direct et réciproque sont colinéaires. Les longueurs des axes réciproques sont les inverses de celles des axes directs (d'où le nom de réciproque !).

2.2.3 Calcul des grandeurs réciproques

a) Angles entre les vecteurs de base

Le calcul du produit scalaire $\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}^*$ permet d'exprimer les angles α^* , β^* et γ^* entre les vecteurs de base du réseau réciproque en fonction des angles α , β et γ . α est l'angle entre $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$, β est l'angle entre $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$, γ est l'angle entre $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$.

D'après les relations de définition (6) : $\|\mathbf{A}^*\| = A^* = b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot V^{-1}$.

En utilisant la relation (2), on a :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}^* &= \frac{(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})}{V^2} = \frac{(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - c^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})}{V^2} \\ &= \frac{b \cdot c \cdot \cos \alpha \cdot a \cdot c \cos \beta - a \cdot b \cdot c^2 \cos \gamma}{V^2} \end{aligned}$$

Le calcul direct du produit scalaire donne :

$$\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}^* = A^* \cdot B^* \cdot \cos \gamma^* = \frac{b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \cos \gamma^*}{V^2}$$

La comparaison des deux expressions donne :

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}$$

On tire par permutation circulaire : $\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \gamma \cdot \sin \beta}$$

De même, les angles du réseau direct se déduisent des angles du réseau réciproque, par des relations de la forme :

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cdot \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \cdot \sin \gamma^*}$$

b) Norme des vecteurs de base

En effectuant le produit vectoriel des vecteurs de base du réseau réciproque, on tire des relations (1) et (2) :

$$\mathbf{A}^* \wedge \mathbf{B}^* = \frac{(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) \wedge (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})}{V^2} = \frac{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{a})}{V^2}$$

Le calcul de la norme des deux premiers termes donne :

$$\|\mathbf{A}^* \wedge \mathbf{B}^*\| = \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*}{V^2} = \frac{\mathbf{c} \cdot V}{V^2}$$

Donc :

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma.$$

$$\begin{aligned} \|\mathbf{A}^*\| &= \left\| \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V} \right\| = \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*} \\ &= \frac{1}{\mathbf{a} \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*} = \frac{1}{\mathbf{a} \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma} \end{aligned}$$

2.2.4 Propriétés des rangées du réseau réciproque

a) Orientation

Soient le vecteur réciproque $\mathbf{N}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$ et Π le plan du réseau direct, noté (h k l) et dont d'équation est :

$$h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = 1$$

Comme ce plan (*figure 2.1*) coupe les axes directs en A, B et C, les vecteurs $\mathbf{AB}$ et $\mathbf{BC}$ appartiennent au plan Π . D'après les relations (5) et (7), on a :

$$\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{AB} = (h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*) \cdot \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) = 0$$

Les produits scalaires $\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{AB}$ et $\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{BC}$ sont nuls et par suite :

$$\boxed{\mathbf{N}_{hkl}^* \perp (hkl)}$$

La rangée réciproque $[hkl]^*$ est normale aux plans (hkl) du réseau direct.

b) Norme des rangées réciproques dans un réseau cristallin

Si le plan Π est un plan réticulaire alors Π appartient à une famille de plans parallèles et équidistants notée $(h\ k\ l)$. Soit d_{hkl} la distance entre deux plans de la famille. C'est la projection du vecteur $\mathbf{OA}$ sur la normale au plan, normale qui a la direction du vecteur $\mathbf{N}_{hkl}^*$:

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{OA}}{\|\mathbf{N}_{hkl}^*\|} = \frac{(h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*)}{\|\mathbf{N}_{hkl}^*\|} \cdot \frac{\mathbf{a}}{h} = \frac{1}{\|\mathbf{N}_{hkl}^*\|}$$

$$\boxed{d_{hkl} \cdot \|\mathbf{N}_{hkl}^*\| = 1} \quad (8)$$

À toute famille $(h\ k\ l)$ de plans du réseau direct, on peut associer la rangée réciproque $[h\ k\ l]^*$ qui lui est orthogonale.

2.2.5 Propriété des plans réciproques

La relation (7) de définition du réseau réciproque est symétrique en $\mathbf{a}_i$ et $\mathbf{A}_j^*$: *Le réseau réciproque du réseau réciproque est donc le réseau direct initial.*

À toute famille $(u\ v\ w)^*$ de plans du réseau réciproque, on peut associer la rangée directe, notée $[u\ v\ w]$ qui lui est orthogonale. Soient D_{uvw}^* la distance entre deux plans de la famille et $\mathbf{n}_{uvw}$ la rangée directe normale. D'après la relation (8) on a :

$$\boxed{D_{uvw}^* \cdot \|\mathbf{n}_{uvw}\| = 1}$$

2.3 LES INDICES DE MILLER

De nombreux systèmes de notation des plans réticulaires ont été proposés (Lévy-Des Cloizeaux, Weiss-Roze, Nauman, Goldschmidt) mais c'est finalement le système proposé par Miller en 1839 qui s'est imposé.

Une famille de plans réticulaires admettant comme normale la rangée réciproque d'indices $[h\ k\ l]^*$ sera notée $(h\ k\ l)$. Cette nouvelle définition des indices de Miller est équivalente à celle qui a été donnée au paragraphe 2.1.4 : les indices de Miller d'une famille de plans réticulaires sont les inverses des longueurs découpées sur les axes par le premier plan de cette famille (qui est le plan d'équation $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 1$).

C'est l'identité des notations d'une famille de plans réticulaires, à partir des réseaux direct (inverses des longueurs découpées) et réciproque (indices de la normale), qui constitue l'avantage essentiel de la notation de Miller.

Cas particulier. Si un plan est parallèle à un axe, il découpe sur celui-ci une longueur infinie et l'indice de Miller correspondant est donc nul. Par conséquent les plans contenant les vecteurs de base ont pour notations :

$$xOy \Rightarrow (001) \qquad yOz \Rightarrow (100) \qquad xOz \Rightarrow (010)$$

Dans l'exemple illustré par les figures 2.4 et 2.5, on a tracé les plans (102) dans un réseau pour lequel $\alpha = \gamma = \pi/2$ et $\beta > \pi/2$ (réseau monoclinique).

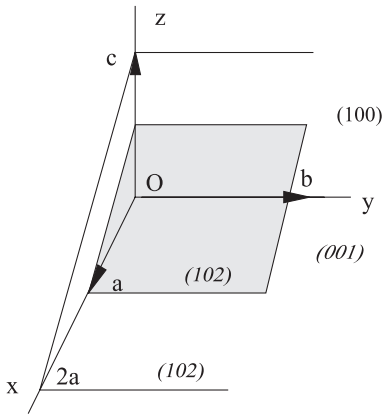


Figure 2.4

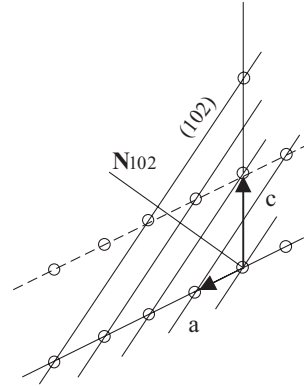


Figure 2.5

Le premier plan de la famille découpe une longueur a sur l'axe Ox , une longueur infinie sur Oy et une longueur $c/2$ sur Oz .

Sur la figure 2.5, tracée dans le plan xOz ou (010) , figurent les nœuds du réseau, les traces de quelques plans de la famille (102) et leur normale $\mathbf{N}_{102}^*$ qui permet de déterminer l'équidistance des plans $d_{102} = 1/\|\mathbf{N}_{102}^*\|$.

La figure 2.6 correspond à un réseau orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$) dans lequel on a tracé les plans réticulaires des familles (001), (101) et $(1\bar{1}1)$.

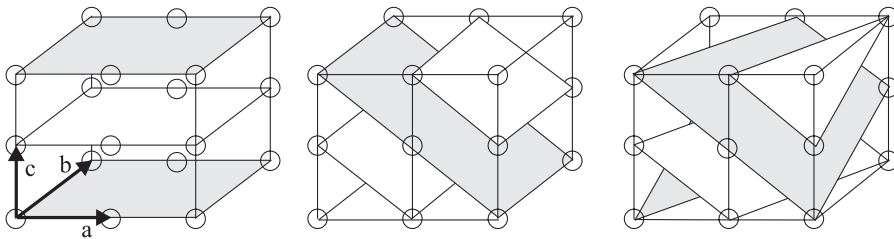


Figure 2.6

Remarque : Les indices de Weiss sont les inverses des indices de Miller et correspondent aux longueurs découpées sur les axes par le premier plan de la famille.

2.4 CHANGEMENTS DE REPÈRES DANS LES RÉSEAUX

2.4.1 Covariance des indices de Miller des plans

Soient dans un réseau, deux repères directs $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ et $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$, tels que :

$$\mathbf{a}' = \alpha_{11} \cdot \mathbf{a} + \alpha_{12} \cdot \mathbf{b} + \alpha_{13} \cdot \mathbf{c} \quad (9)$$

$$\mathbf{b}' = \alpha_{21} \cdot \mathbf{a} + \alpha_{22} \cdot \mathbf{b} + \alpha_{23} \cdot \mathbf{c}$$

$$\mathbf{c}' = \alpha_{31} \cdot \mathbf{a} + \alpha_{32} \cdot \mathbf{b} + \alpha_{33} \cdot \mathbf{c}$$

On peut leur associer les repères réciproques $\mathbf{A}^*, \mathbf{B}^*, \mathbf{C}^*$ et $\mathbf{A}'^*, \mathbf{B}'^*, \mathbf{C}'^*$.

Considérons une rangée réciproque $[h \ k \ l]^*$. Elle constitue un *invariant* dans le changement de repère :

$$\mathbf{N}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$$

Dans le nouveau repère cette la rangée devient $[h' \ k' \ l']^*$:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{hkl}^* &= h' \cdot \mathbf{A}'^* + k' \cdot \mathbf{B}'^* + l' \cdot \mathbf{C}'^* \\ h' \cdot \mathbf{A}'^* + k' \cdot \mathbf{B}'^* + l' \cdot \mathbf{C}'^* &= h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^* \end{aligned} \quad (10)$$

Multiplions scalairement les deux membres de (10) par le vecteur $\mathbf{a}'$ (9) :

$$(h' \cdot \mathbf{A}'^* + k' \cdot \mathbf{B}'^* + l' \cdot \mathbf{C}'^*) \cdot \mathbf{a}' = (h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*) \cdot (\alpha_{11} \cdot \mathbf{a} + \alpha_{12} \cdot \mathbf{b} + \alpha_{13} \cdot \mathbf{c})$$

$$\text{Or : } \mathbf{A}'^* \cdot \mathbf{a}' = \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{a} = 1 \dots \text{et } \mathbf{B}'^* \cdot \mathbf{a}' = \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{C}'^* \cdot \mathbf{a}' = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \dots$$

On en déduit que :

$$h' = \alpha_{11} \cdot h + \alpha_{12} \cdot k + \alpha_{13} \cdot l$$

On montre de même que :

$$k' = \alpha_{21} \cdot h + \alpha_{22} \cdot k + \alpha_{23} \cdot l$$

$$l' = \alpha_{31} \cdot h + \alpha_{32} \cdot k + \alpha_{33} \cdot l$$

Dans un changement de repère, les indices de Miller des rangées réciproques (ou des plans du réseau direct) se transforment comme les vecteurs de base du réseau direct.

Exercice

Établir les relations entre les indices de Miller d'une rangée directe, exprimés dans le nouveau repère, en fonction des indices de cette rangée dans l'ancien repère. Montrer que la matrice de transformation est l'inverse de la transposée de la matrice qui relie les vecteurs de base. On pourra utiliser le fait que la rangée $\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$ est un invariant dans la transformation.

2.4.2 Généralisation

Soit une transformation qui fait passer du repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ au repère $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$. Les relations entre les vecteurs de base, les vecteurs réciproques, les rangées directes et

les rangées réciproques, s'écrivent sous les formes matricielles suivantes :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix} = (\mathbf{A}) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1^* \\ \mathbf{B}_1^* \\ \mathbf{C}_1^* \end{pmatrix} = (\mathbf{A}^*) \begin{pmatrix} \mathbf{A}^* \\ \mathbf{B}^* \\ \mathbf{C}^* \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix} = (\mathbf{U}) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} = (\mathbf{H}) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

On a également, en désignant par $(\mathbf{U}^T)$ la matrice transposée de $(\mathbf{U})$:

$$(u_1, v_1, w_1) = (u, v, w) \cdot (\mathbf{U}^T)$$

La rangée directe $\mathbf{r}$, la rangée réciproque $\mathbf{R}^*$ et leur produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}^*$ sont des invariants dans cette transformation :

$$\mathbf{r} = (u, v, w) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = (u_1, v_1, w_1) \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix} = (u, v, w) (\mathbf{U}^T) (\mathbf{A}) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{A}) = (\mathbf{U}^T)^{-1}$$

$$\mathbf{R}^* = (h, k, l) \begin{pmatrix} \mathbf{A}^* \\ \mathbf{B}^* \\ \mathbf{C}^* \end{pmatrix} = (h_1, k_1, l_1) \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1^* \\ \mathbf{B}_1^* \\ \mathbf{C}_1^* \end{pmatrix} = (h, k, l) (\mathbf{H}^T) (\mathbf{A}^*) \begin{pmatrix} \mathbf{A}^* \\ \mathbf{B}^* \\ \mathbf{C}^* \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{A}^*) = (\mathbf{H}^T)^{-1}$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}^* = (u, v, w) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (u_1, v_1, w_1) \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} = (u, v, w) (\mathbf{U}^T) (\mathbf{H}) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{H}) = (\mathbf{U}^T)^{-1}$$

On a aussi : $(\mathbf{A}^T)^{-1} = (\mathbf{U})$ et $(\mathbf{H}^T)^{-1} = (\mathbf{U}) = (\mathbf{A}^*)$. On déduit les relations :

$$\begin{aligned} (\mathbf{A}^*) &= (\mathbf{A}^T)^{-1} = (\mathbf{U}) \\ (\mathbf{H}) &= (\mathbf{A}) \end{aligned}$$

Les vecteurs de base et les indices des plans $(h \ k \ l)$ se transforment de manière covariante, par contre les vecteurs de base réciproques et les indices des rangées $[u \ v \ w]$ se transforment de manière contravariante.

2.5 CALCULS DANS LES RÉSEAUX

Ces calculs sont souvent facilités par l'utilisation du réseau réciproque.

2.5.1 Zones et axes de zone

Définition. Une **zone** est formée par l'ensemble des plans du réseau direct qui se coupent selon des droites parallèles. La direction commune de ces droites est l'**axe de la zone**. Dans un cristal elles correspondent à des arêtes entre des faces.

La rangée réciproque $[h\ k\ l]^*$ ($\equiv \mathbf{N}_{hkl}^*$), étant perpendiculaire au plan $(h\ k\ l)$, est perpendiculaire à toute rangée $[u\ v\ w]$ ($\equiv \mathbf{r}_{uvw}$) contenue dans ce plan. Le produit scalaire $\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{r}_{uvw}$ est donc nul et les indices de la rangée axe de zone $[u\ v\ w]$ sont liés aux indices des plans de la zone par la relation : $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$.

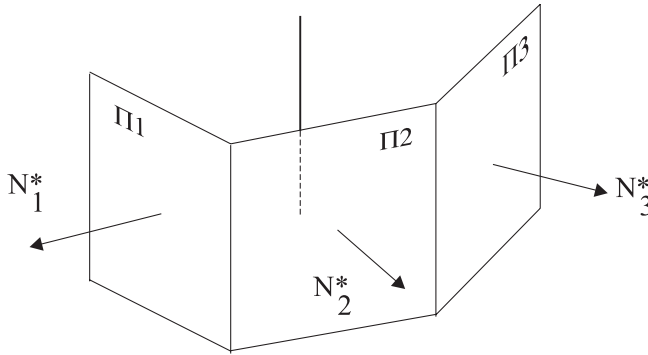


Figure 2.7

Soient deux plans $(h_1\ k_1\ l_1)$ et $(h_2\ k_2\ l_2)$. Leur axe de zone est la rangée $[u\ v\ w]$ telle que $h_1 \cdot u + k_1 \cdot v + l_1 \cdot w = 0$ et $h_2 \cdot u + k_2 \cdot v + l_2 \cdot w = 0$.

On en déduit les relations :

$$u = k_1 \cdot l_2 - l_1 \cdot k_2$$

$$v = l_1 \cdot h_2 - h_1 \cdot l_2$$

$$w = h_1 \cdot k_2 - k_1 \cdot h_2$$

2.5.2 Rangées directes

Soit la rangée directe $[u\ v\ w]$ associée au vecteur : $\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$.

Sa norme est la racine carrée du produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$; l'inverse de cette norme est égal à l'équidistance D_{uvw}^* entre les plans $(u\ v\ w)^*$ du réseau réciproque auxquels est normale la rangée $[u\ v\ w]$.

$$r = \|\mathbf{r}\| = \sqrt{(u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})}$$

2.5.3 Rangées réciproques

Soit la rangée réciproque $[h\ k\ l]^*$ associée au vecteur :

$$\mathbf{N}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$$

Sa norme est la racine carrée du produit scalaire $\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{N}_{hkl}^*$.

L'inverse de cette norme est égal à l'équidistance d_{hkl} entre les plans de la famille $(h\ k\ l)$ du réseau direct.

2.5.4 Angles entre des rangées directes

Deux plans réticulaires se coupent suivant une rangée. Dans un cristal les faces naturelles sont parallèles à des plans réticulaires, les arêtes sont donc parallèles à des rangées. La méthode la plus simple pour déterminer l'angle entre deux arêtes dans un cristal consiste à déterminer les indices des rangées parallèles aux arêtes étudiées et de calculer, avec le produit scalaire, l'angle entre ces rangées.

L'angle θ entre les rangées $[u\ v\ w]$ et $[u'\ v'\ w']$ est tel que :

$$\cos \theta = \frac{(ua + vb + wc) \cdot (u'a + v'b + w'c)}{\|n_{uvw}\| \cdot \|n_{u'v'w'}\|}$$

2.5.5 Angles entre des rangées réciproques

La rangée réciproque $[h\ k\ l]^*$ étant orthogonale à la famille de plans réticulaires $(h\ k\ l)$, l'angle entre deux rangées réciproques est le supplément de l'angle dièdre entre les plans correspondants.

2.5.6 Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

Pour déterminer l'angle de torsion, on peut chercher l'angle entre les normales aux plans ABC et BCD. Ces normales sont obtenues en effectuant les produits vectoriels $\mathbf{AB} \wedge \mathbf{BC}$ et $\mathbf{CD} \wedge \mathbf{BC}$. On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AEF :

$$\cos \varphi = (AE^2 + EF^2 - AF^2) / 2 \cdot AE \cdot EF$$

On a aussi :

$$AE = l_{12} \sin \theta_2$$

$$EF = l_{34} \sin \theta_3$$

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{14}^2 - DF^2$$

$$DF = EB + BC + DH$$

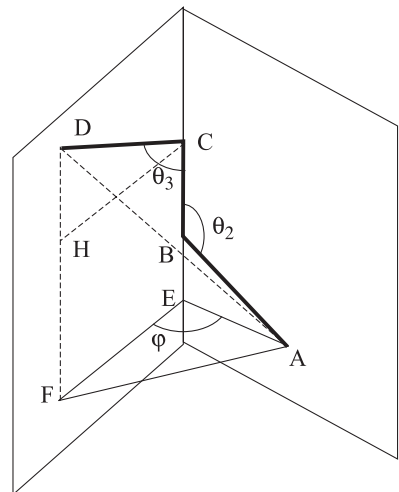


Figure 2.8

$$\cos \varphi = \frac{l_{12}^2 + l_{23}^2 + l_{34}^2 - l_{14}^2 - 2l_{12}l_{23} \cos \theta_2 - 2l_{23}l_{34} \cos \theta_3 + 2l_{12}l_{34} \cos \theta_2 \cos \theta_3}{2l_{12}l_{34} \sin \theta_2 \sin \theta_3}$$

2.6 REPÈRE INTERNATIONAL

Pour les réseaux non triorthogonaux, les calculs sont souvent délicats à effectuer dans la maille de Bravais. Pour certains calculs, on travaille dans un repère triorthonormé direct $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ dit « *repère international* » et défini par :

$$\mathbf{i} = \frac{\mathbf{a}}{a} ; \quad \mathbf{j} = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{C}^*}{a \cdot C^* \cdot \sin(\mathbf{a}, \mathbf{C}^*)} ; \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{C}^*}{C^*}$$

2.6.1 Vecteur réciproque dans le repère international

La figure 2.9 représente la projection du repère international sur le plan $\mathbf{j}, \mathbf{k}$.

Soit la rangée réciproque :

$$\mathbf{N}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$$

Les composantes x, y et z de $\mathbf{N}_{hkl}^*$ dans le repère international sont telles que :

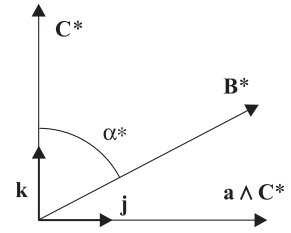


Figure 2.9

$$x \cdot \mathbf{i} + y \cdot \mathbf{j} + z \cdot \mathbf{k} = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^* \quad (11)$$

En multipliant scalairement (11) par le vecteur unitaire $\mathbf{i}$, on tire :

$$x = h \cdot \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{i} = h \cdot A^* \cdot \mathbf{i} \cdot \cos\{\mathbf{A}^*, \mathbf{a}\} = h \cdot A^* \cdot \cos\{\mathbf{A}^*, \mathbf{a}\}$$

$$\cos(\mathbf{A}^*, \mathbf{a}) = \frac{\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{a}}{\|\mathbf{A}^*\| \cdot \|\mathbf{a}\|} = \frac{1}{\|\mathbf{A}^*\| \cdot \|\mathbf{a}\|} = \frac{V}{a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha}$$

$$x = h \cdot A^* \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma$$

De même, y et z sont calculés en multipliant scalairement la relation (11) par $\mathbf{j}$ puis par $\mathbf{C}^*$. On obtient finalement :

$$x = h \cdot A^* \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma$$

$$y = -h \cdot A^* \cdot \sin \beta^* \cdot \cos \gamma + k \cdot B^* \cdot \sin \alpha^*$$

$$z = h \cdot A^* \cdot \cos \beta^* + k \cdot B^* \cdot \cos \alpha^* + l \cdot C^*$$

En utilisant les relations entre les réseaux direct et réciproque, on peut aussi écrire :

$$x = h/a$$

$$y = -h/a \cdot \tan \gamma + k/b \cdot \sin \gamma$$

$$z = h \cdot A^* \cdot \cos \beta^* + k \cdot B^* \cdot \cos \alpha^* + l \cdot C^*$$

2.6.2 Rangée directe dans le repère international

Soit la rangée $\mathbf{OD} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$ du réseau direct.

Un calcul analogue au précédent permet de calculer les coordonnées de D dans le repère international :

$$\begin{aligned}x &= u \cdot a + v \cdot b \cdot \cos \gamma + w \cdot c \cdot \cos \beta \\y &= v \cdot b \cdot \sin \gamma - w \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \cos \alpha^* \\z &= w \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \alpha^*\end{aligned}$$

Application : Calcul du volume de la maille

Dans ce repère, les composantes des vecteurs de base **a**, **b**, **c** sont :

a, 0, 0 ; **b** · cos γ, **b** · sin γ, 0 ; **c** · cos β, -**c** · sin β · cos α*, **c** · sin β · sin α* ;

Le calcul du produit mixte (**a**, **b**, **c**) donne :

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma$$

Exercice

Écrire les relations des paragraphes 2.6.1 et 2.6.2 sous forme matricielle et vérifier que la seconde matrice est l'inverse de la transposée de la première.

2.7 COORDONNÉES RÉDUITES

Pour repérer la position d'un point P dans une maille, on utilise souvent le système des coordonnées réduites. Si les coordonnées obliques absolues du point P dans le repère caractérisé par les vecteurs de base **a**, **b**, **c** sont $x \cdot a$, $y \cdot b$ et $z \cdot c$, on appelle coordonnées réduites de P le triplet (x, y, z).

Par des translations entières de réseau, il est toujours possible de ramener le point P sur un point identique contenu dans la maille origine. On adopte donc la convention suivante pour les coordonnées réduites :

$$0 \leq x < 1, \quad 0 \leq y < 1, \quad 0 \leq z < 1$$

Rappel des notations utilisées

a , OA	Vecteurs du réseau direct (caractères gras)
C* , N_{hkl}*	Vecteurs du réseau réciproque (gras et *)
[u v w]	Rangée du réseau direct
(h k l)	Plan du réseau direct
[h k l]*	Rangée du réseau réciproque
(u v w)*	Plan du réseau réciproque
< h k l >	Famille de rangées directes
{h k l}	Famille de plans équivalents (forme)

Chapitre 3

La projection stéréographique

3.1 TRANSFORMATION STÉRÉOGRAPHIQUE D'UN POINT

Définition. Soient une sphère de centre O , de rayon R , NS un diamètre, P un point de la sphère et p l'intersection de SP avec le plan équatorial normal à NS . On appelle transformé stéréographique du point P , le point p et réciproquement.

Propriétés de la transformation.

- C'est une inversion positive de centre S et de puissance $\overline{SP} \cdot \overline{Sp} = 2R^2$ notée :

$$\mathfrak{S}(S, 2R^2).$$

Elle transforme la sphère en un plan équatorial qui constitue le plan de projection.

- Tout cercle tracé sur la sphère se transforme en un cercle (ou en une droite) sur le plan équatorial.
- Cette transformation conserve les angles.

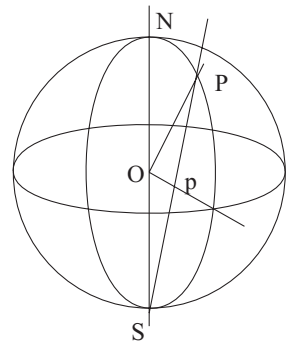


Figure 3.1

3.2 PÔLE D'UNE FACE

Le cristal est supposé placé au centre de la sphère de centre O . De ce point on mène les normales OP_i aux faces. Les points P_i intersections des demi-droites avec la sphère sont appelés **pôles** des faces.

L'inversion $\Im(S, 2R^2)$ appliquée aux pôles P_i donne les points p_i qui sont les transformés stéréographiques des pôles. Ces points sont à l'extérieur du cercle équatorial lorsque les pôles se trouvent dans l'hémisphère contenant S (hémisphère sud) et à l'intérieur quand les pôles sont dans l'hémisphère nord. On utilise la convention suivante qui permet d'obtenir tous les transformés à l'intérieur du cercle équatorial.

Convention. On utilise comme centres d'inversion, le point S pour les pôles situés dans l'hémisphère nord et le point N pour les pôles de l'hémisphère sud. Pour pouvoir distinguer simplement les deux types des pôles, on note ceux qui sont situés dans l'hémisphère nord avec des **croix** et ceux de l'hémisphère sud avec des **cercles**.

3.3 PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE D'UN PÔLE

La direction de la normale à la face est caractérisée par deux angles $\{\text{COA}\} = \varphi$ (azimut) et $\{\text{NOP}\} = \rho$ (inclinaison).

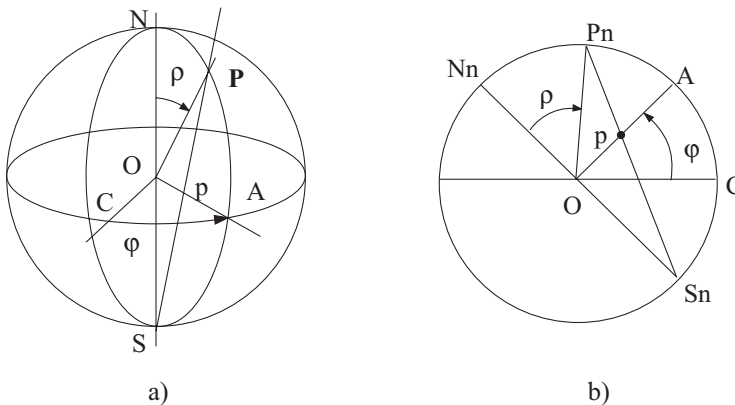


Figure 3.2

Sur les cristaux réels, les angles des faces sont déterminés par des mesures optiques effectuées avec un goniomètre à deux cercles. Le schéma de principe d'un modèle commercial courant est le suivant :

Le cristal est collé sur une tête goniométrique solidaire d'un tambour d'axe horizontal Ox et gradué en φ . Ce tambour tourne autour d'un axe vertical Oz . La rotation ρ est mesurée sur un second tambour gradué. Le système de visée comporte une source et une lunette dont les axes optiques, symétriques par rapport au plan horizontal contenant Ox , sont dans un plan vertical contenant l'axe Oz . La source lumineuse forme l'image à l'infini d'une mire. Quand l'image, réfléchiée par la face étudiée du cristal, est observée dans la lunette on obtient les valeurs correspondantes des angles φ et ρ .

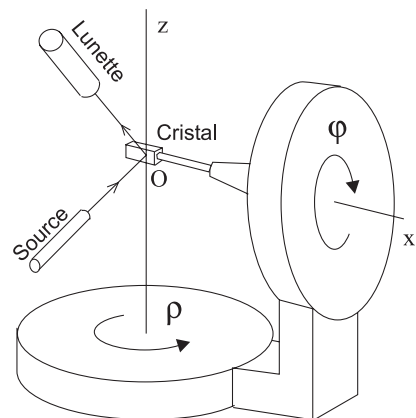


Figure 3.3

Construction d'un pôle. Pour obtenir le transformé p (figure 3.2-b), on trace le cercle équatorial, puis, à partir de l'origine OC des azimuts, on porte sur ce cercle le point A tel que l'angle $\{COA\}$ soit égal à φ . On effectue ensuite un rabattement autour de OA . Dans le rabattement, S vient en S_n , N en N_n , P en P_n . Le point P_n est tel que l'angle $\{N_nOP_n\}$ est égal à ρ .

Le point p , intersection de OA avec S_nP_n , est le transformé stéréographique cherché.

3.4 CANEVAS DE WULFF

3.4.1 Description

En pratique, on évite cette construction en utilisant le « canevas de Wulff ». Ce canevas est la projection stéréographique d'un réseau de parallèles et de méridiens tracés sur la sphère de projection selon une vision équatoriale. On obtient ainsi un réseau, gradué habituellement de 2° en 2° , formé de grands cercles et de petits cercles orthogonaux aux grands cercles (figure 3.4).

Les **petits cercles** EFG (figures 3.4 et 3.5) sont les projections des parallèles tracés sur la sphère (intersection avec la sphère des cônes d'axe CD).

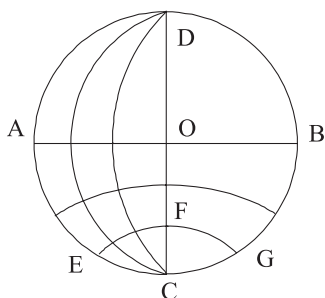


Figure 3.4

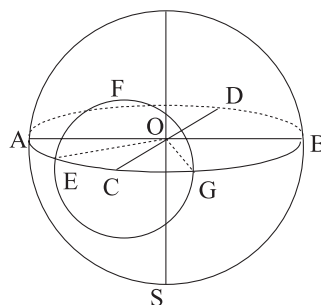


Figure 3.5

Les **grands cercles** sont les projections des méridiens tracés sur la sphère. Ce sont les grands cercles passant par le diamètre CD de la sphère de projection (figures 3.4 et 3.6).

Cas particulier. Dans l'étude des cristaux cubiques on est amené à tracer la projection de plans (miroirs diagonaux) dont les normales sont caractérisées par les angles :

$$\rho = \pi/4; \varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2.$$

La projection stéréographique du plan caractérisé par $\rho = \pi/4$ et $\varphi = 0$ est le grand cercle de centre A et dont le rayon AD vaut $R\sqrt{2}$ (voir les figures 3.6 et 3.7 et le paragraphe 3.8).

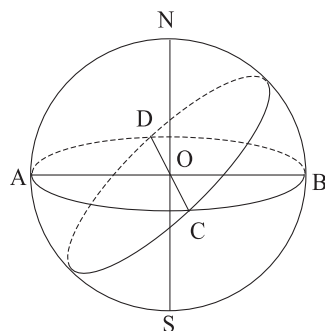


Figure 3.6

3.4.2 Construction d'un stéréogramme

Remarque préliminaire : Seules les graduations angulaires portées par les axes AB et CD de l'abaque (figure 3.4) sont exploitables pour les constructions.

Le stéréogramme (figure 3.7) est tracé sur un calque que l'on peut faire tourner par dessus un canevas de Wulff.

On commence par tracer sur le calque le cercle de projection et l'axe AB (origine des azimuts) :

Un pôle d'angle $\varphi = 0$ se trouve sur AB en un point p, situé sur le grand cercle d'inclinaison ρ .

Si $\rho = 0$ p est en O,

Si $\rho = \pi/2$ p est en B

Un pôle d'angle φ se trouve sur OE et sur le grand cercle perpendiculaire à OE faisant l'angle $(\pi - \rho)$ avec le plan de projection.

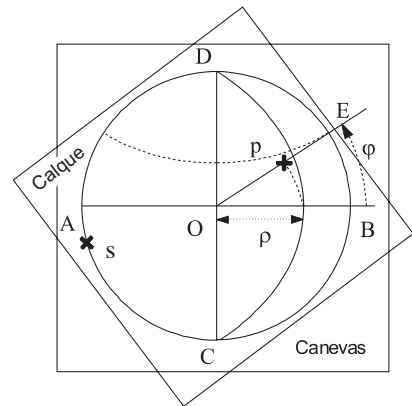


Figure 3.7

On le trouve en amenant la droite AB du canevas, en coïncidence avec la droite OE du calque par une rotation du calque.

Il est indispensable de procéder à cette rotation afin de pouvoir utiliser un axe du canevas (ici AB) pour lequel la graduation angulaire est correcte.

Si ρ est quelconque, le pôle se trouve à l'intersection de OE et du grand cercle d'inclinaison ρ . Si $\rho = 0$ le pôle est en O (φ quelconque), si $\rho = \pi/2$ le pôle est en E. Les pôles d'inclinaison égale à $\pi/2$ (comme le pôle s de la figure 3.7) ont leurs projections situées sur le cercle et sont représentés par une croix.

3.4.3 Utilisation du canevas de Wulff

En pratique, le canevas de Wulff permet d'effectuer simplement un certain nombre de mesures et de constructions.

a) Angle entre deux pôles

L'angle entre les normales à deux faces d'un cristal est égal à l'angle entre les pôles p et q de ces faces.

En faisant tourner le calque, sur lequel est tracé le stéréogramme, par dessus le canevas, on recherche le grand cercle qui passe par les deux pôles dont on cherche à mesurer l'angle. Sur ce grand cercle du canevas, on lit directement l'angle entre les deux pôles (figure 3.8).

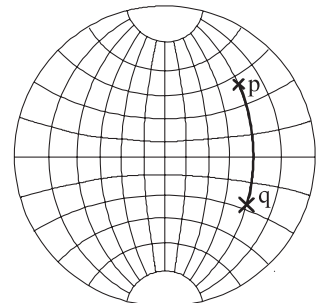


Figure 3.8

b) Pôle d'une zone

On recherche le pôle (*figure 3.9*) qui correspond à l'axe d'une zone. Celle-ci est définie par le grand cercle (cercle de zone) qui passe par les pôles des plans en zone. Par définition, l'axe de la zone est normal au plan de zone ($\delta\rho = \pi/2$).

On recherche le grand cercle passant par les pôles étudiés (p et q sur la *figure 3.9*). Ce grand cercle est le *cercle de zone*. Sur l'axe normal à ce cercle de zone, on se déplace de 90° pour obtenir le pôle a qui est l'axe de la zone considérée.

Cas particulier. Le centre O de la projection est l'axe de la zone formée par les faces pour lesquelles l'angle ρ vaut $\pi/2$.

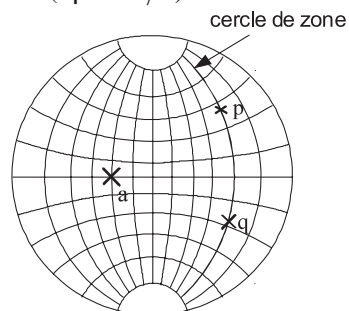


Figure 3.9

c) Angle entre deux cercles de zone

On recherche le grand cercle ayant comme pôle (ou axe de zone) le point p, intersection des deux cercles des zones Z1 et Z2 considérées.

L'arc ab intercepté sur ce grand cercle par les deux cercles de zone donne la valeur de l'angle cherché. (*figure 3.10*).

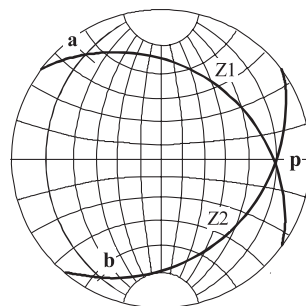


Figure 3.10

d) Rotation de φ autour d'un axe contenu dans le plan de projection

L'axe considéré est amené par une rotation du canevas sur le diamètre normal aux petits cercles. Pour chaque pôle devant subir la rotation, on recherche le petit cercle sur lequel il doit se déplacer, puis on se déplace d'un angle φ sur ce cercle.

Pour déterminer φ , on utilise les intersections E et E' des grands cercles, orthogonaux aux petits, avec l'axe AB. (*figure 3.11*)

$$p \Rightarrow p' \quad q \Rightarrow q'$$

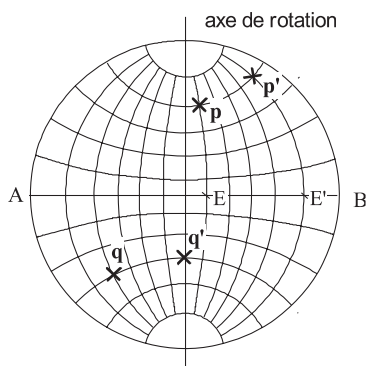


Figure 3.11

3.5 ÉLÉMENTS DE TRIGONOMÉTRIE SPHÉRIQUE

L'usage de la trigonométrie sphérique n'est pas indispensable en cristallographie géométrique mais permet parfois de simplifier les calculs.

Les relations les plus utiles sont démontrées ci-après.

Soit le triangle sphérique ABC tracé sur la sphère de rayon unité centrée en O.

Les longueurs des côtés du triangle sphérique (figure 3.12), sont les arcs BC, CA et AC, et valent respectivement : a, b et c.

Les angles du triangle sphérique $\hat{A}$, $\hat{B}$ et $\hat{C}$ sont respectivement égaux aux angles des dièdres $\{BAO, CAO\}$, $\{ABO, CBO\}$ et $\{ACO, BCO\}$.

Soient A1 le point du grand cercle AC tel que $\mathbf{OA1} \cdot \mathbf{OC} = 0$ et B1 le point du grand cercle BC tel que $\mathbf{OB1} \cdot \mathbf{OC} = 0$.

On peut écrire :

$$\mathbf{OA} = \cos b \cdot \mathbf{OC} + \sin b \cdot \mathbf{OA1}$$

$$\mathbf{OB} = \cos a \cdot \mathbf{OC} + \sin a \cdot \mathbf{OB1}$$

L'angle du dièdre $\{OAC, OBC\}$ égal à $\hat{C}$, est aussi égal à l'angle $\{\mathbf{OA1}, \mathbf{OB1}\}$

Comme $\cos c = \mathbf{OA} \cdot \mathbf{OB}$, on a donc :

$$\cos c = \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos \hat{C} \quad (1)$$

Par permutation circulaire, on déduit :

$$\cos a = \cos b \cdot \cos c + \sin b \cdot \sin c \cdot \cos \hat{A} \quad (2)$$

$$\cos b = \cos c \cdot \cos a + \sin c \cdot \sin a \cdot \cos \hat{B} \quad (3)$$

Les relations réciproques sont de la forme :

$$\cos \hat{A} = -\cos \hat{B} \cdot \cos \hat{C} + \sin \hat{B} \cdot \sin \hat{C} \cdot \cos a \quad (4)$$

Enfin de (1) et (3), on tire :

$$\sin^2 a (\sin^2 c \cdot \cos^2 \hat{B} - \sin^2 b \cdot \cos^2 \hat{C}) = \cos^2 b - \cos^2 c + \cos^2 a \cdot (\cos^2 c - \cos^2 b)$$

$$\sin^2 a (\sin^2 c \cdot \cos^2 \hat{B} - \sin^2 b \cdot \cos^2 \hat{C}) = (\cos^2 b - \cos^2 c) \cdot (1 - \cos^2 a)$$

$$\sin^2 c \cdot \cos^2 \hat{B} + 1 - \sin^2 c = 1 - \sin^2 b + \sin^2 b \cdot \cos^2 \hat{C}$$

dont on déduit :

$$\frac{\sin c}{\sin \hat{C}} = \frac{\sin b}{\sin \hat{B}}$$

qui peut être généralisé par :

$$\boxed{\frac{\sin a}{\sin \hat{A}} = \frac{\sin b}{\sin \hat{B}} = \frac{\sin c}{\sin \hat{C}}} \quad (5)$$

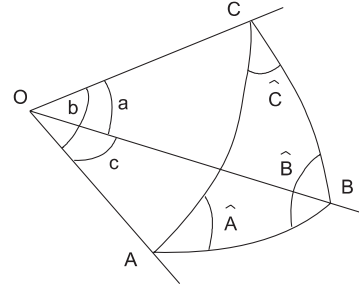


Figure 3.12

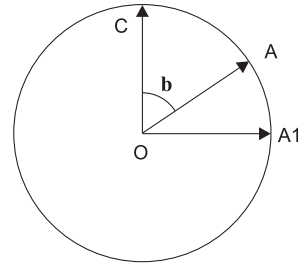


Figure 3.13

3.6 CARACTÉRISATION D'UN CRISTAL AU GONIOMÈTRE

3.6.1 Principe de la méthode de caractérisation

On cherche à déterminer les angles de la maille α , β , γ , les rapports des axes et à indexer les faces du cristal étudié.

Dans la pratique, on mesure avec un goniomètre à deux cercles, les valeurs des azimuts et des inclinaisons pour toutes les faces du cristal. Pour faciliter le dépouillement ultérieur on cherche à placer, par réglage de la tête support du cristal, un axe de symétrie de celui-ci en coïncidence avec l'axe origine des inclinaisons du goniomètre. On trace ensuite le stéréogramme correspondant. L'axe de symétrie choisi est alors au centre du diagramme. Ce stéréogramme ne permet pas un calcul précis des angles, mais il donne des valeurs approchées très utiles.

Sur le diagramme (figure 3.15) on choisit 3 faces notées *arbitrairement* (001), (010) et (100) et une quatrième face dite « face paramétrique ». On obtient ainsi un triangle sphérique ABC (figure 3.14).

Les faces étant repérées par leurs normales OA, OB et OC, les longueurs des côtés du triangle sphérique a, b, et c correspondent aux angles entre les faces.

Les angles entre les côtés du triangle sphérique $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$ sont les suppléments des angles entre les arêtes des faces.

En effet, les cercles de zone AC, AB, BC sont des plans contenant les normales aux faces et les arêtes entre ces faces sont donc normales aux plans de zone.

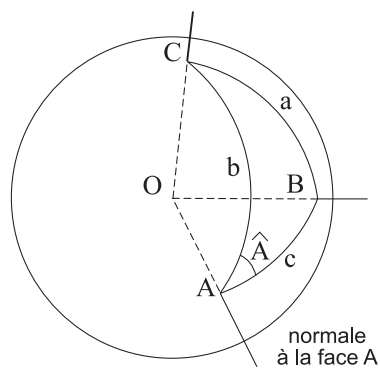


Figure 3.14

3.6.2 Détermination de α , β , γ et des rapports des axes

En général, on considère comme face paramétrique une face, sécante avec les trois faces initiales, indiquée (111). Le stéréogramme présente alors l'allure de la figure 3.15. Les notations sont évidentes : par exemple (110) est la face située à l'intersection des zones (100)–(010) et (001)–(111).

Soient Ox, Oy et Oz les axes, (111) la face paramétrique et a, b, c les longueurs découpées sur les axes par la face paramétrique.

a) Angles de la maille

Les angles entre les côtés d'un triangle sphérique sont les suppléments des angles entre les arêtes de zone.

Comme γ est égal à l'angle $\{Ox, Oy\}$, on peut aussi écrire que γ est le supplément de l'angle entre les zones (001)–(010) et (001)–(100). De même :

α est le supplément de l'angle entre les zones (001)–(100) et (010)–(100).

β est le supplément de l'angle entre les zones (100)–(010) et (010)–(001).

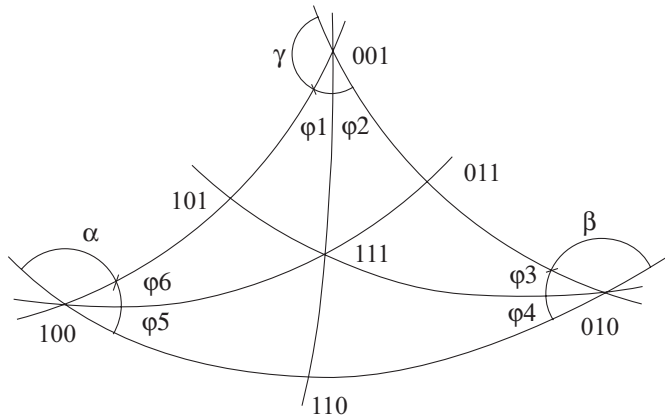


Figure 3.15

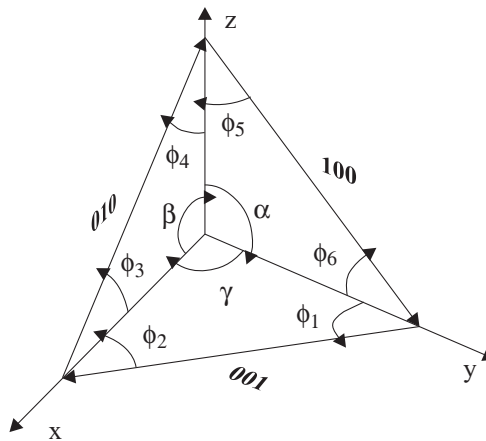


Figure 3.16

b) Rapports des vecteurs de base

La détermination des rapports entre les vecteurs de base est immédiate à partir des éléments du triangle sphérique (figures 3.15 et 3.16).

$$\frac{a}{b} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2}, \quad \frac{c}{b} = \frac{\sin \varphi_6}{\sin \varphi_5}, \quad \frac{c}{a} = \frac{\sin \varphi_3}{\sin \varphi_4}$$

3.6.3 Indexation des faces

Pour indexer les faces, nous avons choisi 3 axes et une face paramétrique. Après ce choix, il est possible d'indexer tous les pôles des autres faces. Soit à indexer le pôle (hkl). Par ce pôle on fait passer deux zones : $(h_1k_1l_1) - (h_2k_2l_2)$ et $(h_3k_3l_3) - (h_4k_4l_4)$.

L'équation d'un plan de zone est de la forme : $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$, la rangée qui est axe de zone étant $[uvw]$. On calcule les valeurs des indices de la rangée qui est l'axe de la première zone :

$$u = k_1 l_2 - l_1 k_2$$

$$v = l_1 h_2 - h_1 l_2$$

$$w = h_1 k_2 - k_1 h_2$$

et de l'équation $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$, on déduit alors une première relation entre les indices h , k et l .

On recommence avec la deuxième zone pour déduire une seconde relation entre les indices et on choisit, arbitrairement (il n'y a pas toujours assez de faces pour pouvoir faire passer trois zones par un pôle), une valeur pour l'un des indices avant d'en déduire les deux autres.

Cette méthode permet d'indicer tous les pôles du stéréogramme. On peut également faire ces calculs en remarquant que si trois plans sont en zone, le déterminant Δ de leurs indices est nul.

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix}$$

Exemple : On considère un cristal possédant un axe ternaire qui a été amené au centre du diagramme (*figure 3.17*). Les pôles des faces (100), (010) et (001) sont respectivement A, B et C. La face paramétrique (111) a son pôle confondu avec l'origine du diagramme. On a déjà identifié les faces (011), (101), (101) et (120) et on cherche les indices de la face (hkl).

Par cette face on constate que l'on peut faire passer deux zones : Z1 qui passe aussi par les pôles des faces (101) et (011) et Z2 qui passe par (001) et (120).

L'axe de la zone Z1 est donc la rangée $[\bar{1}\bar{1}1]$ et les indices h , k et l sont tels que :

$$-h - k + l = 0$$

De même, l'axe de la zone Z2 est la rangée $[\bar{2}10]$, donc :

$$-2h + k = 0$$

En posant $h = 1$, on tire les indices de la face étudiée :

$$(hkl) = (123)$$

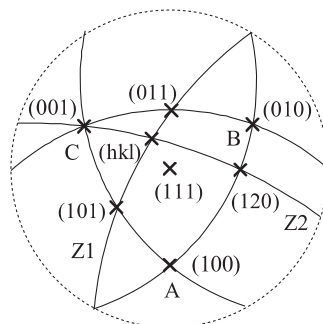


Figure 3.17

Remarque : Le choix des faces de référence et de la face paramétrique est *arbitraire*. Pour que ce choix coïncide avec la maille la plus simple du cristal il faut utiliser les symétries qui apparaissent sur le stéréogramme et noter que les faces à bas indices appartiennent à de nombreuses zones simultanément.

La cristallographie géométrique utilisée seule ne peut pas apporter une réponse définitive au problème de la détermination de la maille ; seuls les *rapports des axes* sont accessibles aux mesures optiques. L'utilisation des techniques de la radiocristallographie est indispensable pour obtenir les valeurs absolues des paramètres et pour confirmer la justesse du choix des axes de la maille.

3.7 EXEMPLE DE CARACTÉRISATION

On a mesuré les angles des faces d'un cristal de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec un goniomètre à deux cercles :

faces	<i>d</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>h</i>	<i>e</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>s</i>
φ	0°	90°	270°	180°	0°	$34,58^\circ$	$325,41^\circ$	$145,41^\circ$
ρ	90°	90°	90°	90°	$8,96^\circ$	90°	90°	90°

faces	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
φ	$214,58^\circ$	$331,61^\circ$	$28,39^\circ$	$151,61^\circ$	$208,39^\circ$
ρ	90°	41°	41°	139°	139°

3.7.1 Tracé de la projection stéréographique

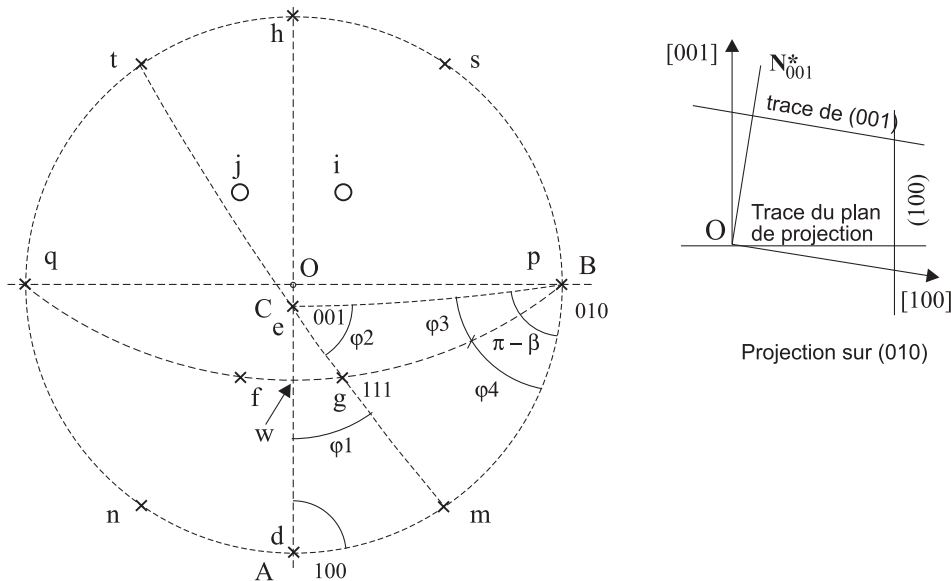


Figure 3.18

3.7.2 Étude de cette projection stéréographique

a) Éléments de symétrie

Le plan contenant les faces d , e et h est un plan de symétrie qui fait correspondre m à n , q à p , s à t , f à g ... La direction OB est celle d'un axe binaire qui fait correspondre m à s , g à i , n à t .

Enfin O est un centre de symétrie : la classe est $2/m$ (monoclinique).

L'homologue de la face e servant de face de collage n'est pas mesurable.

On fait donc le choix $d = (100)$, $p = (010)$, $e = (001)$, $g = (111)$.

b) Indexation des faces

La face m appartient au plan de la zone contenant e et g ; on en déduit que pour la face m : $h = k$. m appartient aussi à la zone d'axe $[001]$ donc $\ell = 0$. m est une face (110) . Par utilisation des symétries, on peut indexer toutes les autres faces : $s = (\bar{1}10)$, $i = (\bar{1}1\bar{1})$, $h = (\bar{1}00)$...

c) Paramètres de maille

Dans le triangle sphérique ABC l'angle $\hat{B}$, égal à $\pi - \beta$, vaut $\pi/2 - \rho_c$, donc $\beta = \pi/2 + \rho_c = 98^\circ 58'$; $\alpha = \gamma = \pi/2$.

L'angle φ_1 est égal à ρ_m soit $34^\circ 35'$. $\varphi_2 = \pi/2 - \varphi_1 = 55^\circ 25'$.

$$a/b = \sin \varphi_1 / \sin \varphi_2 = 0,6893.$$

Avec l'abaque de Wulff, on trouve que le cercle de la zone $(010) - (111)$ correspond à une inclinaison voisine de $37^\circ 30'$. Donc $\varphi_3 \approx 28^\circ 30'$; $\varphi_4 \approx 52^\circ 30'$ et $c/a \approx 0,60$. Le calcul rigoureux est plus complexe. On peut utiliser la méthode suivante :

considérons une face hypothétique $w(101)$ et construisons WDG, triangle sphérique formé par les pôles de w , de g et par $[001]$.

L'angle $\hat{W}$ est égal à $\pi/2$.

$$\cos \hat{W} = -\cos \hat{G} \cdot \cos \hat{D} + \sin \hat{G} \cdot \sin \hat{D} \cdot \cos \hat{g} = 0$$

$$\text{Donc : } \cotg \hat{G} = \tg \hat{D} \cdot \cos \hat{g}$$

$$\hat{D} = \varphi_g \quad \hat{g} = \rho_g \quad \Rightarrow \quad \hat{G} = 67,8^\circ$$

$$\frac{\sin \hat{w}}{\sin \hat{G}} = \frac{\sin \hat{g}}{\sin \hat{W}} = \sin \hat{g}$$

$$\hat{w} = 37^\circ 24'$$

La valeur exacte de φ_3 est donc $28^\circ 26'$.

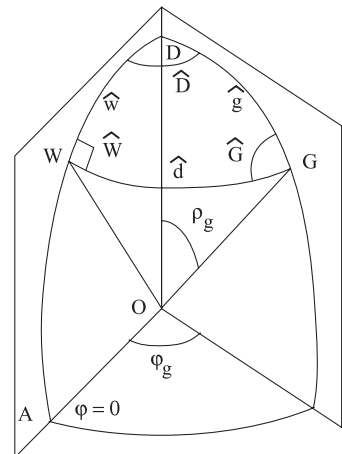


Figure 3.19

3.8 PROJECTIONS STÉRÉOGRAPHIQUES DES CRISTAUX CUBIQUES

Du fait de la présence d'éléments de symétrie obliques, la construction et l'interprétation des projections stéréographiques des cristaux cubiques présentent certaines particularités. Soit, à titre d'exemple, un cristal qui contient les formes $\{100\}$ (cube), $\{111\}$ (octaèdre), et $\{110\}$ (dodécaèdre rhomboïdal). La construction de la projection de la face (011) est détaillée ainsi que celle du plan D qui est à la fois le plan de zone d'axe $[011]$ et un plan de symétrie oblique.

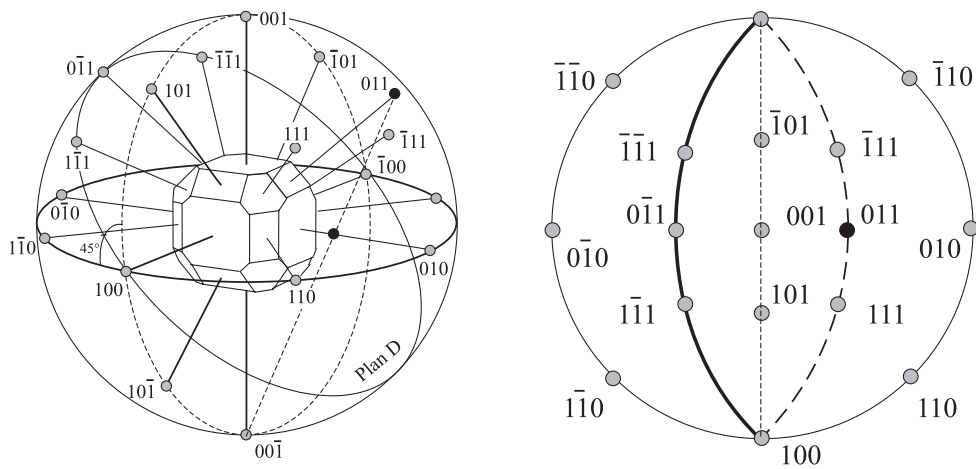


Figure 3.20 Projection stéréographique des pôles de l'hémisphère nord et du plan D (trait plein : hémisphère nord, tirets : hémisphère sud).

Les trois projections suivantes sont utilisables pour tous les cristaux cubiques. Dans ce système, la position des pôles étant indépendante du paramètre de maille, il est possible de construire les projections stéréographiques *a priori*.

Sur la *figure 3.21*, un axe tétragonal est placé normalement au plan de projection (projection standard). Pour conserver la lisibilité du schéma, seuls certains pôles de l'hémisphère nord ont été représentés. À titre d'exercice, le lecteur pourra compléter cette projection et calculer les angles φ et ρ des faces.

Sur la *figure 3.22*, c'est un axe ternaire qui est privilégié. On verra ultérieurement que pour les cristaux trigonaux, la disposition générale des pôles est identique mais que les positions de ceux-ci sont alors fonction de l'angle α de la maille.

La dernière projection est plus rarement utilisée et correspond à des cristaux dont un axe binaire est normal au plan de la projection. On pourra démontrer en utilisant les propriétés des réseaux que les pôles des faces (001), (111) et (110) sont contenus dans le plan de projection.

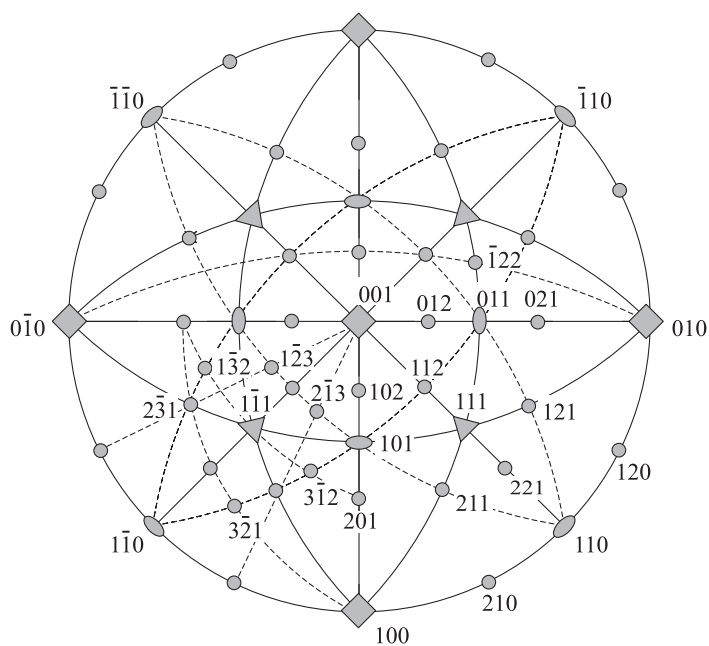


Figure 3.21 Projection stéréographique cubique standard

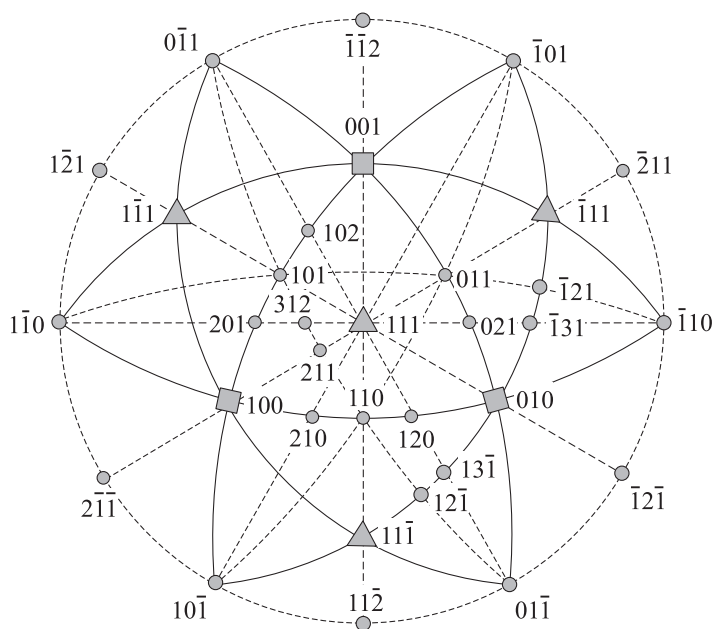


Figure 3.22 Cubique avec axe ternaire normal au plan de projection

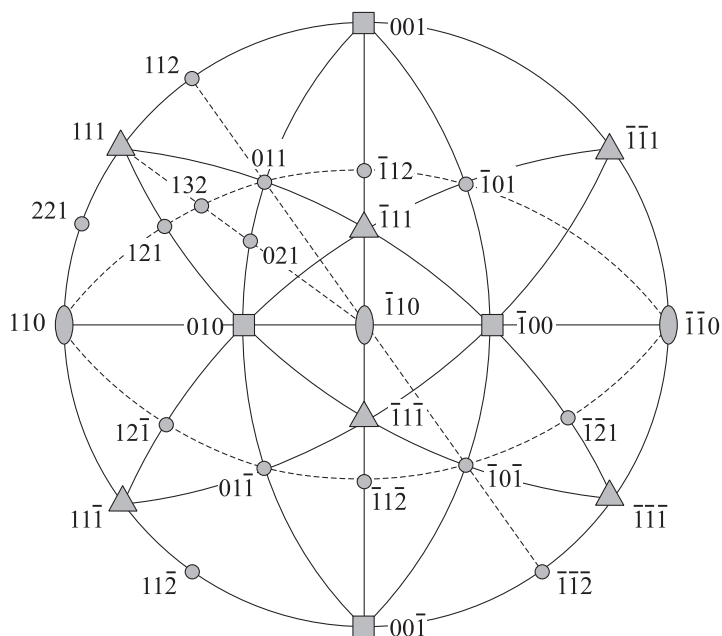


Figure 3.23 Cubique avec axe binaire normal au plan de projection

3.8.1 Angles caractéristiques

Sur la *figure 3.24* figurent les différents angles entre les axes de symétrie du système cubique.

Ces angles se calculent simplement en effectuant le produit scalaire des rangées parallèles aux axes.

Ainsi l'angle entre les axes ternaires $[1\ 1\ 1]$ et $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ (rangées de norme $a\sqrt{3}$) est :

$$\theta = \text{Arc cos} \frac{(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \cdot (-\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c})}{a\sqrt{3} \cdot a\sqrt{3}} = 109^\circ 28' 16''$$

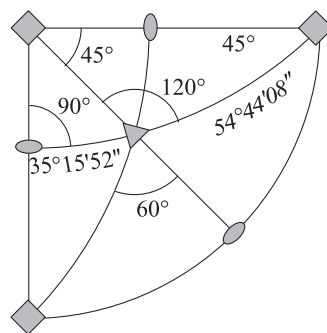


Figure 3.24

Le programme « GP » disponible sur le site Web de l'auteur à l'adresse : <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/cristallo/cristal.html> vous permet d'imprimer des abaques Wulff et des réseaux polaires.

Chapitre 4

Opérations de symétrie dans les réseaux cristallins

4.1 DÉFINITION DES OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE

Le postulat fondamental de la cristallographie géométrique est que le réseau cristallin reste invariant, (transformation du réseau en lui-même et sans déformations) lors de certains « déplacements » de l'espace. Ces déplacements sont appelées **opérations de recouvrement** ou **opérations de symétrie**. Les déplacements qui ramènent le réseau en coïncidence avec lui-même, si on se limite aux symétries d'orientation, comportent :

- les translations,
- l'inversion,
- les rotations,
- le produit des rotations par l'inversion.

Si l'on étudie également les opérations de symétrie de position, il faut ajouter :

- le produit des rotations par les translations.

4.1.1 Les translations

Dans cette opération de symétrie il n'y a aucun point fixe (sauf pour la translation nulle). Donc dans un réseau cristallin les translations ne sont des opérations de symétrie que si le réseau est infini.

Le vecteur $\vec{T}$ de la translation doit être un vecteur équipollent à une combinaison linéaire des vecteurs de base de ce réseau, afin de laisser celui-ci invariant dans l'opération. On peut remarquer que, dans cette opération de symétrie, l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables.

Une opération qui laisse l'objet initial invariant sera notée « E » (identité).

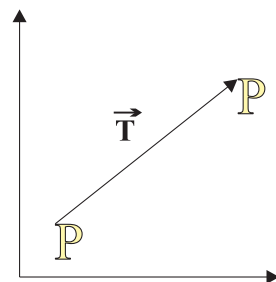


Figure 4.1

4.1.2 Les rotations

Les rotations laissent un ensemble de points invariants (l'axe de rotation) dans l'opération de symétrie. La *figure 4.2a* correspond à une rotation dans un espace à deux dimensions (rotation plane). Dans ce cas, il n'y a qu'un point invariant qui est le centre de rotation.

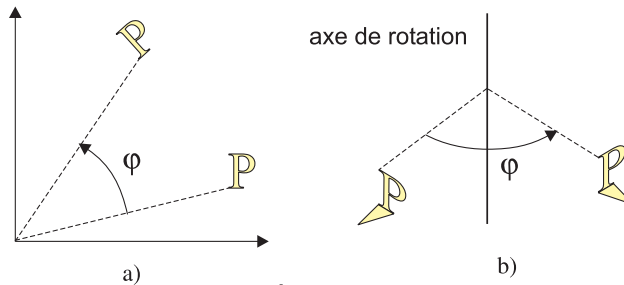


Figure 4.2

Les rotations sont caractérisées par l'axe de rotation $\mathbf{u}$ et par φ , valeur de l'angle de rotation. On note habituellement les rotations : $R(\mathbf{u}, \varphi)$.

Si $\varphi = 2\pi/n$ (avec n entier), on dit que *l'axe de rotation est d'ordre n* et on le note C_n . Après n opérations on retrouve la situation initiale : $(C_n)^n = C_n^n = E$

On a un axe *binnaire* pour $n = 2$ (notation C_2), *ternaire* pour $n = 3$...

Dans une rotation (*figure 4.2b*), l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables après une succession de rotations infinitésimales.

4.1.3 L'inversion

L'inversion¹ I ou « symétrie-point » est une opération de symétrie qui transforme un vecteur en son opposé et ne laisse qu'un point de l'espace invariant (ce point est le centre de symétrie).

$$I(\mathbf{u}) = I \cdot \mathbf{u} = -\mathbf{u}$$

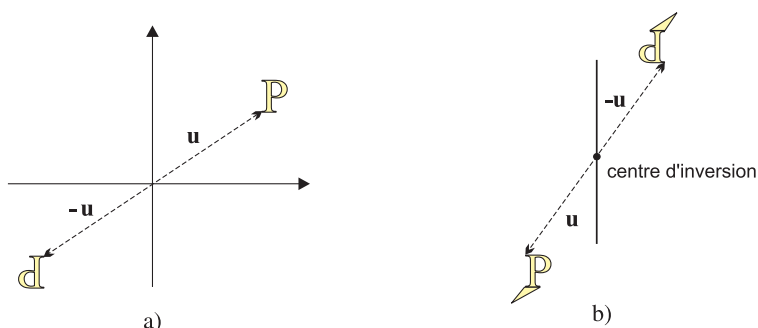


Figure 4.3

1. Ne pas confondre cette inversion avec la transformation géométrique du même nom qui intervient dans la projection stéréographique.

Il faut remarquer qu'à la suite d'une inversion, il est impossible d'envisager une transformation *continue* de l'espace (et donc sans changement d'orientation de l'espace) qui permette de faire coïncider l'objet initial et l'objet final. (figure 4.3b où la flèche de l'objet initial pointe vers l'avant alors que celle de l'objet final pointe vers l'arrière). L'objet initial et l'objet final *ne sont pas superposables*. L'objet final est l'image dans un miroir de l'objet initial (comme une main droite et une main gauche). De tels objets sont dits « *énantiomorphes* ».

4.1.4 Produits d'opérations de symétrie

En cristallographie, l'étude des symétries impose de déterminer le « composé » d'opérations de symétrie élémentaires. On appelle **produit de symétrie** l'opération de symétrie qui résulte de l'application successive de deux opérations de symétrie. En général le résultat final dépend de l'ordre dans lequel sont effectuées les opérations : le produit est alors non commutatif.

4.1.5 Étude de quelques produits

a) Produit des rotations par l'inversion

On fait suivre une inversion I par une rotation d'angle φ dont l'axe de rotation $\mathbf{u}$ contient le centre d'inversion.

Ce produit d'une rotation par une inversion est noté par le symbole de la rotation surligné : $\bar{R}$.

$$I \cdot R(\mathbf{u}, \varphi) = R(\mathbf{u}, \varphi) \cdot I = \bar{R}(\mathbf{u}, \varphi)$$

Dans ce cas, la succession des deux opérations de symétrie réalisées dans l'ordre inverse (rotation puis inversion) donne le même résultat final.

L'inversion commute en effet avec toutes les rotations. Les objets initiaux et finaux sont là aussi *énantiomorphes*.

Si $\varphi = 2 \cdot \pi/n$ (avec n entier), on note l'opération produit $\bar{C}_n$ ou I_n .

Après n applications de l'opération, on retrouve l'élément initial. ($\bar{C}_n^n = I_n^n = E$).

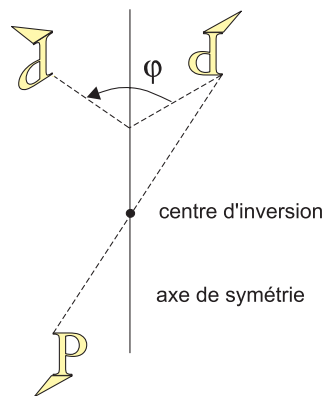


Figure 4.4

b) Le miroir : produit d'un axe binaire par l'inversion

Le produit d'un axe binaire (C_2) par une inversion dont le centre est situé sur l'axe, produit noté $\bar{C}_2 = I \cdot R(\mathbf{u}, \pi)$, est une symétrie-plan ou **miroir** (voir la figure 4.5a) que l'on note aussi σ^2 avec :

$$\sigma = I \cdot C_2 = I \cdot R(\mathbf{u}, \pi).$$

2. Les miroirs horizontaux sont notés σ_h et les miroirs verticaux σ_v .

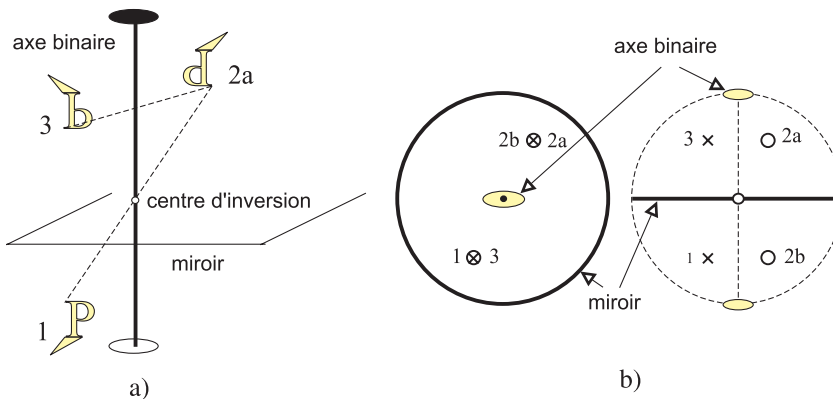


Figure 4.5

Ce miroir est perpendiculaire à l'axe et contient le centre d'inversion. Les figures 4.5b sont les représentations stéréographiques (avec l'axe binaire normal au plan de figure ou dans le plan) de ce produit qui est commutatif :

$$\text{Le résultat de la séquence : } 1 \xrightarrow{I} 2a \xrightarrow{R(u, \pi)} 3$$

$$\text{est identique à celui de : } 1 \xrightarrow{R(u, \pi)} 2b \xrightarrow{I} 3$$

La relation $\sigma = I \cdot C_2$ montre que la présence de deux des opérations de symétrie implique la présence de la troisième.

c) Produit d'un C_n par un miroir perpendiculaire à l'axe

On note ce produit $S(u, \varphi)$ u étant le vecteur de l'axe C_n et φ l'angle de la rotation. Cette opération est parfois appelée « **roto-réflexion** » alors que le produit d'une rotation par une inversion est nommé « **roto-inversion** ».

$$S(u, \varphi) = \sigma \cdot R(u, \varphi) = R(u, \varphi) \cdot \sigma$$

$$S_n = \sigma \cdot C_n = C_n \cdot \sigma \quad \text{et} \quad \sigma = I \cdot R(u, \pi)$$

$$S(u, \varphi) = I \cdot R(u, \pi) \cdot R(u, \varphi) = \bar{R}(u, \varphi + \pi)$$

Donc une « roto-réflexion » correspond à une « roto-inversion » d'angle $\varphi + \pi$.

Dans les descriptions des propriétés de symétrie on peut privilégier l'un ou l'autre des systèmes. En général les physiciens utilisent les « roto-réflexions » du système de Schönflies tandis que les cristallographes utilisent plutôt les « roto-inversions » du système d'Hermann-Mauguin.

À titre d'exemple, les figures 4.6a et 4.6b représentent les projections stéréographiques des axes S_4 et S_2 .

Pour l'axe S_4 , on voit qu'il est équivalent d'effectuer une rotation de $\pi/2$ ($1 \Rightarrow 2$) puis une symétrie par rapport au miroir normal à l'axe ($2 \Rightarrow 3$) ou d'appliquer l'inversion ($1 \Rightarrow 2'$) suivie d'une rotation de $3\pi/2$ ($2' \Rightarrow 3$). On a donc $S_4^1 = I_4^3$ et par permutation des valeurs des angles de rotation, on montre que $S_4^3 = S_4^{-1} = I_4^1$.

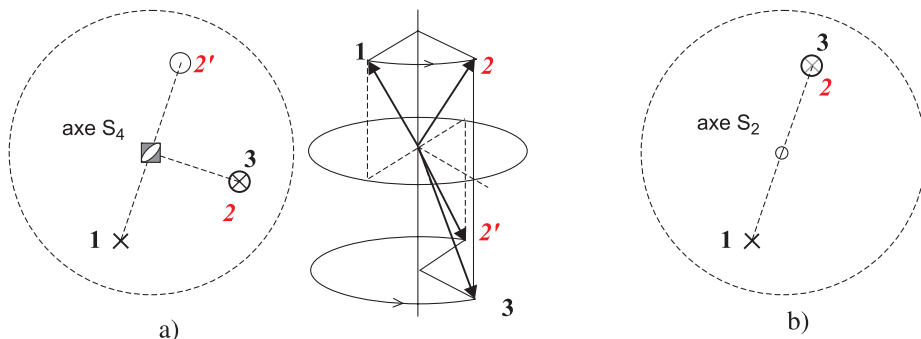


Figure 4.6

Comme S_4^2 et I_4^2 sont équivalents à un axe binaire, il y a correspondance entre les roto-inversions et les roto-réflexions pour $n = 4$.

- On montre de même les correspondances entre S_6 et I_3^2 et entre S_3 et I_6^{-1} .
- Un axe S_6 est équivalent à un axe C_3 normal à un miroir. (Les axes S_{2n} avec n impair sont équivalents à un axe C_n normal à un miroir.)
- L'axe S_2 est équivalent à une inversion pure I . (figure 4.6b)
- Un axe S_1 est équivalent à un miroir.

d) Produit de deux axes binaires concourants

Soient deux axes binaires C_2 et C'_2 , sécants en O et qui définissent un plan Π . Ces deux axes font entre eux l'angle φ (figure 4.7).

Leur produit est une rotation d'angle 2φ autour d'un axe u normal en O au plan Π . Le sens de cette rotation est celui qui amène le premier axe à intervenir dans le produit (donc écrit à droite) sur le second (écrit à gauche).

Si l'angle de la rotation φ est égal à π/n avec n entier, l'axe de la rotation est un axe C_n . On peut alors écrire : $C_n = C'_2 \cdot C_2$.

De plus $C_2 \cdot C_2 = C_2^2 = E$, donc en multipliant à droite par C_2 les deux membres de la relation précédente, on tire :

$$C_n \cdot C_2 = C'_2 \cdot C_2 \cdot C_2 = C'_2.$$

De même : $C'_2 \cdot C_n = C_2$.

L'élément inverse du produit est donc :

$$C_2 \cdot C_2 = C_2 \cdot C_n \cdot C_2 = C_n^{-1}$$

avec : $C_n^{-1} \cdot C_n^1 = C_n^1 \cdot C_n^{-1} = E$

Noter que (2) est en dessous du plan de figure.

Ainsi, le produit de 2 binaires sécants et faisant un angle de $\pi/4$, est un C_4 .

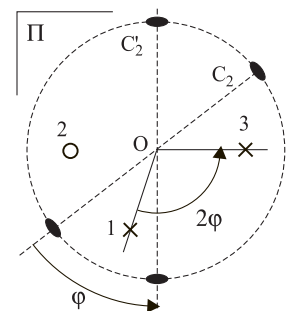


Figure 4.7

e) *Produit de deux miroirs sécants*

Soient deux miroirs σ et σ' , dont les plans se coupent suivant la droite u . Ces deux plans font entre eux l'angle dièdre φ . Leur produit est une rotation d'angle 2φ autour de l'axe u . Le sens de cette rotation est celui qui amène le premier miroir à intervenir dans le produit, sur le second.

Si $\varphi = \pi/n$, l'axe est un C_n : $\sigma' \cdot \sigma = C_n$ et on a également : $C_n \cdot \sigma = \sigma'$ et $\sigma' \cdot C_n = \sigma$.

Noter que (2) est au-dessus du plan de figure.

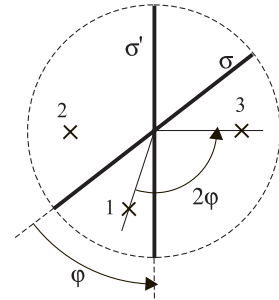


Figure 4.8

Réciproquement une rotation $R(u, \varphi)$ peut être décomposée en un produit de deux miroirs σ et σ' sécants selon l'axe u et faisant l'angle dièdre $\varphi/2$. La position du premier miroir est arbitraire.

f) *Produit d'un C_2 par un C_n perpendiculaire au C_2*

On suppose que $\varphi = \pi/n$ avec n entier. Les résultats précédents montrent que ce produit est un axe binaire perpendiculaire à l'axe C_n , faisant un angle égal à $\pm \varphi/2$ avec l'axe binaire initial, le signe étant fonction de l'ordre des facteurs dans le produit. La même étude peut être réalisée pour le produit d'un miroir par un C_n contenu dans le miroir. Le produit est un miroir, contenant aussi l'axe, et faisant avec le miroir initial un angle dièdre égal à $\pm \varphi/2$.

S'il existe un C_2 normal à un C_n , il en existe n . De même s'il existe un miroir contenant un C_n , il en existe n .

g) *Produit de deux rotations autour d'axes sécants*

► Utilisation de la trigonométrie sphérique

Soient les deux rotations $R(OA, 2\alpha)$ et $R(OB, 2\beta)$ dont les axes se coupent en O . On pose $\{AOB\} = \psi$. Considérons la sphère de centre O et A et B les traces des axes de rotation (pôles de rotation) sur cette sphère.

Le produit des deux rotations est une rotation autour d'un axe OC et dont l'angle vaut 2γ . Sur la sphère, on trace les grands cercles AC faisant avec AB l'angle $+\alpha$ et BC faisant avec AB l'angle β . De même on trace les grands cercles AC_1 et BC_1 faisant avec AB les angles α et $+\beta$. La rotation $R(OA, 2\alpha)$ amène C en C_1 puis la rotation $R(OB, 2\beta)$ amène C_1 en C . C étant invariant dans l'opération est donc l'axe de la rotation produit.

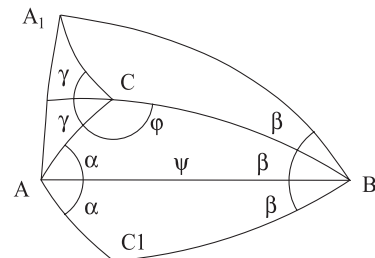


Figure 4.9

On applique le produit des rotations au vecteur OA : on obtient le vecteur OA_1 l'angle de la rotation produit étant égal à 2γ . Dans le triangle sphérique ABC , les

angles φ et γ sont supplémentaires. Les relations trigonométriques donnent :

$$\cos \gamma = -\cos \varphi = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi$$

Ce produit n'est pas commutatif ; pour l'opération inverse, la trace de l'axe de rotation est C_1 et l'angle de la rotation produit est également $+2\gamma$.

Remarque : Si les deux axes sont des axes binaires ($2\alpha = 2\beta = \pi$), on retrouve le fait que l'angle de la rotation produit est égal à 2ψ .

► Formules de Rodrigues³

Ces relations rarement utilisées sont souvent plus faciles à mettre en œuvre que les angles d'Euler.

La rotation $R(\mathbf{u}_1, 2\alpha)$ peut être remplacée par le produit de deux miroirs ayant comme normales les vecteurs unitaires $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ et sécants selon $\mathbf{u}_1$.

De même, on remplace la rotation $R(\mathbf{u}_2, 2\beta)$ par le produit de deux miroirs ayant comme normales les vecteurs unitaires $\mathbf{b}'$ et $\mathbf{c}$ et sécants selon $\mathbf{u}_2$. Les positions des miroirs $\mathbf{a}$ (autour de $\mathbf{u}_1$) et $\mathbf{c}$ (autour de $\mathbf{u}_2$) étant arbitraires, il est possible de confondre les plans des miroirs $\mathbf{b}$ et $\mathbf{b}'$ avec le plan des vecteurs $\mathbf{u}_1$ et $\mathbf{u}_2$.

Le produit des deux rotations est identique au produit des miroirs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$. C'est donc une rotation $R(\mathbf{u}, 2\gamma)$.

On pose : $\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \cos \gamma$ $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \cos \alpha$ $\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = \cos \beta$ $\cos \psi = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2$

$$\mathbf{S} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{c} = \sin \gamma \cdot \mathbf{u} \quad \mathbf{S}_1 = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} = \sin \alpha \cdot \mathbf{u}_1 \quad \mathbf{S}_2 = \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} = \sin \beta \cdot \mathbf{u}_2$$

On calcule les produits $\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}$ et $\mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b}$:

$$\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b} = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \wedge \mathbf{b} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{b} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{b})\mathbf{a} = \cos \alpha \cdot \mathbf{b} - \mathbf{a}$$

Soit : $\mathbf{a} = \cos \alpha \cdot \mathbf{b} - \mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}$ et de même : $\mathbf{c} = \cos \beta \cdot \mathbf{b} - \mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b}$

On calcule ensuite $\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}$ puis $\mathbf{a} \wedge \mathbf{c}$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \beta \cdot \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}) - \cos \alpha \cdot \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b}) + (\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b})$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \cos \gamma = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

On tire la première formule de Rodrigues (angle de la rotation produit) :

$$\cos \gamma = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi$$

$$\mathbf{a} \wedge \mathbf{c} = \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{b}) + \cos \alpha \cdot \mathbf{b} \wedge (\mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b}) + \cos \beta \cdot \mathbf{b} \wedge (\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}) - (\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{b}) \wedge (\mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{b})$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{c} = \cos \beta \cdot \mathbf{S}_1 + \cos \alpha \cdot \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{S}_2$$

La seconde formule de Rodrigues donne l'orientation de l'axe produit :

$$\sin \gamma \cdot \mathbf{u} = \cos \beta \cdot \sin \alpha \cdot \mathbf{u}_1 + \cos \alpha \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{u}_2 - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot (\mathbf{u}_1 \wedge \mathbf{u}_2)$$

3. Olinde RODRIGUES : mathématicien français (1794-1851).

4.1.6 Rotations propres et impropres

Une rotation pure peut être remplacée par une transformation *continue* de l'espace, donc sans modification de l'orientation de l'espace. Un objet et son image dans l'opération sont rigoureusement superposables. On dit qu'une telle rotation est une **rotation propre**. Par opposition les opérations qui modifient l'orientation de l'espace, (comme l'inversion) et pour lesquelles objet et image ne sont pas superposables, sont dites des **rotations impropres**.

4.1.7 Produit d'une rotation par une translation

On note (R, T) le produit d'une rotation $R(u, \varphi)$ par une translation de vecteur T . Cette opération associe au vecteur X son image Y telle que :

$$Y = (R, T) \cdot X$$

Remarque : Si on applique successivement (R, T) puis (R', T') à X on obtient :

$$X' = (R, T) \cdot X$$

$$X'' = (R', T') \cdot X' = (R', T') \cdot (R, T) \cdot X$$

$$(R', T') \cdot (R, T) = (R' \cdot R, R' \cdot T + T') \text{ avec :}$$

$$R' \cdot R = R(u, \varphi + \varphi')$$

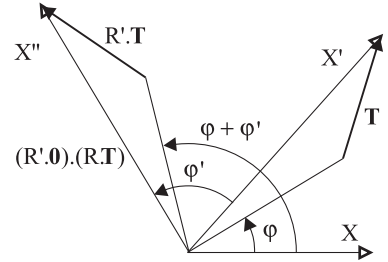


Figure 4.10 Cas $T' = 0$

a) Opération équivalente

Si on effectue une translation de l'origine du repère initial, caractérisée par un vecteur S , cette translation modifie l'opérateur (R, T) , et dans le nouveau repère on a :

$$Y' = (R', T') \cdot X'$$

Le vecteur S est choisi pour que (R', T') soit équivalent à un opérateur $(R'', 0)$ ne contenant plus de translation :

$$(R', T') = (R'', 0) = R(u', \varphi')$$

Dans ce changement de repère, on a : $X = X' + S$

Si E est la rotation identité, cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$X = X' + S = (E, S) \cdot X' \Rightarrow X' = X - S = (E, -S) \cdot X$$

$$Y' = (E, -S) \cdot Y = (R', T') \cdot X'$$

$$Y' = (E, -S) \cdot Y = (E, -S) \cdot (R, T) \cdot X = (E, -S) \cdot (R, T) \cdot (E, S) \cdot X'$$

$$(E, -S) \cdot (R, T) \cdot (E, S) = (R', T')$$

En effectuant le produit des trois opérations de symétrie, on tire :

$$(R', T') = (R, R \cdot S - S + T)$$

On recherche les vecteurs $\mathbf{S}$ qui permettent d'annuler *si possible* la partie translatrice $\mathbf{T}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S} + \mathbf{T}$ de l'opération produit $(\mathbf{R}', \mathbf{T}')$.

En effet, si $\mathbf{T}'$ est nul, le produit de la rotation $\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi)$ par la translation $\mathbf{T}$ est égal à une rotation pure $\mathbf{R}(\mathbf{u}', \varphi)$.

On peut décomposer les vecteurs $\mathbf{S}$ et $\mathbf{T}$ en une composante parallèle à l'axe $\mathbf{u}$ de la rotation et une composante perpendiculaire.

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_{//} + \mathbf{S}_{\perp} \quad \mathbf{T} = \mathbf{T}_{//} + \mathbf{T}_{\perp}$$

En tenant compte de cette décomposition du vecteur translation, il faut envisager les quatre possibilités suivantes de composition d'une rotation, qui peut être propre ou impropre, avec la translation qui est parallèle ou perpendiculaire.

b) Produits d'une rotation propre par une translation

► $\mathbf{S}$ est parallèle à $\mathbf{u}$

Dans ce cas, l'effet produit par la rotation sur le vecteur translation est l'invariant $\mathbf{R} \cdot \mathbf{S}_{//} \equiv \mathbf{S}_{//}$. Il est alors impossible d'annuler $\mathbf{T}'$ par un changement d'origine. Les images successives sont placées sur une hélice dont l'axe est $\mathbf{u}$ et le pas $\mathbf{T}$.

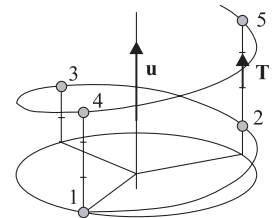


Figure 4.11

La figure 4.11 correspond à un axe $\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi = 2\pi/3)$, $\mathbf{T}$ (C_3 hélicoïdal) appliqué 4 fois successivement.

Le produit d'une rotation $\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi)$ par une translation $\mathbf{T}$ parallèle à l'axe de rotation $\mathbf{u}$ est un « vissage » ou « axe hélicoïdal » dont l'axe est également l'axe $\mathbf{u}$ et dont l'angle est égal à φ .

Dans un cristal, un axe hélicoïdal ne peut être un élément de symétrie que si les valeurs de φ et de $\mathbf{T}$ sont compatibles avec les opérations de recouvrement du réseau. (Sur la figure 4.11, si 1 est un nœud, 4 doit aussi être un nœud).

► $\mathbf{S}$ est perpendiculaire à $\mathbf{u}$

La figure 4.12 est tracée dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie $\mathbf{u}$ en A et contenant le vecteur $\mathbf{T}$.

Si $\mathbf{S}$ est tel que $\mathbf{S}_{\perp} - \mathbf{R} \cdot \mathbf{S}_{\perp} = \mathbf{T}$, alors :

$$\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi), \mathbf{T} = \mathbf{R}(\mathbf{v}, \varphi), \mathbf{0}$$

En prenant B, trace de $\mathbf{v}$ dans le plan de figure, sur la médiatrice de $\mathbf{T}$ avec l'angle $\{\mathbf{BA}\zeta\} = \varphi/2$, on transforme alors le produit $\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi), \mathbf{T}$ en une rotation pure d'angle égal à φ mais dont l'axe est le vecteur $\mathbf{v} // \mathbf{u}$.

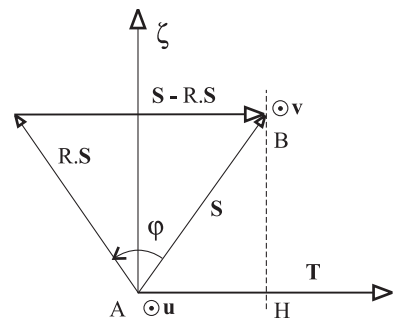


Figure 4.12

Dans ce produit, B est un point invariant et $BH = \frac{T}{2 \cdot \operatorname{tg}(\varphi/2)}$.

Le produit d'une rotation $R(\mathbf{u}, \varphi)$ par une translation $\mathbf{T}$, normale à l'axe de rotation $\mathbf{u}$, est une rotation dont l'angle est égal à φ et dont l'axe $\mathbf{v}$ est situé sur la médiatrice du vecteur $\mathbf{T}$.

c) *Produit d'une rotation impropre par une translation*

► $\mathbf{S}$ est parallèle à $\mathbf{u}$

$$\mathbf{I} \cdot R(\mathbf{u}, \varphi) = \bar{R}(\mathbf{u}, \varphi). \quad \Rightarrow \quad \bar{R} \cdot \mathbf{S}_{//} = -\mathbf{S}_{//}$$

$$\mathbf{T}' = R \cdot \mathbf{S}_{//} - \mathbf{S}_{//} + \mathbf{T} = -2\mathbf{S}_{//} + \mathbf{T}_{//}$$

Il est donc toujours possible d'annuler $\mathbf{T}'$ par un changement d'origine.

Il n'existe pas d'axes hélicoïdaux impropres.

► $\mathbf{S}$ est perpendiculaire à $\mathbf{u}$

La figure 4.13 est tracée dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie et contenant le vecteur $\mathbf{T}$. Dans le cas général $\mathbf{S} - \bar{R} \cdot \mathbf{S} \neq \mathbf{0}$: il est possible d'annuler $\mathbf{T}$.

Par contre, dans le cas particulier d'un miroir [axe $\bar{C}_2 = \sigma = \bar{R}(\mathbf{u}, \pi)$], on a :

$$\mathbf{S} = \bar{R} \cdot \mathbf{S}$$

Il est donc impossible, dans le produit d'une translation par un miroir, d'annuler la translation par un changement d'origine.

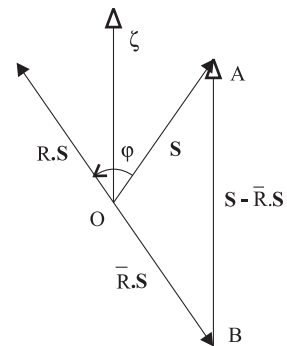


Figure 4.13

Le produit d'un miroir par une translation donne un **miroir de glissement**.

Dans un réseau cristallin, seules des valeurs compatibles avec les opérations de recouvrement du réseau sont autorisées pour le vecteur de glissement $\mathbf{T}$.

4.2 REPRÉSENTATIONS DES OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE

4.2.1 Matrices rotations

Soient $\mathbf{OP}$ un vecteur et $\mathbf{OP}'$ son image dans une rotation. On peut représenter cette rotation par une matrice permettant de calculer les coordonnées de P' en fonction des coordonnées de P . Dans un *repère orthonormé* l'expression des matrices rotations⁴

4. Ne pas confondre les matrices rotations (nouvelles coordonnées d'un point dans le repère après rotation) avec les matrices de changement de repère liées à une rotation des axes (nouveaux axes en fonction des anciens).

est particulièrement simple. Si $\mathbf{OQ}$, projection de $\mathbf{OP}$ sur xOy fait l'angle θ avec Ox , son image $\mathbf{OQ'}$ dans une rotation d'angle φ autour de l'axe Oz fait avec Ox l'angle $\theta + \varphi$. Les coordonnées du point Q sont $x = R \cos \theta$ et $y = R \sin \theta$ et celles de Q' sont $x' = R \cos(\theta + \varphi)$ et $y' = R \sin(\theta + \varphi)$. Dans un repère orthonormé, la matrice rotation autour de l'axe Oz s'écrit donc :

$$R(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le déterminant de cette matrice orthogonale est égal à +1 et sa **trace** (somme des termes de la diagonale principale) est égale à : $\text{Tr} = 1 + 2 \cdot \cos \varphi$.

On démontre en algèbre linéaire que le déterminant et la trace d'une matrice sont des invariants lors d'un changement de repère.

Le déterminant Δ de la matrice représentant une rotation propre est donc toujours égal à +1.

Dans un repère orthonormé, l'expression de la matrice rotation (d'angle θ) autour d'un axe dont les cosinus directeurs sont l , m et n est la suivante :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l^2 + (m^2 + n^2) \cos \theta & lm(1 - \cos \theta) - n \sin \theta & nl(1 - \cos \theta) + m \sin \theta \\ lm(1 - \cos \theta) + n \sin \theta & m^2 + (l^2 + n^2) \cos \theta & mn(1 - \cos \theta) - l \sin \theta \\ nl(1 - \cos \theta) - m \sin \theta & mn(1 - \cos \theta) + l \sin \theta & n^2 + (m^2 + l^2) \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

4.2.2 Matrice inversion

Dans un repère orthonormé la matrice inversion s'écrit :

$$I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Son déterminant Δ est égal à -1 . Une rotation impropre, étant le produit d'une rotation propre ($\Delta = 1$) par une inversion ($\Delta = -1$), peut être représentée par une matrice dont le déterminant est aussi égal à -1 .

4.2.3 Transformations affines

De manière générale, on peut représenter une opération de symétrie géométrique par une application affine du type :

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

pouvant également être notée :

$$\mathbf{x}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{t}$$

Les éléments r_{ij} de la matrice $\mathbf{R}$ représentent une rotation propre ou impropre et les t_i une translation.

4.2.4 Matrices homogènes

Pour représenter les opérations de symétrie, on peut également utiliser les matrices homogènes qui sont des 4×4 matrices, permettant de calculer les nouvelles coordonnées en fonction des anciennes, selon la relation :

$$(x'_1, x'_2, x'_3, 1) = (x_1, x_2, x_3, 1) \cdot \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & 0 \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & 0 \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & 0 \\ t_1 & t_2 & t_3 & 1 \end{pmatrix}$$

Les r_{ij} représentent une rotation propre ou impropre et les t_i une translation.

4.3 AXES DE SYMÉTRIE POSSIBLES DANS UN RÉSEAU CRISTALLIN

Le postulat d'invariance du réseau cristallin implique que lors d'une rotation d'angle φ , caractérisée par une matrice $(\mathbf{R} \varphi)$, tout vecteur du réseau (et donc de coordonnées entières) se transforme en un autre vecteur du réseau dont les coordonnées sont également entières. Donc, tous les éléments de la matrice $(\mathbf{R} \varphi)$, *exprimée dans le repère des vecteurs de base*, **sont entiers** et par suite, la trace de $(\mathbf{R} \varphi)$ est aussi entière. La trace des matrices rotations, qui est invariante dans tout changement de repère, est égale à :

$$\text{Tr}(\mathbf{R}(\varphi)) = \pm(1 + 2 \cdot \cos \varphi)$$

Le signe + correspond aux rotations propres et le signe aux rotations impropres. Les valeurs de φ , compatibles avec la nature d'un réseau cristallin, doivent satisfaire la relation :

$$1 + 2 \cdot \cos \varphi = m \text{ (entier)}$$

qui possède seulement 5 solutions de la forme $\varphi = 2\pi/n$, avec $n = 1, 2, 3, 4$ et 6 :

$m = 3$	$\cos \varphi = +1$	$\varphi = 0, 2\pi \dots$	Identité
$m = 2$	$\cos \varphi = +1/2$	$\varphi = \pm 2\pi/6$	C_6
$m = 1$	$\cos \varphi = 0$	$\varphi = \pm 2\pi/4$	C_4
$m = 0$	$\cos \varphi = -1/2$	$\varphi = \pm 2\pi/3$	C_3
$m = -1$	$\cos \varphi = -1$	$\varphi = 2\pi/2$	C_2

Les seuls axes de symétrie possibles pour un réseau cristallin sont donc, en dehors de l'identité, les axes 2, 3, 4 et 6.

On peut aussi utiliser la démonstration suivante qui est équivalente :

Soit $\mathbf{T}$ un vecteur de réseau normal à l'axe de la rotation d'angle φ . Si O est un nœud du réseau, les extrémités des 4 vecteurs $\mathbf{T}$, $-\mathbf{T}$, $\mathbf{T}' = R(\mathbf{u}, \varphi) \cdot \mathbf{T}$ et $\mathbf{T}'' = R(\mathbf{u}, \varphi) \cdot -\mathbf{T}$ sont aussi des nœuds.

Le vecteur $\mathbf{T}' - \mathbf{T}''$ est donc un vecteur de réseau parallèle à $\mathbf{T}$ tel que :

$$\mathbf{T}' - \mathbf{T}'' = m \mathbf{T} \quad (m \text{ entier}).$$

En projetant sur un axe parallèle à $\mathbf{T}$, on tire : $2 \cdot \cos \varphi = m$.

Il est possible de paver un plan avec des parallélogrammes, des rectangles, des carrés, et des hexagones réguliers. Par contre, le pavage est impossible avec des pentagones réguliers ou avec des polygones réguliers ayant plus de six côtés.

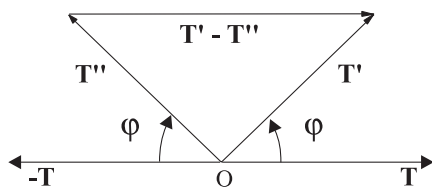


Figure 4.14

4.4 OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE — ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

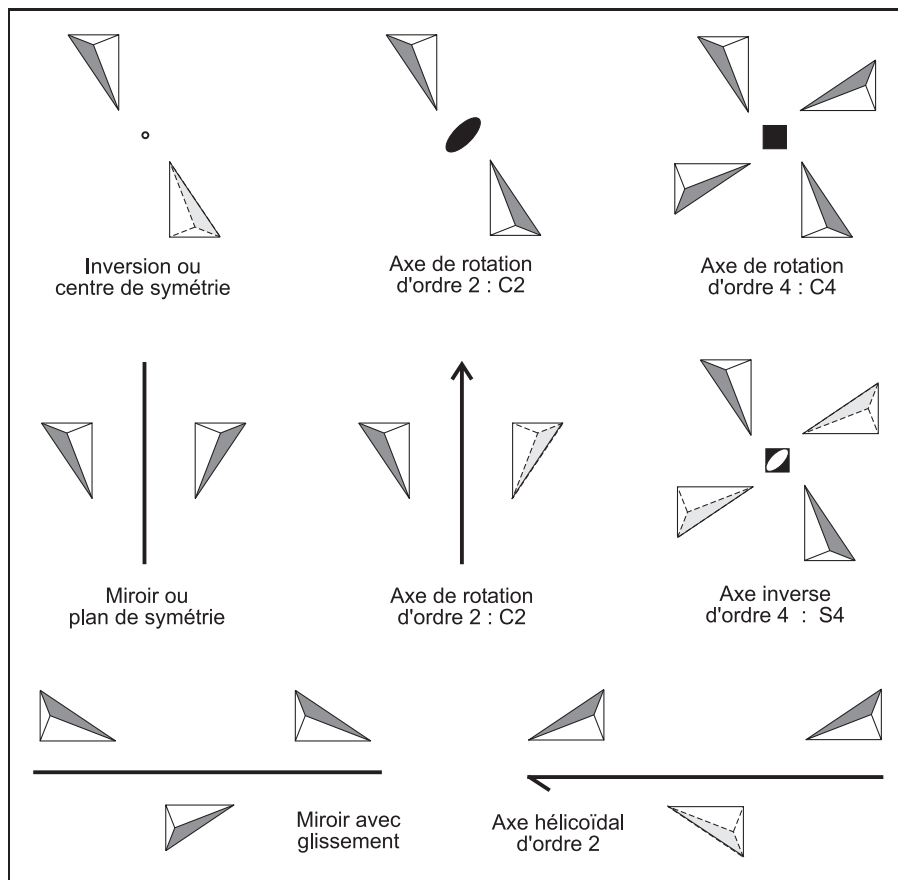
Les opérations de symétrie sont des transformations de l'espace qui transforment un objet en un homologue rigoureusement superposable à l'original ou superposable à l'image de l'original dans un miroir. Si on se limite aux symétries d'orientation, les opérations sont des rotations pures, des réflexions, l'inversion, des roto-réflexions et des roto-inversions. Dans les cristaux les valeurs possibles pour l'ordre des rotations sont 1, 2, 3, 4 et 6. Pour toutes ces opérations de symétrie, il existe des points fixes (invariants dans l'opération).

On appelle **élément de symétrie**, l'ensemble des points fixes, (points, droites ou plans) d'une opération de symétrie.

Ces éléments de symétrie sont utilisés pour la représentation graphique de l'opération à laquelle ils sont associés. La manière la plus efficace pour représenter les opérations de symétrie dans un cristal est de tracer la projection stéréographique de ses éléments de symétrie. Les éléments de symétrie qui interviennent en cristallographie sont :

- le *centre de symétrie* associé à l'inversion,
- le plan de réflexion ou *miroir* associé aux réflexions,
- les *axes de rotation* propres (C_n) ou impropres (S_n) qui peuvent éventuellement être interprétés comme la combinaison de plusieurs éléments de symétrie plus simples (miroir, inversion, axe d'indice plus faible).

Exemples d'éléments de symétrie



Chapitre 5

Dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques

Parmi les nombreuses méthodes développées, depuis les travaux de Bravais, pour le dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques, nous avons retenu la méthode proposée par Burckhardt¹. Cette méthode élégante, qui n'utilise que des notions élémentaires de la théorie des groupes, est facilement abordable par les non spécialistes. Les rappels qui suivent sont uniquement destinés aux lecteurs peu familiers de la théorie des groupes. Les exemples donnés dans ces rappels sont tous relatifs à des opérations de symétrie cristalline.

5.1 STRUCTURE DE GROUPE

5.1.1 Axiomes de définition

Un ensemble G d'éléments $X, Y, Z...$ sera un groupe, si :

- On peut le doter d'une *loi de composition interne associative*, qui au couple ordonné (X, Y) d'éléments de G , fait correspondre un autre élément de G , appelé *produit* et noté $X \cdot Y$ (Exemple : *Produit de deux rotations*). Ce produit peut être non commutatif ($X \cdot Y \neq Y \cdot X$). Si le produit est commutatif le groupe est dit *abélien*.

1. J.J. BURCKARDT *Die Bewegungsgruppen der Kristallographie*, Basel (1947).

- G contient un *élément neutre* ou identité E tel que :

$$\forall X \in G, E \cdot X = X = X \cdot E$$

- À tout élément de G, on peut associer un autre élément de cet ensemble qui est son *inverse* :

$$\forall X \in G, \exists X^{-1} \in G \text{ avec : } X \cdot X^{-1} = E = X^{-1} \cdot X.$$

(Exemple : $X = \text{Rotation } \mathfrak{R}(\mathbf{u}, \varphi)$; $X^{-1} = \text{Rotation } \mathfrak{R}(\mathbf{u}, -\varphi)$.)

L'ordre g d'un groupe G est égal au nombre de ses éléments.

Exemples de groupes :

- Soit un vecteur $\mathbf{r}$. Les deux opérations E et I forment le groupe $\{E, I\}$:

$$E : \text{identité } (\mathbf{r} = E \cdot \mathbf{r}) \quad I : \text{inversion } (-\mathbf{r} = I \cdot \mathbf{r}).$$

- Groupe $\{E, C_2\}$

$$E : \text{identité} \quad C_2 : \text{rotation } \mathfrak{R}(\mathbf{u}, \pi) \text{ autour d'un axe de } \mathbb{R}_3.$$

- Un groupe formé par un élément et ses puissances $\{A, A^2 = A \cdot A, A^3 \dots A^n = E\}$ est un groupe *cyclique*. Les rotations de $2\pi/n$, (n entier) autour d'un axe, sont des groupes cycliques C_n . Par exemple le groupe C_3 contient les éléments :

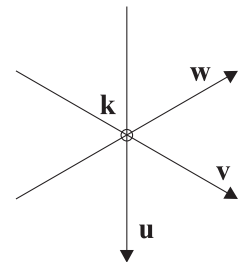
$$C_3 = \{C_3^1 = \mathfrak{R}(\mathbf{u}, 2\pi/3), C_3^2 = \mathfrak{R}(\mathbf{u}, 4\pi/3), C_3^3 = \mathfrak{R}(\mathbf{u}, 2\pi) = E\}$$

- Les groupes formés à partir de A et B et contenant les éléments $\{A, A^2 \dots A^n = B^2 = E, B, B \cdot A = A^{n-1} \cdot B \dots\}$ sont les groupes *diédraux* D_n .

Ainsi le groupe à 6 éléments :

$$\begin{aligned} \{C_3^1 = \mathfrak{R}(\mathbf{k}, 2\pi/3), C_3^2, C_3^3 = C_2^2 = E, \\ C_2 = \mathfrak{R}(\mathbf{u}, \pi), C_3 \cdot C_2 = \mathfrak{R}(\mathbf{v}, \pi), \\ C_3^2 \cdot C_2 = C_2 \cdot C_3 = \mathfrak{R}(\mathbf{w}, \pi)\} \end{aligned}$$

est le groupe diédral D_3 (formé à partir d'un C_3 et d'un C_2 orthogonaux.)



Remarque : Aux objets abstraits que sont les groupes, on peut associer des *représentations* de ces groupes. Par exemple, pour un groupe constitué d'opérations de symétrie, les matrices associées à chaque élément du groupe forment une représentation qui est liée au choix de l'origine et du repère utilisé.

Il importe de bien faire la distinction entre un **élément de symétrie** et le ou les **opérateurs associés** qui sont un ou des éléments du groupe des opérateurs de symétrie. Par exemple, dans un groupe contenant un axe 4 (élément de symétrie) figurent les 4 opérateurs C_4^1 , C_4^2 , C_4^3 , $C_4^4 = E$ (éléments du groupe).

5.1.2 Sous-groupes et coensembles

Soit G un groupe d'ordre g . Un sous-ensemble H de G est un **sous-groupe** de G si H constitue lui-même un groupe relativement à la loi de composition définissant le groupe G .

Exemple : C_3 est un sous-groupe de D_3 .

Soit G un groupe d'ordre g fini et H un sous-groupe de G d'ordre h non confondu avec G ; il existe au moins un élément A de G , non contenu dans H .

$$\forall X \in G, \quad A \cdot X \in G, \quad A \cdot X \notin H$$

Tous les $A \cdot X$ (quand X décrit H) sont extérieurs à ce sous-groupe et forment un ensemble de h éléments distincts, noté AH , et nommé **coensemble**.

On peut décomposer G en une réunion de sous-ensembles disjoints, définis à partir de H :

$$G = E \cdot H + A \cdot H + B \cdot H + \dots$$

$$A \notin H \quad B \notin H \quad B \notin A \cdot H \dots$$

L'ordre h d'un sous-groupe H est diviseur de g ordre du groupe ($i = g/h$). i est l'*indice* du sous-groupe H par rapport au groupe G .

Exemple : $H = C_3$ est un sous-groupe d'indice 3 de $G = D_3$. ($D_3 = E \cdot C_3 + C_2 \cdot C_3$)

5.1.3 Le groupe orthogonal O(3)

On considère l'ensemble des rotations laissant un point invariant. Les déterminants des matrices associées à ces rotations sont égaux à +1. On considère également l'opérateur inversion qui transforme le vecteur $\mathbf{r}$ en $-\mathbf{r}$ et qui commute avec les rotations. Le déterminant Δ de la matrice associée à cet opérateur est égal à -1. L'ensemble des rotations et des rotations-inversions constitue le groupe orthogonal O(3).

5.1.4 Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe

Soit G un groupe, H et K deux sous-groupes de G . On dit que G est le produit direct de ces deux sous-groupes si :

- tout élément g de G apparaît comme produit d'un élément $h \in H$ par un élément $k \in K$: $g = h \cdot k$,
- cette décomposition est unique pour un élément donné g de G ,
- les éléments de H et K commutent.

La notation usuelle du produit direct est la suivante :

$$G = H \otimes K \quad , \quad (H \subset G, \quad K \subset G)$$

5.2 GROUPES PONCTUELS PROPRES ET IMPROPRES

Ce sont les sous-groupes du groupe $O(3)$. Il en existe une infinité. On se propose ici de dénombrer les *groupes ponctuels cristallographiques*, c'est-à-dire compatibles avec la symétrie d'un réseau cristallin.

On distingue deux types de groupe :

- les **groupes propres** qui ne contiennent que des rotations (déterminants des matrices égaux à +1),
- les **groupes impropres** qui contiennent des rotations (déterminants des matrices égaux à +1) et des rotations-inversions ou roto-inversions (déterminants des matrices égaux à -1).

5.2.1 Théorème sur les groupes impropres

Dans un groupe impropre G_i , les opérateurs propres constituent un sous-groupe propre d'indice 2.

Soit G_i un groupe impropre. Dans G_i existent des opérations de symétrie propres (il existe au moins l'identité E). Soient $E, R, R_j \dots R_n$ les opérateurs propres de G_i ; ils constituent un sous-groupe propre : $G_p = \{E, R, R_j \dots R_n\}$ dont les déterminants Δ des matrices associées sont égaux à +1.

Soit $\bar{R}$ un élément impropre ($\Delta = -1$) et $\bar{R}^{-1}$ son inverse $\bar{R} \cdot \bar{R}^{-1} = E$; $(\bar{R})^2$ est un élément propre (car $\Delta = +1$) donc $(\bar{R})^2 = R_j$

$$\begin{aligned} \bar{R}^{-1} \cdot \bar{R} \cdot \bar{R} &= \bar{R}^{-1} \cdot R_j &\Rightarrow \quad \bar{R} &= \bar{R}^{-1} \cdot R_j \\ \bar{R} \cdot R_j^{-1} &= \bar{R}^{-1} \cdot R_j \cdot R_j^{-1} &\Rightarrow \quad \bar{R}^{-1} &= \bar{R} \cdot R_j^{-1} \end{aligned}$$

Formons le coensemble associé au sous-groupe G_p :

$$\bar{R} \cdot G_p = \left\{ \bar{R}, \bar{R} \cdot R_1, \dots, \bar{R} \cdot R_j, \dots, \bar{R} \cdot R_n \right\}$$

Soit $\bar{R}'$ un élément impropre quelconque :

$$\begin{aligned} \bar{R} \cdot \bar{R}' &\text{ est un élément propre } (\Delta = -1 \cdot -1 = +1) \Rightarrow \bar{R} \cdot \bar{R}' = R_k \\ \bar{R}^{-1} \cdot \bar{R} \cdot \bar{R}' &= \bar{R}^{-1} \cdot R_k \quad \text{ mais } \quad \bar{R}^{-1} = \bar{R} \cdot R_j^{-1} \\ \bar{R}' &= \bar{R} \cdot R_j^{-1} \cdot R_k = \bar{R} \cdot R_m \end{aligned}$$

$\bar{R}'$ appartient au coensemble associé $\bar{R} \cdot G_p$ et tous les éléments impropres de G_i appartiennent au coensemble associé à G_p .

5.2.2 Types des groupes impropres

a) Groupes impropres contenant l'inversion

La décomposition en coensembles de G_i peut s'écrire : $G_i = G_p + I \cdot G_p$.

Le groupe $\{E, I\}$, comme G_p , est un sous-groupe de G_i . G_i apparaît comme le produit direct $G_i = \{E, I\} \otimes G_p$. Cette relation donne une méthode évidente de construction des groupes impropres contenant l'inversion.

b) Groupes impropres ne contenant pas l'inversion

Soit $\bar{R} (\neq I)$ l'élément choisi pour le second coensemble de la décomposition de G_i , donc $G_i = G_p + \bar{R} \cdot G_p$ ($I \notin G_i$). Or $R = I \cdot \bar{R}$ ($\bar{R} = I \cdot R$), R étant une opération propre n'est pas contenue dans G_p ; elle n'est pas contenue non plus dans G_i car son inverse R^{-1} y serait également ainsi que $\bar{R} \cdot R^{-1} = I \cdot R \cdot R^{-1} = I$, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ.

Considérons l'ensemble : $G' = G_p + R \cdot G_p$ et montrons qu'il constitue un groupe de même nature (on dit *isomorphe*) que G_i .

Soient $P, Q, \dots$ les éléments de G_p . Par hypothèse G_i est un groupe donc :

$$\begin{aligned} (\bar{R} \cdot P) \cdot Q, Q \cdot (\bar{R} \cdot P) &\in G_i \quad \text{et} \quad \bar{R} \cdot G_p \\ (\bar{R} \cdot P)(\bar{R} \cdot Q) &\in G_i \quad \text{et} \quad \bar{R} \cdot G_p \end{aligned}$$

De plus $\forall P, Q \in G_p$ on a :

$$\bar{R} \cdot P \cdot Q = I \cdot (R \cdot P \cdot Q) \quad \text{et} \quad Q \cdot \bar{R} \cdot P = I \cdot (Q \cdot R \cdot P) \in I \cdot R \cdot G_p \Rightarrow R \cdot P \cdot Q, Q \cdot R \cdot P \in R \cdot G_p$$

$$\text{Donc :} \quad (\bar{R} \cdot P) \cdot (\bar{R} \cdot Q) = (I \cdot R \cdot P) \cdot (I \cdot R \cdot Q) = (R \cdot P) \cdot (R \cdot Q) \in G_p$$

$$\text{Et enfin :} \quad (\bar{R} \cdot P)^{-1} \in \bar{R} \cdot G_p \Rightarrow (R \cdot P)^{-1} \in R \cdot G_p$$

G' forme donc un groupe ne contenant que des opérations propres.

Pour construire les groupes impropres G_i ne contenant pas l'inversion, on pourra partir des groupes propres G' admettant un sous-groupe propre invariant G_p d'indice 2, en remplaçant l'élément R , facteur du second coensemble de la décomposition, par son produit par l'inversion.

5.3 DÉNOMBREMENT DES GROUPES PONCTUELS

5.3.1 Méthode de dénombrement

Pour effectuer le dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques, il suffit de déterminer tous les groupes propres et d'utiliser les remarques précédentes pour en déduire les groupes impropres.

Les groupes propres correspondent à des axes de rotations. Les axes de rotation compatibles avec la symétrie d'un réseau étant les axes 1, 2, 3, 4 et 6, les groupes ponctuels cristallographiques contiennent *a priori* les groupes cycliques C_1, C_2, C_3, C_4 et C_6 . Le but du dénombrement est de trouver quelles sont les associations d'axes de rotation $C_n, C_m \dots$ compatibles avec une structure de groupe.

Notations. On considère la sphère centrée en O , point de concours des axes de rotation du groupe étudié. Une demi-droite, issue de O , traverse la sphère en P . On note $|\mathbf{P}\rangle$ le vecteur $\overrightarrow{OP}$. Par analogie avec la projection stéréographique on appelle P le pôle de la demi-droite.

5.3.2 Recherche des groupes propres d'ordre n

a) Pôles conjugués

Soit ${}^1C_{n1}$ un axe d'ordre n_1 dont les opérateurs appartiennent à G_p et $|\mathbf{P}_1\rangle$ son pôle. Le groupe des rotations autour de cet axe est :

$${}^1C_{n1} = \{ E, {}^1R_1, {}^1R_1^2, \dots, {}^1R_1^{n_1-1} \}$$

C'est un sous-groupe cyclique d'indice $j_1 = n/n_1$.

Si on applique toutes les opérations de symétrie au point M , on obtient $(n_1 - 1)$ points différents de M , donc au pôle $|\mathbf{P}_1\rangle$ correspondent $(n_1 - 1)$ opérations différentes de l'identité. (à un axe 4 sont associés $C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4 = E$.)

On décompose G_p en coensembles associés au groupe ${}^1C_{n1}$:

$$G_p = \left\{ {}^1C_{n1} + {}^1R_2 \cdot {}^1C_{n1} + \dots + {}^1R_j \cdot {}^1C_{n1} \right\} \quad {}^1R_i \in G_p, \quad {}^1R_i \notin {}^1C_{n1}$$

L'opérateur 1R_i est une rotation autour d'un axe de pôle différent de $|\mathbf{P}_1\rangle$ qui amène ce pôle dans une position $|\mathbf{P}_i\rangle$ équivalente à $|\mathbf{P}_1\rangle$. Le pôle $|\mathbf{P}_1\rangle$ est donc aussi le pôle d'un axe d'ordre n_1 .

Avec les $(j_1 - 1)$ opérateurs 1R_i , on peut construire $(j_1 - 1)$ pôles équivalents à $|\mathbf{P}_1\rangle$ distincts.

Supposons ${}^1R_i \cdot |\mathbf{P}_1\rangle = {}^1R_j \cdot |\mathbf{P}_1\rangle$

Alors $|\mathbf{P}_1\rangle = E \cdot |\mathbf{P}_1\rangle = ({}^1R_i)^{-1} \cdot {}^1R_i \cdot |\mathbf{P}_1\rangle = ({}^1R_i)^{-1} \cdot {}^1R_j \cdot |\mathbf{P}_1\rangle$

Donc $({}^1R_i)^{-1} \cdot {}^1R_j \in {}^1C_{n1}$ (Car ce produit laisse $|\mathbf{P}_1\rangle$ invariant)

Le groupe étant cyclique, on a :

$$({}^1R_i)^{-1} \cdot {}^1R_j = ({}^1R_1)^p \quad \text{et} \quad {}^1R_i \cdot ({}^1R_i)^{-1} \cdot {}^1R_j = {}^1R_i \cdot ({}^1R_1)^p \\ {}^1R_j = {}^1R_i \cdot ({}^1R_1)^p \in {}^1R_i \cdot {}^1C_{n1}$$

Ceci est contraire à l'hypothèse, donc :

$${}^1R_i \cdot |\mathbf{P}_1\rangle \neq {}^1R_j \cdot |\mathbf{P}_1\rangle$$

L'ensemble des j pôles $|\mathbf{P}_1\rangle$ forme un système de pôles « conjugués » définissant des axes de même ordre.

Par exemple, dans le groupe 432, on verra qu'il existe 6 pôles qui correspondent aux 3 axes tétraonaux.

b) Partition en systèmes conjugués

Soit ${}^1C_{n_2}$ un axe d'ordre n_2 dont les opérateurs appartiennent à G_p et dont le pôle $|{}^2P_1\rangle$ n'appartient pas au système conjugué de $|{}^1P_i\rangle$. Cet axe définit un sous-groupe cyclique de G_p d'ordre n_2 , 2C_1 et d'indice $j_2 = n/n_2$.

Il est possible à partir de 2C_1 de définir un nouveau système de pôles conjugués formé par l'ensemble des j_2 pôles $|{}^2P_j\rangle$. Les deux systèmes n'ont aucun pôle commun. Si en effet ${}^1R_i \cdot |{}^1P_1\rangle = {}^2R_j \cdot |{}^2P_1\rangle$, on aurait alors :

$$({}^2R_j)^{-1} \cdot ({}^1R_i) \cdot |{}^1P_1\rangle = |{}^2P_1\rangle$$

$|{}^2P_1\rangle$ serait l'un des pôles $|{}^1P_j\rangle$ ce qui est contraire à l'hypothèse.

En suivant cette méthode, il est possible de générer une partition de tous les pôles d'axes en h systèmes conjugués.

c) Dénombrement des rotations propres de G_p

Pour le système de pôles $|{}^1P_i\rangle$, il existe $(n_1 - 1)$ opérateurs différents de l'élément neutre par pôle. Il y a $j_1 = n/n_1$ pôles, soit $j_1/2 = n/2n_1$ axes de rotation et donc $n \cdot (n_1 - 1)/2n_1$ opérateurs d'ordre n_1 différents de l'identité. Le groupe C_1 étant trivial, la sommation sur les h jeux de pôles donne :

$$\sum_{r=1}^h \frac{1}{2} \frac{n}{n_r} (n_r - 1) = n - 1 \quad (1)$$

$$n \geq n_r \geq 2 \quad (2)$$

La division des deux membres de (1) par $n/2$ donne :

$$\sum_{r=1}^h \frac{1}{n_r} = h - 2 + \frac{2}{n} \quad (3)$$

Les conditions imposées par la relation (2) sont très limitatives :

$$\bullet \quad n_r \geq 2 \Rightarrow \frac{1}{n_r} \leq \frac{1}{2} \Rightarrow \sum_{r=1}^h \frac{1}{n_r} \leq \frac{h}{2}$$

$$\text{Donc : } h - 2 + \frac{2}{n} \leq \frac{h}{2} \quad h \text{ étant entier on a : } h \leq 3$$

$$\bullet \quad n \geq n_r \Rightarrow \frac{1}{n_r} \geq \frac{1}{n} \Rightarrow \sum_{r=1}^h \frac{1}{n_r} \geq \frac{h}{n}$$

$$\text{Donc : } h - 2 + \frac{2}{n} \geq \frac{h}{n} \quad h \text{ étant entier on a : } h \geq 2$$

Les seules valeurs possibles du nombre de systèmes conjugués h sont 2 et 3.

► Cas $h = 2$

L'équation (3) donne : $\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} = \frac{2}{n}$ qui admet comme solution unique :

$$n_1 = n_2 = n$$

Il y a deux systèmes de pôles conjugués formés chacun d'un seul pôle ce qui correspond à un axe d'ordre n (l'axe traverse la sphère en deux points). L'ordre de ce **groupe cyclique** est *a priori* quelconque, mais pour le dénombrement des groupes cristallographiques, on ne doit retenir que les 5 groupes cycliques suivants : C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 .

On peut dresser le tableau de ces 5 groupes en utilisant les deux notations cristallographiques en usage :

Tableau 5.1 Groupes propres

Groupe cyclique	Schönflies	Hermann-Mauguin
C_1	C_1	1
C_2	C_2	2
C_3	C_3	3
$C_4 \neq C_2 \otimes C_2$	C_4	4
$C_6 \equiv C_3 \otimes C_2$	C_6	6

Il est conseillé au lecteur de construire la projection stéréographique des éléments de symétrie des groupes étudiés et de contrôler son travail en consultant les planches du chapitre suivant ou de l'atlas.

► Cas $h = 3$

L'équation (3) s'écrit : $\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} = 1 + \frac{2}{n}$

– Soit n_1 le plus petit des n_i :

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} < \frac{3}{n_1} \Rightarrow 1 + \frac{2}{n} < \frac{3}{n_1}$$

Le membre de gauche est strictement supérieur à 1 et le membre de droite n'est supérieur à 1 que si n_1 est inférieur à 3, donc : $n_1 = 2$.

– Soit n_2 le plus petit des n_2, n_3 :

$$\frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} \leq \frac{2}{n_2} \Rightarrow \frac{1}{2} + \frac{2}{n} \leq \frac{2}{n_2}$$

mais n_2 est strictement inférieur à 4 : $n_2 = 2$ ou 3

► $h = 3, n_1 = 2, n_2 = 2$

L'équation (3) donne $n_3 = n/2$. Les indices des sous-groupes seront :

$$j_1 = n/2 \quad j_2 = n/2 \quad j_3 = 2$$

La figure des pôles comporte donc :

- 2 pôles diamétralement opposés qui sont les pôles d'un axe d'ordre $n_3 = n/2$,
- 2 systèmes de pôles conjugués comportant chacun $n/2$ pôles d'axes binaires.

Ces binaires sont équivalents si j est impair ($\mathcal{D}_3$) mais forment deux classes différentes si j est pair ($\mathcal{D}_2, \mathcal{D}_4, \mathcal{D}_6$).

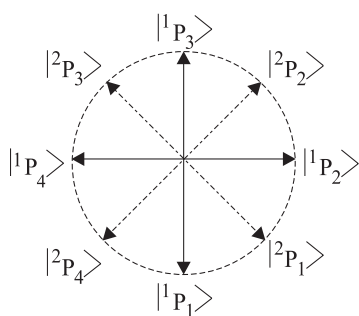
Ces groupes sont donc des **groupes diédraux** $\mathcal{D}_n$. On obtient ainsi 4 groupes cristallographiques propres supplémentaires :

Tableau 5.2 Groupes diédraux

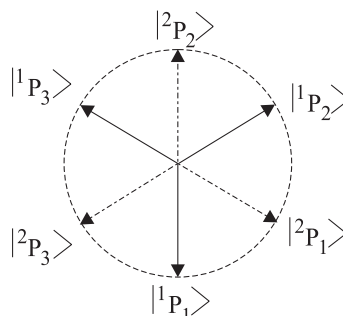
Groupe cyclique	Schönflies	Hermann-Mauguin
$\mathcal{D}_2$	D_2	222
$\mathcal{D}_3$	D_3	32
$\mathcal{D}_4$	D_4	422
$\mathcal{D}_6$	D_6	622

Exemples :

Groupe $\mathcal{D}_4$
($n = 8, n_3 = 4, j_1 = 4, j_2 = 4$)



Groupe $\mathcal{D}_3$
($n = 6, n_3 = 3, j_1 = 3, j_2 = 3$)



► $h = 3, n_1 = 2, n_2 = 3$

L'équation (3) donne :

$$\frac{1}{n_3} = \frac{1}{6} + \frac{2}{n} \Rightarrow n_3 = \frac{6n}{12+n} \Rightarrow n_3 < 6$$

n_3 peut prendre les valeurs 2, 3, 4 ou 5.

➤ $n_3 = 2$

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 3, \quad n_3 = 2$$

Ce cas qui correspond à deux sous-groupes d'indice 2 a déjà été rencontré, il est donc inutile de reprendre son étude.

➤ $n_3 = 3$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \quad n_3 = 3 \quad n = 12.$$

Les indices des sous-groupes sont : $j_1 = 6 \quad j_2 = 4 \quad j_3 = 4$

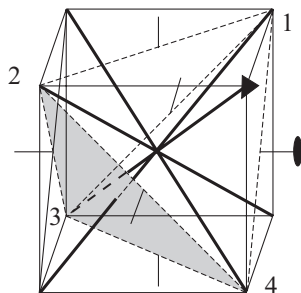
Dans ce groupe on trouve donc 6 pôles d'axes d'ordre 2, 4 pôles d'axes d'ordre 3 et 4 pôles d'axes d'ordre 3.

Le groupe, d'ordre 12, contient 3 axes binaires et 4 axes ternaires.

Les 4 pôles d'axe d'ordre 3 sont situés sur la sphère de manière symétrique, car une rotation de $2\pi/3$ autour de l'un des axes (le n° 1 par exemple) doit ramener les trois autres axes en coïncidence :

$$(4) \rightarrow (2), \quad (2) \rightarrow (3), \quad (3) \rightarrow (4)$$

Les pôles des axes binaires doivent également faire correspondre 2 à 2 les axes ternaires. Les 4 axes ternaires sont orientés selon les diagonales d'un cube ou suivant les normales aux faces d'un tétraèdre régulier.



Les binaires sont normaux aux faces du cube. L'angle entre deux axes ternaires est égal à $109^\circ 28'$. C'est le groupe du *tétraèdre* (notation : T ou 23) auquel on associe en théorie des groupes un groupe abstrait noté $\mathcal{A}_4$.

➤ $n_3 = 4$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \quad n_3 = 4 \quad n = 24.$$

Les indices des sous-groupes sont : $j_1 = 12 \quad j_2 = 8 \quad j_3 = 6$

Dans ce groupe on trouve 12 pôles d'axes d'ordre 2, 4 pôles d'axes d'ordre 3 et 6 pôles d'axes d'ordre 4.

Le groupe, d'ordre 24, contient au total 3 axes 4, 4 axes 3 et 6 axes 2. La symétrie du problème impose que les axes 4 sont des rangées de type [100] d'un cube, les axes 3 des rangées de type [111] et les axes 2 des rangées de type [110]. C'est le groupe de l'*octaèdre* (notation : O ou 432) auquel est associé le groupe abstrait noté Π_4 .

➤ $n_3 = 5$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \quad n_3 = 5 \quad n = 60$$

Ce groupe (groupe de l'icosaèdre) présente des axes d'ordre 5. Il doit donc être exclu du dénombrement car il ne peut pas correspondre à un groupe cristallographique.

d) Bilan de la recherche des groupes propres

On a trouvé au cours du dénombrement des groupes cristallographiques propres 5 groupes cycliques, 4 groupes diédraux, 2 groupes particuliers, soit un total de :

11 groupes cristallographiques propres.

5.3.3 Recherche des groupes impropres de G_p

a) Groupes impropres contenant l'inversion

D'après le théorème sur les groupes impropres, on a :

$$G_i = G_p + I \cdot G_p = \{E, I\} \otimes G_p \quad \text{soit :} \quad G_i = G_p \otimes C_2$$

Avec les 11 groupes propres, on peut construire 11 groupes impropres contenant l'inversion.

Le produit de l'inversion par un axe C_{2n} fait apparaître un miroir normal à l'axe de symétrie. Pour les groupes issus des classes C_2 , C_4 , C_6 , D_2 , D_4 et D_6 , on obtient un miroir σ_h normal à l'axe principal. Pour les classes T et O, on obtient 3 miroirs de type σ_h normaux aux binaires de T ou aux axes 4 de O.

Pour les groupes issus des classes D_2 , D_3 , D_4 , D_6 et O, on obtient en outre des miroirs σ_v normaux aux axes binaires.

Tableau 5.3 Groupes impropres contenant l'inversion

Groupes propres			Groupes impropres		
Schönflies	Hermann-Mauguin	Groupe abstrait	Groupe abstrait	Hermann-Mauguin	Schönflies
C_1	1	C_1	$C_1 \otimes C_2$	$\bar{1}$	C_i
C_2	2	C_2	$C_2 \otimes C_2$	2/m	C_{2h}
C_3	3	C_3	$C_3 \otimes C_2$	$\bar{3}$	$S_6 = C_{3i}$
C_4	4	C_4	$C_4 \otimes C_2$	4/m	C_{4h}
C_6	6	C_6	$C_6 \otimes C_2$	6/m	C_{6h}
D_2	222	D_2	$D_2 \otimes C_2$	mmm	D_{2h}
D_3	32	D_3	$D_3 \otimes C_2$	$\bar{3}m$	D_{3d}
D_4	422	D_4	$D_4 \otimes C_2$	4/mmm	D_{4h}
D_6	622	D_6	$D_6 \otimes C_2$	6/mmm	D_{6h}
T	23	A_4	$A_4 \otimes C_2$	m3	T_h
O	432	Π_4	$\Pi_4 \otimes C_2$	m3m	O_h

b) Groupes impropres ne contenant pas l'inversion

On a montré au paragraphe 5.2 que : $G_i = G_p + \bar{R} \cdot G_p$ ($I \notin G_i$) et que pour construire les groupes impropres G_i ne contenant pas l'inversion on peut partir des groupes propres G' admettant un sous-groupe propre invariant G_p d'indice 2, en remplaçant l'élément R , facteur du second coensemble de la décomposition, par son produit par l'inversion.

Ainsi, on peut décomposer le groupe $G = C_6$ en $G = C_3 + C_6 \cdot C_3$ et le groupe impropre correspondant est :

$$G_i = C_3 + \bar{C}_6 \cdot C_3$$

Les groupes C_1 , C_3 et T n'ont pas de sous-groupe d'indice 2, par contre D_4 et D_6 admettent deux décompositions en sous-groupes différentes. On obtient ainsi $(11 - 3 + 2) = 10$ nouveaux groupes impropres qui ne contiennent pas l'inversion.

Le groupe C_2 donne le groupe S_1 (miroir), C_4 donne S_4 , C_6 conduit à C_{3h} (axe C_3 plus un miroir normal σ_h). À partir des groupes D_2 , D_3 , D_4 , et D_6 , on obtient les groupes C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} et C_{6v} (comprenant n miroirs σ_v contenant l'axe principal). Les secondes décompositions de D_4 et D_6 donnent respectivement les groupes D_{2d} (axe principal S_4 , 2 binaires et $2\sigma_v$ à 45° des binaires) et D_{3h} (axe principal S_3 , 3 binaires et $3\sigma_v$ contenant les binaires). Enfin, le groupe O donne le groupe T_d (3 axes S_4 , 4 axes 3 et 6 miroirs diagonaux à 45° des S_4).

Tableau 5.4 Groupes impropres ne contenant pas l'inversion

Groupes G'_p		Groupes impropres G_i		
Schönflies	$G_p + R \cdot G_p$	$G_p + \bar{R} \cdot G_p$	Schönflies	Hermann-Mauguin
C_2	$C_2 = C_1 + C_2 \cdot C_1$	$C_1 + \bar{C}_2 \cdot C_1$	S_1, C_s	$\bar{2} = m$
C_4	$C_4 = C_2 + C_4 \cdot C_2$	$C_2 + \bar{C}_4 \cdot C_2$	S_4	$\bar{4}$
C_6	$C_6 = C_3 + C_6 \cdot C_3$	$C_3 + \bar{C}_6 \cdot C_3$	S_3, C_{3h}	$\bar{6}$
D_2	$D_2 = C_2 + C_2 \cdot C_2$	$C_2 + \bar{C}_2 \cdot C_2$	C_{2v}	$mm2$
D_3	$D_3 = C_3 + C_2 \cdot C_3$	$C_3 + \bar{C}_2 \cdot C_3$	C_{3v}	$3m$
D_4	$C_4 = C_4 + C_2 \cdot C_4$	$C_4 + \bar{C}_2 \cdot C_4$	C_{4v}	$4mm$
D_4	$D_4 = D_2 + C_4 \cdot D_2$	$D_2 + \bar{C}_4 \cdot D_2$	D_{2d}	$\bar{4}2m$
D_6	$D_6 = C_6 + C_2 \cdot C_6$	$C_6 + \bar{C}_2 \cdot C_6$	C_{6v}	$6mm$
D_6	$D_6 = D_3 + C_6 \cdot D_3$	$D_3 + \bar{C}_6 \cdot D_3$	D_{3h}	$\bar{6}2m$
O	$\Pi_2 = A_4 + C_4 \cdot A_4$	$A_4 + \bar{C}_4 \cdot A_4$	T_d	$\bar{4}3m$

5.3.4 Bilan final du dénombrement

Lors du dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques, on a trouvé :

- 11 groupes propres,
- 11 groupes impropres contenant l'inversion,
- 10 groupes impropres ne contenant pas l'inversion,

soit au total **32 groupes ponctuels**.

Pour arriver à maîtriser les notions relatives aux groupes ponctuels, il est indispensable de procéder à leur construction en suivant la démarche indiquée. La construction des projections stéréographiques des groupes propres est élémentaire. Pour les groupes impropres, dans lesquels il faut effectuer des produits d'éléments de symétrie, on utilisera les lois de composition évoquées dans le chapitre 4.

L'étude des groupes cubiques est la plus délicate : la confection de modèles en carton, obtenus par pliage et collage, peut apporter une aide matérielle efficace. On trouvera, après l'annexe C, des indications pour construire quelques modèles.

Parmi ceux-ci figure un dodécaèdre pentagonal **régulier**. Un lecteur attentif trouvera comme éléments de symétrie 1 centre d'inversion, 15 miroirs, 15 axes 2, 10 axes 3 et 6 axes 5. Les indices de ses faces sont non rationnels : ce modèle ne peut pas représenter un cristal. (Le dodécaèdre pentagonal non régulier est une forme possible du système cubique (classe $m\bar{3}$) mais les angles entre les arêtes d'une face diffèrent de 72°).

En dehors de ces 32 groupes qui sont compatibles avec les opérations de *symétrie d'orientation dans les cristaux*, il existe de fait une infinité des groupes ponctuels non cristallographiques. La méthode de leur dénombrement est indiquée succinctement dans l'annexe A. Leur étude présente beaucoup d'intérêt en physique moléculaire ; la disparition des contraintes liées au réseau autorise aussi pour les molécules l'existence d'axes de rotation d'ordres 5, 7, 8...

Il importe de ne pas confondre la classe de symétrie d'un cristal, liée à la nature de son réseau, et la symétrie éventuelle des objets qui constituent le motif. Ainsi dans le benzène qui cristallise dans la classe mmm (groupe $Pbca$) le motif est constitué de molécules de benzène dont la symétrie est $6/mmm$. De même, les cristaux de fulrène sont cubiques compacts (classe $m\bar{3}m$) alors que la molécule (C_{60}) possède la symétrie $\bar{5} \bar{3} \frac{2}{m}$ (groupe icosaédrique qui comporte 6 A_5 , 10 A_3 , 15 A_2 , 15 miroirs et un centre).

Chapitre 6

Classes, systèmes et réseaux cristallins

6.1 CLASSES CRISTALLINES, SYSTÈMES CRISTALLINS

Chacun des 32 groupes ponctuels forme une **classe cristalline**.

Toutes les opérations du groupe ponctuel G_P auquel appartient une structure cristalline, transforment le cristal en une entité qui doit pouvoir être ramenée en coïncidence avec la structure initiale par des translations de réseau.

Soit H le groupe ponctuel du réseau. Certaines opérations de H , donc des opérations qui ramènent tous les nœuds du réseau en coïncidence avec des nœuds du réseau, peuvent transformer la structure d'une façon telle qu'il soit impossible de la ramener sur sa position initiale par une simple translation.

En général le groupe ponctuel G_P auquel appartient la structure n'est qu'un sous-groupe de H . La symétrie d'orientation du réseau est plus étendue que celle de la structure.

6.1.1 Dénombrement des groupes ponctuels de réseau

Les groupes ponctuels cristallographiques étant connus, la méthode la plus rapide pour effectuer le dénombrement des groupes ponctuels H de réseau est de considérer que ce sont des groupes ponctuels munis de propriétés particulières.

a) Les groupes H contiennent l'inversion

Si le vecteur $\mathbf{T}$ est une translation de réseau, le vecteur $-\mathbf{T}$ est aussi une translation de réseau : tous les groupes H contiennent nécessairement l'inversion.

b) Si H contient un C_n ($n > 2$) il contient aussi le groupe C_{nv}

Soit $\mathbf{a}$ un vecteur de réseau contenu dans un plan normal à l'axe C_n et le vecteur $\mathbf{b} = C_n(\mathbf{a})$.

- Si $n = 4$, le miroir σ_v défini par l'axe C_4 et $\mathbf{a}$, transforme les vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ en $\mathbf{a}$ et $-\mathbf{b}$ et laisse invariant l'ensemble des vecteurs de réseau normaux à l'axe C_4 . Les vecteurs parallèles à un axe n'étant pas affectés par cette rotation, l'ensemble des translations de réseau du groupe est donc invariant dans C_{4v} .
- Si $n = 3$ ou $n = 6$, le miroir σ' défini par l'axe C_3 (cas $n = 3$, ou contenu dans l'axe C_6 pour le cas $n = 6$) et normal à $\mathbf{a}$, laisse invariant l'ensemble des translations du réseau. L'ensemble des translations de réseau des groupes est donc invariant dans C_{3v} ou C_{6v} .

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 contiennent l'inversion et il en existe 7 qui satisfont également à la dernière condition étudiée. Ce sont les groupes :

$$\bar{1} (C_i); \quad \frac{2}{m} (C_{2h}); \quad mmm (D_{2h}); \quad \bar{3}m (D_{3d});$$

$$\frac{6}{m}mm (D_{6h}); \quad \frac{4}{m}mm (D_{4h}); \quad m3m (O_h).$$

À chacun des ces 7 groupes est associé un **système cristallin**.

Chacun des 7 systèmes est caractérisé par une métrique particulière qui correspond à la symétrie du réseau.

Chaque réseau est caractérisé également par une ou plusieurs directions particulières qui sont celles des éléments de symétrie du réseau.

Tableau 6.1 Les 7 systèmes cristallins.

Système	Groupe H du réseau	Caractéristiques du réseau	Métrique du réseau
Triclinique	$\bar{1} (C_i)$	1 centre	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
Monoclinique	$\frac{2}{m} (C_{2h})$	1 direction binaire (axe ou miroir normal à cette direction)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta > \pi/2$
Orthorhombique	$mmm (D_{2h})$	3 directions binaires	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Trigonal	$\bar{3}m (D_{3d})$	1 direction ternaire	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$
Tétragonal	$\frac{4}{m}mm (D_{4h})$	1 direction quaternaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Hexagonal	$\frac{6}{m}mm (D_{6h})$	1 direction sénaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$
Cubique	$m3m (O_h)$	4 directions ternaires	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Il est possible d'établir une **hiérarchie** entre les systèmes :

Le système S1, caractérisé par le groupe H1, est dit inférieur au système S2 caractérisé par le groupe H2, si : $H1 \subset H2$.

Considérons une classe, dont le groupe G_p est un sous-groupe de H1 et telle qu'il n'existe pas un système S2 inférieur à S1 dont G_p soit aussi un sous-groupe du groupe H2 définissant S2.

On dit que la classe considérée appartient au système S1. Partant de cette définition de la hiérarchie, on regroupe les 32 classes de symétrie cristalline, dans les 7 systèmes, selon le classement du tableau 6.2 :

Tableau 6.2 Classement des groupes ponctuels en systèmes.

Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, m, $2/m$
Orthorhombique	222, mm2, mmm
Trigonal	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
Tétragonal	4, $\bar{4}$, 4/m, 4mm, 422, $\bar{4}2m$, 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m, 6mm, 622, $\bar{6}2m$, 6/mmm
Cubique	23, m3, 432, $\bar{4}3m$, m3m

Notation internationale (Hermann-Mauguin).

Triclinique	C_1 , C_i
Monoclinique	C_2 , C_s , C_{2h}
Orthorhombique	D_2 , C_{2v} , D_{2h}
Trigonal	C_3 , C_{3i} , D_3 , C_{3v} , D_{3d}
Tétragonal	C_4 , S_4 , C_{4h} , C_{4v} , D_4 , D_{2d} , D_{4h}
Hexagonal	C_6 , C_{3h} , C_{6h} , C_{6v} , D_6 , D_{3h} , D_{6h}
Cubique	T , T_h , O , T_d , O_h

Notation de Schönflies (groupe du réseau en gras).

6.1.2 Conventions de la nomenclature internationale

Les symboles utilisés pour la dénomination des classes sont les suivants :

1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, $2/m$, $4/m$ et $6/m$.

Les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes du système de coordonnées du système considéré. Pour les miroirs, c'est la direction de la normale au plan qui est prise en compte. Dans les systèmes possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, (axe principal) la direction du vecteur **c** est celle de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Les classes du système trigonal font exception à cette règle. Pour ce système on utilise le « schéma de Miller » qui privilégie l'axe ternaire.

Dans ce schéma, les projections stéréographiques des classes trigonales sont tracées en prenant la *direction de l'axe ternaire normale au plan de projection*.

Dans le système monoclinique, et ce pour des raisons historiques, la direction du vecteur **b** est prise suivant la direction binaire et les vecteurs **a** et **c** sont ensuite choisis pour avoir $\beta > \pi/2$.

En nomenclature internationale (Hermann-Mauguin), le nom du groupe est constitué par un à trois symboles. Les symboles sont assemblés selon un ordre indiqué par le tableau 6.3 qui précise également les directions des opérateurs de symétrie.

Remarque : Pour les groupes centro-symétriques, le symbole $\frac{2}{m}$, parfois noté 2/m pour des raisons typographiques, est souvent remplacé par le symbole m. Par exemple $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ est remplacé par mmm.

Si l'on souhaite préciser explicitement, dans le nom de la classe, la convention de choix de l'orientation des axes de la maille, on peut compléter ce nom avec des axes d'ordre 1 :

- Les notations 121 et 1m1 correspondent respectivement aux classes 2 et m, si l'axe **b** est choisi parallèle à la direction binaire.
- 112 et 11m correspondent aux mêmes classes quand c'est l'axe **c** qui est choisi parallèle à la direction binaire.

Pour le tétragonal et l'hexagonal, les 2^e et 3^e symboles permettent de distinguer les deux classes de binaires ou de miroirs σ_v .

Tableau 6.3 Ordre des symboles et orientations.

Systèmes	1 ^{er} symbole	2 ^e symbole	3 ^e symbole
Triclinique	1 ou $\bar{1}$		
Monoclinique	b		
Orthorhombique	a	b	c
Tétragonal	c	a, b	a + b, a – b
Hexagonal et Trigonal (maille P)	c	a, b	2 a + b...
Cubique	a... axes 2 ou 4	a + b + c... axes ternaires	a ± b... axes 2 obliques

6.1.3 Holoédries et mériédries

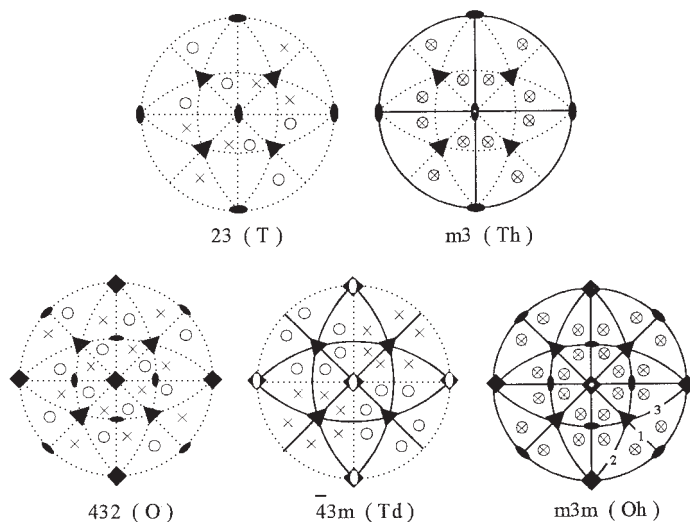
Les 7 classes ayant le même groupe que le réseau de leur système sont dites **classes holoédres** (en gras dans le tableau 6.2). Les autres classes, dont la symétrie est donc inférieure à celle du réseau, sont les **classes mériédres**. Si la mériédrie est un sous-groupe d'ordre 2 de l'holohédrie, c'est une **hémihédrie** ; pour les sous-groupes

d'ordre 4 et d'ordre 8 on utilise les termes de **tétartoédrie** et d'**ogdoédrie**. Cette nomenclature, utilisée principalement par les minéralogistes, permet de définir pour les groupes ponctuels une autre classification, dans laquelle on rassemble les classes selon la nature de leurs générateurs. On peut ainsi regrouper les classes en hémiedries centrées ($4/m$, $6/m$, ...), hémiedries pyramidales ($mm2$, $4mm$, $6mm$, $3m$), hémiedries énantiomorphes (1 , 2 , 222 , 32 , 422 , 622 , 432), ...

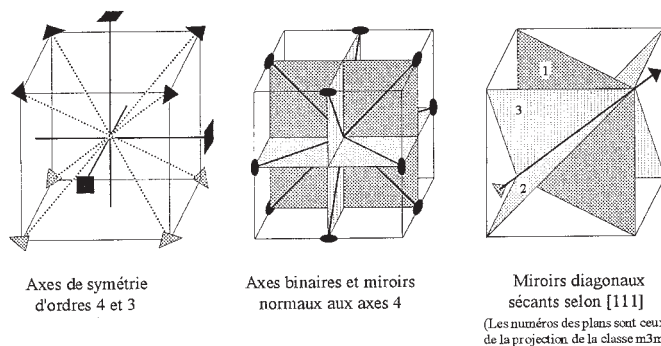
Un tel regroupement traduit une identité de comportement des cristaux qui appartiennent aux classes considérées, vis-à-vis de certaines propriétés physiques. Par exemple, les cristaux appartenant aux hémiedries énantiomorphes peuvent présenter du pouvoir rotatoire (voir page 192).

Pour les groupes d'espaces non cubiques, le classement proposé dans le tableau 6.4, basé sur la nature et l'association des générateurs du groupe, met également en évidence les analogies pouvant exister entre différents groupes.

Groupes ponctuels cubiques



Éléments de symétrie du cube



Groupes ponctuels non cubiques

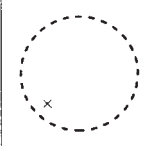
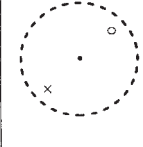
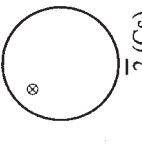
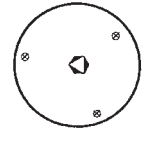
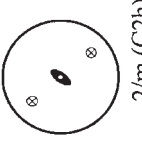
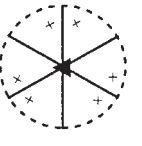
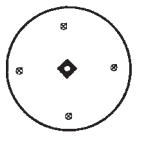
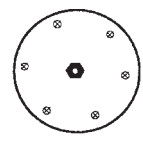
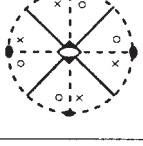
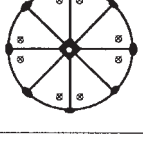
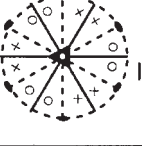
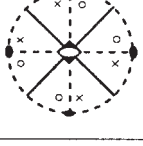
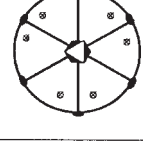
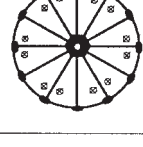
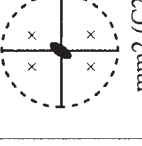
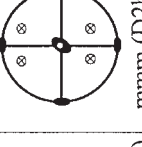
									
									
									

Tableau 6.4 Classes de symétrie ponctuelle.

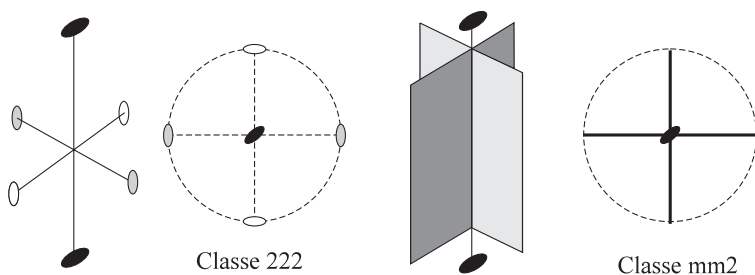
n = 1, 2 3, 4, 6	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Trigonal	Tétragonal	Hexagonal
n	1	2		3	4	6
$\bar{n}$	$\bar{1}$	m		$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
$\frac{n}{m}$		$\frac{2}{m}$			$\frac{4}{m}$	$\frac{6}{m}$
n2			222	32	422	622
nm			mm2	3 m	4mm	6mm
$\bar{n} m$				$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}2m$
$\frac{n}{m} mm$			mmm		$\frac{4}{m} mm$	$\frac{6}{m} mm$

6.1.4 Projections stéréographiques des 32 classes

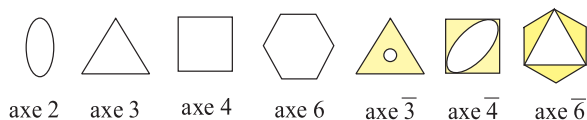
Pour représenter une classe cristalline, on utilise en général la projection stéréographique de tous ses éléments de symétrie. À partir de cette projection, il est aisé de déterminer toutes les directions équivalentes à une direction donnée.

Dans une classe donnée, l'ensemble des plans (ou des faces) équivalents à la famille de plans (ou à la face) d'indices $\{h \ k \ l\}$ s'appelle une **forme** et se note $\{h \ k \ l\}$. De même l'ensemble des rangées équivalentes à une rangée d'indices $[u \ v \ w]$ se note $\langle u \ v \ w \rangle$.

Il est rappelé que la projection d'un axe de symétrie comporte seulement un ou deux points qui sont les projections des intersections de cet axe avec la sphère de projection. Les lignes pointillées, joignant ces deux points, sont simplement des traits de rappel. Les cercles et les droites en traits pleins correspondent aux projections des miroirs. Les schémas suivants rappellent la correspondance entre la disposition des éléments de symétrie et leur projection stéréographique pour deux groupes simples.



Les symboles utilisés sur les projections pour la notation des axes de symétrie sont les symboles internationaux suivants :



Les projections stéréographiques des éléments de symétrie de chacune des 32 classes sont regroupées dans les pages 69 et 70. Sur chaque projection figurent également les pôles de la forme la plus générale du groupe $\{h\ k\ l\}$. On peut ainsi déterminer rapidement la multiplicité (nombre de directions générales équivalentes) de la classe. L'annexe A contient la projection stéréographique détaillée et la représentation des formes possibles dans chacune des classes.

6.2 CLASSES DE LAUE

La mise en évidence expérimentale de la présence ou de l'absence d'un centre de symétrie dans un cristal est souvent délicate. En particulier, les méthodes classiques de diffraction des rayons X utilisées en radiocristallographie introduisent de manière systématique un centre de symétrie dans la figure de diffraction, même si le cristal étudié est *non centro-symétrique* (loi de Friedel). On est donc amené à regrouper les classes de symétrie qui ne diffèrent que par la *présence ou par l'absence de l'inversion*.

La classification obtenue selon ce critère constitue les **classes de Laue**. Les 32 groupes ponctuels se partagent entre ces 11 classes selon la répartition précisée par le tableau 6.5. Dans ce tableau, le groupe placé en tête de la liste de chacune des classes est le *groupe centro-symétrique*. C'est lui qui définit la symétrie ponctuelle de la classe de Laue considérée.

Tableau 6.5 Les 11 classes de Laue.

$\bar{1}, 1$	$\bar{3}, 3$	$4/m, 4, \bar{4}$
$2/m, m, 2$	$\bar{3}m, 32, 3m$	$4/mmm, 422, 4mm, \bar{4}2m$
$mmm, 222, mm2$	$6/m, 6, \bar{6}$	$m\bar{3}, 23$
	$6/mmm, 622, 62m, \bar{6}2m$	$m\bar{3}m, \bar{4}3m, 432$

6.3 RÉSEAUX DE BRAVAIS

Si l'on respecte les symétries de réseau pour effectuer le choix des vecteurs de base, on n'obtient pas nécessairement une **maille simple**, c'est-à-dire une maille contenant un seul nœud. (Dans un réseau un parallélépipède possède 8 sommets et chaque sommet est commun à 8 mailles).

Par commodité graphique, ce fait sera illustré dans un réseau bidimensionnel rectangulaire possédant un miroir parallèle à la direction Ox .

Soit $\mathbf{T}_1$ une *translation de réseau simple*, c'est-à-dire telle que le vecteur $\frac{1}{2}\mathbf{T}_1$ n'est pas une translation de réseau. $\mathbf{T}_2$, image de $\mathbf{T}_1$ dans le miroir, est une translation de réseau. $\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ et $\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2$ sont deux vecteurs orthogonaux qui définissent une maille rectangulaire. Si $\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ et $\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2$ sont deux translations simples (figure 6.1b), on peut décrire le réseau, soit par une maille losange simple, soit par une maille rectangulaire multiple (maille centrée).

Si $\frac{1}{2}(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2)$ et $\frac{1}{2}(\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2)$ sont deux translations simples (figure 6.1a), on obtient une maille simple rectangulaire. Ce n'est qu'en considérant une maille multiple qu'il est possible de faire ressortir toute la symétrie du réseau.

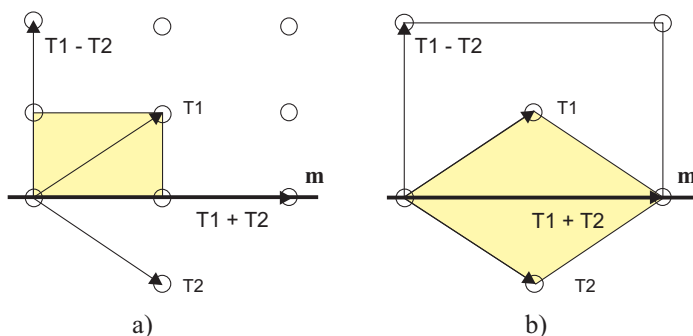


Figure 6.1

Pour chaque système, on est conduit à considérer, en plus du réseau primitif construit uniquement avec des translations entières de réseau, des réseaux comportant des translations demi-entieres qui conservent la symétrie du système. Pour préciser la nature du réseau obtenu, on associe au nom du système initial, une lettre caractéristique du **mode** du réseau.

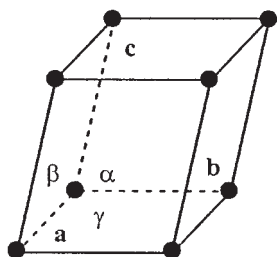
En dehors du réseau primitif (mode **P**), on doit examiner les réseaux avec une face centrée (modes **A** : faces (100), **B** : faces (010) et **C** : faces (001)), ceux avec toutes les faces centrées (mode **F**¹) et ceux dont la maille est centrée (mode **I**²). Aux translations entières de réseau, on ajoute pour le mode C la translation $\mathbf{T} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, pour le mode I la translation $\mathbf{T} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$ et pour le mode F les translations $\mathbf{T}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, $\mathbf{T}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ et $\mathbf{T}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a})$.

Tous les modes cités ne sont pas envisageables dans chaque système : avec des choix convenables des vecteurs de base, il est parfois possible d'obtenir une maille de multiplicité plus faible et *qui conserve la symétrie du réseau*. Le dénombrement des **14 modes de réseau** a été effectué par Bravais vers 1850.

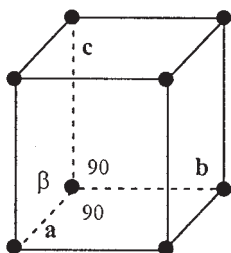
1. Initiale du mot allemand Flächenzentrierte.

2. Initiale de Innenzentrierte.

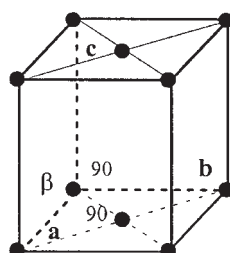
Réseaux de Bravais



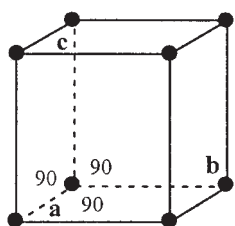
Triclinique P



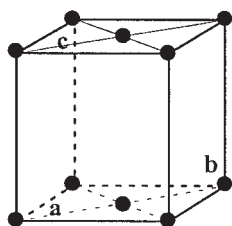
Monoclinique P



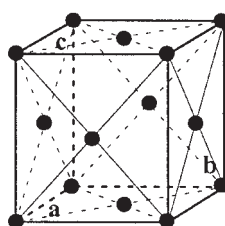
Monoclinique C



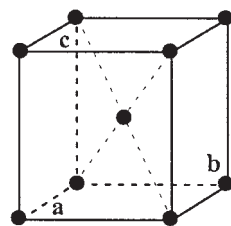
Orthorhombique P



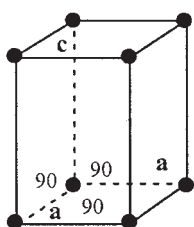
Orthorhombique C



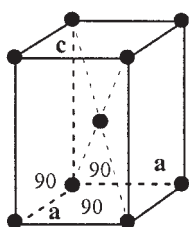
Orthorhombique F



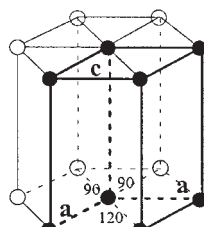
Orthorhombique I



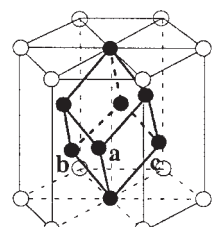
Tétragonal P



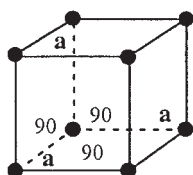
Tétragonal I



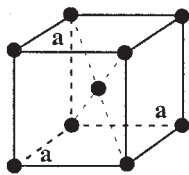
Hexagonal P



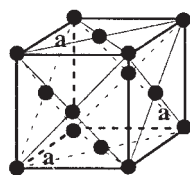
Trigonal R



Cubique P



Cubique I



Cubique F

6.3.1 Système triclinique

Les mailles multiples que l'on peut construire dans ce système ne possèdent pas plus de symétrie que la maille initiale.

Seul le mode **P** est à considérer.

6.3.2 Système monoclinique

Il existe deux modes possibles **P** et **C**.

La transformation $\mathbf{a}_1 = -\mathbf{c}$, $\mathbf{c}_1 = \mathbf{a}$, change le mode A en mode C.

La transformation $\mathbf{a}_2 = \mathbf{a} + \mathbf{c}$, $\mathbf{c}_2 = \mathbf{c}$ change le mode I en mode C.

La transformation $\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}$, $\mathbf{c}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ change le mode F en mode C.

Le mode B est équivalent à un mode P.

6.3.3 Système orthorhombique

Il existe 4 modes possibles **P**, **C**, **I**, **F**.

Les modes A et B sont équivalents au mode C après permutation des vecteurs de base.

6.3.4 Système trigonal (maille rhomboédrique)

Dans ce système, un seul mode est possible, le mode primitif, noté **R** (pour rhomboèdre).

Les modes de type C (une face centrée) sont incompatibles avec la symétrie ternaire.

Les modes F et I se ramènent au mode R. La figure 6.2 illustre la transformation d'une maille F en une maille R.

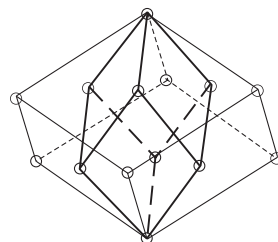


Figure 6.2

6.3.5 Système tétragonal

Deux modes sont possibles **P** et **I**.

Les modes A et B sont incompatibles avec la symétrie tétragonale.

Le mode C se ramène au mode P par la transformation $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, $\mathbf{c}_1 = \mathbf{c}$.

La même transformation ramène le mode F au mode I.

6.3.6 Système hexagonal

Un seul mode possible, le mode primitif noté pour ce système **P**.

Les modes A, B, C, I et F sont en effet incompatibles avec une symétrie sénaire du réseau. Par contre la maille hexagonale P est compatible avec les éléments de la symétrie trigonale.

6.3.7 Système cubique

Trois modes sont possibles **P**, **F** et **I**.

Les modes A, B et C sont incompatibles avec la symétrie du réseau.

Pour les réseaux F et I la maille simple est rhomboédrique (cf. § 6.5.6).

Tableau 6.6 Les 14 modes de Bravais.

Triclinique	P	Tétragonal	P, I
Monoclinique	P, C	Hexagonal	P
Orthorhombique	P, C, I, F	Cubique	P, F, I
Trigonal	R		

Les 14 modes de Bravais sont regroupés dans le tableau 6.6 et sont représentés sur les figures de la page 74 qui rappellent les caractéristiques essentielles de chaque système.

6.4 RÉSEAUX RÉCIPROQUES DES RÉSEAUX DE BRAVAIS

Les réseaux réciproques ont la même symétrie que les réseaux dont ils dérivent. Pour les réseaux directs, la symétrie n'apparaît pas toujours sur la maille simple, il en va de même pour les réseaux réciproques. Envisageons pour commencer le cas des réseaux de type C pour lesquels le résultat est visuellement immédiat.

6.4.1 Réseau réciproque d'un réseau C

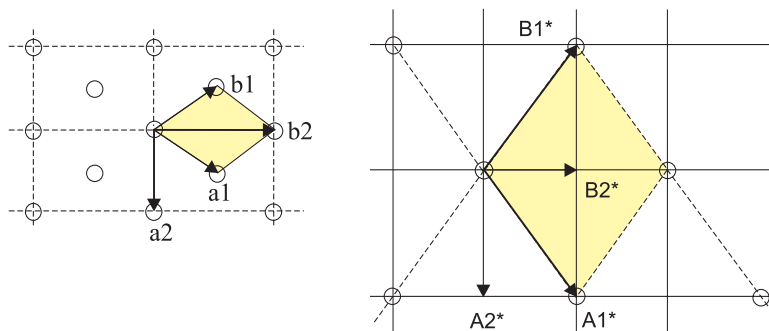


Figure 6.3

Soient $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{b}_2$ et $\mathbf{c}_2$ les vecteurs de base de la maille centrée, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{b}_1$ et $\mathbf{c}_1$ les vecteurs de base de la maille simple.

$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1 \quad \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1 \quad \mathbf{c}_2 = \mathbf{c}_1$$

Si on construit les réseaux réciproques ($\mathbf{A}_1^* \perp \mathbf{b}_1$, $\mathbf{c}_1 \dots$), on obtient :

$$\mathbf{A}_2^* = \frac{1}{2}(\mathbf{A}_1^* - \mathbf{B}_1^*) \quad \mathbf{B}_2^* = \frac{1}{2}(\mathbf{A}_1^* + \mathbf{B}_1^*) \quad \mathbf{C}_2^* = \mathbf{C}_1^*$$

Le réseau construit avec les vecteurs $\mathbf{A}_2^*$, $\mathbf{B}_2^*$ et $\mathbf{C}_2^*$ possède la symétrie correcte mais il manque des nœuds. Seuls existent les nœuds tels que $h + k = 2n$ (avec n entier). Il y a absence *systématique* des nœuds si $h + k$ est impair.

6.4.2 Étude analytique

On a montré que les vecteurs de base du réseau réciproque étaient contravariants avec les vecteurs de base du réseau direct. Si $(\mathbf{A})$ et $(\mathbf{A}^*)$ désignent les matrices de la transformation pour les vecteurs de base, on a :

$$(\mathbf{A}^*) = (\mathbf{A}^T)^{-1}$$

Pour un réseau C quelconque, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix}$$

Après inversion de la transposée de la matrice $(\mathbf{A})$, on tire :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_2^* \\ \mathbf{B}_2^* \\ \mathbf{C}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1^* \\ \mathbf{B}_1^* \\ \mathbf{C}_1^* \end{pmatrix}$$

On peut donc écrire :

$$\mathbf{A}_2^* = 1/2(\mathbf{A}_1^* - \mathbf{B}_1^*) \quad \mathbf{B}_2^* = 1/2(\mathbf{A}_1^* + \mathbf{B}_1^*) \quad \mathbf{C}_2^* = \mathbf{C}_1^*$$

Les nœuds du réseau réciproque pour la maille simple sont tels que :

$$\mathbf{R}_1^* = h \cdot \mathbf{A}_1^* + k \cdot \mathbf{B}_1^* + l \cdot \mathbf{C}_1^*$$

Considérons le vecteur : $\mathbf{R}_2^* = h' \cdot \mathbf{A}_2^* + k' \cdot \mathbf{B}_2^* + l' \cdot \mathbf{C}_2^*$

On peut aussi l'écrire : $\mathbf{R}_2^* = 1/2(h' + k') \cdot \mathbf{A}_1^* + 1/2(k' - h') \cdot \mathbf{B}_1^* + l' \cdot \mathbf{C}_1^*$

Dans le second repère, les points définis par $\mathbf{R}_2^*$ sont des *nœuds* si les coefficients de $\mathbf{A}_1^*$, $\mathbf{B}_1^*$ et $\mathbf{C}_1^*$ sont *entiers*, donc si $h' + k'$ est pair.

6.4.3 Réseaux réciproques des réseaux F et I

Dans une maille F, on peut définir une maille simple (figure 6.4) caractérisée par les vecteurs de base :

$$\mathbf{a}_1 = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{c}_2) \quad \mathbf{b}_1 = 1/2(\mathbf{a}_2 + \mathbf{c}_2) \quad \mathbf{c}_1 = 1/2(\mathbf{a}_2 + \mathbf{b}_2)$$

$$\mathbf{a}_2 = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{c}_1 \quad \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1 + \mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1 - \mathbf{c}_1$$

La forme matricielle de ces relations est :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix}$$

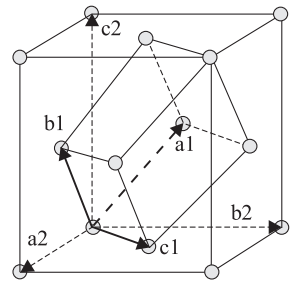


Figure 6.4

Dans les réseaux réciproques on peut donc écrire :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_2^* \\ \mathbf{B}_2^* \\ \mathbf{C}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1^* \\ \mathbf{B}_1^* \\ \mathbf{C}_1^* \end{pmatrix}$$

On pose : $\mathbf{R}_2^* = h' \cdot \mathbf{A}_2^* + k' \cdot \mathbf{B}_2^* + l' \cdot \mathbf{C}_2^*$

Soit : $\mathbf{R}_2^* = \frac{1}{2}(k' + l') \cdot \mathbf{A}_1^* + \frac{1}{2}(h' + l') \cdot \mathbf{B}_1^* + \frac{1}{2}(h' + k') \cdot \mathbf{C}_1^*$

Dans la maille multiple, les points définis par $\mathbf{R}_2^*$ sont des nœuds si les coefficients de $\mathbf{A}_1^*$, $\mathbf{B}_1^*$ et $\mathbf{C}_1^*$ sont entiers, c'est-à-dire si h' , k' et l' ont tous les trois la même parité.

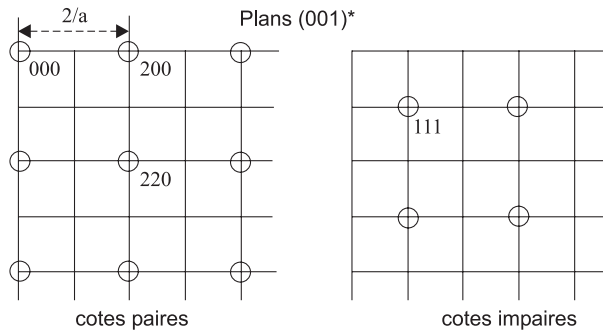


Figure 6.5

Par construction, on voit qu'un réseau dont tous les nœuds obéissent à cette condition, est un réseau de type I dont le paramètre est égal à $A^* = 2/a$.

Pour un réseau direct de type I, on peut faire une étude semblable ; il est plus simple de remarquer que le réciproque du réciproque est identique à l'original. Le réseau réciproque d'un réseau I est donc de type F (seuls les nœuds réciproques tels que $h + k + l = 2 \cdot n$ existent dans le réseau).

■ *Le réseau réciproque d'un réseau F est un réseau I et réciproquement.*

6.5 RELATIONS MÉTRIQUES DANS LES RÉSEAUX

6.5.1 Système triclinique

Le réseau triclinique est caractérisé par la maille la plus générale possible :

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$$

L'équidistance des plans réticulaires d'une famille (hkl) , d_{hkl} , est égale à l'inverse de la norme du vecteur réciproque $\mathbf{N}_{hkl}^*$. Dans le cas général on peut donc écrire :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 \cdot A^{*2} + k^2 \cdot B^{*2} + l^2 \cdot C^{*2} + 2 \cdot h \cdot k \cdot \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}^* + 2 \cdot k \cdot l \cdot \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{C}^* + 2 \cdot l \cdot h \cdot \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{A}^*$$

Dans tous les autres systèmes, cette formule générale donnant les équidistances des plans réticulaires peut se simplifier. Pour le système triclinique, il faut utiliser pour les grandeurs réciproques, les relations générales suivantes, établies dans le chapitre 2 sur les réseaux :

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \gamma \cdot \sin \beta}, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}$$

$$A^* = \frac{1}{a \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*}, \quad B^* = \frac{1}{b \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \gamma}, \quad C^* = \frac{1}{c \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta^*}$$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^* = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma$$

6.5.2 Système monoclinique

Les réseaux monocliniques sont caractérisés par la maille :

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = \pi/2, \quad \beta > \pi/2$$

Dans ce système on a donc :

$$A^* = \frac{1}{a \cdot \sin \beta}, \quad C^* = \frac{1}{c \cdot \sin \beta}, \quad B^* = \frac{1}{b}$$

$$\beta^* = \pi - \beta, \quad \cos \beta^* = -\cos \beta, \quad \alpha^* = \gamma^* = \frac{\pi}{2}$$

On en déduit l'expression suivante de l'équidistance des plans en fonction des paramètres du réseau direct :

$$d_{hkl} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c}}}$$

Le volume de la maille est : $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$

6.5.3 Système orthorhombique

Pour les réseaux orthorhombiques, la maille est définie par :

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

$$A^* = 1/a, \quad B^* = 1/b, \quad C^* = 1/c, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2$$

Le calcul est ici immédiat et donne :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Le volume de la maille orthorhombique est : $V = a \cdot b \cdot c$

6.5.4 Réseaux hexagonaux et rhomboédriques

Le réseau hexagonal P (maille $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$) est compatible avec tous les groupes trigonaux et hexagonaux. Par contre la maille rhomboédrique R ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$) n'est compatible qu'avec les 5 groupes trigonaux. Les calculs étant en général plus délicats à effectuer dans une maille rhomboédrique R que dans une maille hexagonale P, on représente souvent les structures des groupes rhomboédriques dans une maille multiple hexagonale.

a) Relations entre les réseaux R et P

Il est possible de construire une maille multiple hexagonale P, contenant une maille simple rhomboédrique R.

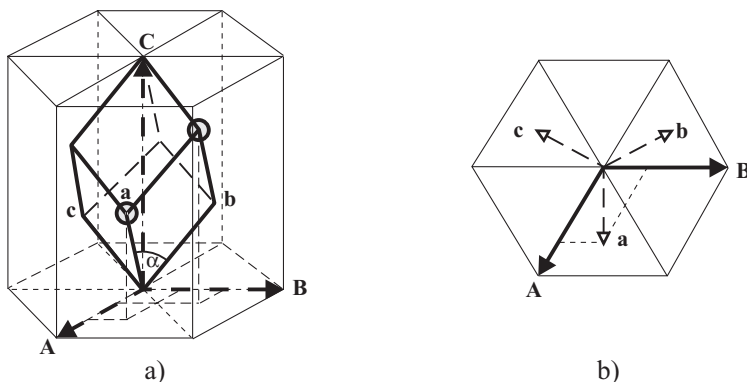


Figure 6.6

Dans le prisme de la maille P (figure 6.6.a) caractérisé par les vecteurs **A**, **B** et **C**, on ajoute deux nœuds dont les coordonnées réduites sont : $(2/3, 1/3, 1/3)$ et $(1/3, 2/3, 2/3)$. À partir de ces nœuds, on peut définir la maille R caractérisée par les vecteurs de base **a**, **b** et **c**. La figure 6.6.b est une projection des vecteurs de base des deux mailles sur un plan normal à l'axe ternaire.

Les matrices de passage entre les deux systèmes de coordonnées sont donc les suivantes :

Hexagonal $\Rightarrow$ Rhomboédrique $\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix}$		Rhomboédrique $\Rightarrow$ Hexagonal $\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$
---	--	---

De ces matrices, on peut déduire les relations entre les paramètres des mailles :

$$\begin{array}{l|l} a = \frac{1}{3} \sqrt{3 \cdot A^2 + C^2} & A = 2 \cdot a \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \\ \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3 \cdot A}{2 \sqrt{3 \cdot A^2 + C^2}} & C = a \cdot \sqrt{3 + 6 \cdot \cos \alpha} \end{array}$$

Pour exprimer les indices de Miller d'une famille de plans ou d'une rangée directe dans les deux repères, il suffit d'utiliser la covariance des indices des plans réticulaires et la contravariance des indices des rangées.

b) Relations métriques

► Réseau trigonal

La métrique de la maille dépend de deux paramètres :

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$$

Les paramètres du réseau réciproque sont pour le réseau trigonal :

$$\begin{aligned} A^* &= \frac{1}{a \cdot \sin \alpha \cdot \sin \alpha^*} \\ \cos \alpha^* &= \frac{\cos^2 \alpha - \cos \alpha}{\sin^2 \alpha} \end{aligned}$$

L'expression des d_{hkl} est donc :

$$d_{hkl} = \frac{a \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \alpha + 2 \cdot \cos^3 \alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2 \cdot (h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}}$$

Le volume de la maille rhomboédrique est : $V = a^3 \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \alpha + 2 \cdot \cos^3 \alpha)^{\frac{1}{2}}$

► Réseau hexagonal

La métrique de la maille dépend également de deux paramètres :

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \pi/2, \quad \gamma = 2\pi/3$$

$$A^* = B^* = \frac{2}{a\sqrt{3}}, \quad C^* = \frac{1}{c}, \quad \alpha^* = \beta^* = \frac{\pi}{2}, \quad \gamma^* = \frac{\pi}{3}$$

L'expression des d_{hkl} est beaucoup plus simple que pour la maille rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a/c)^2}}$$

Le volume de la maille hexagonale est : $V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c$

c) Notation à 4 indices

Les études dans les réseaux R et P présentent une autre difficulté. Dans les autres réseaux, il est facile de déterminer les indices des faces équivalentes en tenant compte des opérations de symétrie de la classe. (Dans les réseaux où l'axe principal est orienté suivant Oz, un miroir (001) change ℓ en $-\ell$, un axe binaire [100] change k en $-k$ et ℓ en $-\ell$, dans les classes cubiques l'axe ternaire [111] conduit à une permutation circulaire sur les 3 indices h, k et ℓ ...)

Dans la maille hexagonale, on est amené à utiliser, pour la notation des indices de Miller des faces, un système à 4 indices.

Dans le plan (001) on prend un quatrième axe de coordonnées (figure 6.7) :

$$\mathbf{d} = -(\mathbf{a} + \mathbf{b}).$$

Une face est alors notée de manière surabondante (hkjl). Pour établir la relation entre les 4 indices, on considère un plan dont la notation classique est (hk0).

Ce plan coupe les axes du plan (001) en A, B et D ; d_{hkl} qui est un invariant dans le changement de repère est égal à la projection du vecteur $\mathbf{OA}$ ou du vecteur $\mathbf{OD}$ sur le vecteur unitaire normal au plan.

$$d_{hkl} \cdot \|\mathbf{N}_{hkl}^*\| = 1$$

Et compte-tenu de $\mathbf{a} \cdot \mathbf{A}^* = 1$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{B}^* = 0$... on a :

$$d_{hkl} = \frac{(h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*) \cdot \mathbf{a}}{N_{hkl}^*} \frac{1}{h} = \frac{(h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*) \cdot \mathbf{d}}{N_{hkl}^*} \frac{1}{j} = \frac{(h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*) \cdot -(\mathbf{a} + \mathbf{b})}{N_{hkl}^*} \frac{1}{j}$$

$$j = -(h + k)$$

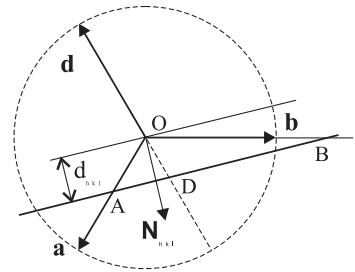


Figure 6.7

Remarque : Le calcul a été fait à titre d'exercice car cette relation est évidente compte-tenu du caractère covariant des indices de Miller des faces.

Avec ce choix de quatre indices, les faces équivalentes se déduisent les unes des autres par une permutation circulaire sur les *trois premiers* indices.

Notation. L'indice j , étant une combinaison linéaire de h et k , est omis dans la notation de la face et remplacé par un point. Une face $(11\bar{2}1)$ sera notée (11.1) .

Exemple : Le tableau ci-dessous indique les trois types de notation possibles, en hexagonal, des faces équivalentes à une face (100). Dans l'annexe A on trouve les notations de toutes les formes particulières hexagonales en notation $(hk \cdot l)$.

(hkl)	(100)	(010)	($\bar{1}10$)	($\bar{1}00$)	($0\bar{1}0$)	($1\bar{1}0$)
(hkl)	(10 $\bar{1}0$)	(01 $\bar{1}0$)	($\bar{1}100$)	($\bar{1}010$)	($0\bar{1}10$)	($1\bar{1}00$)
(hk · l)	(10.0)	(01.0)	($\bar{1}1.0$)	($\bar{1}0.0$)	($0\bar{1}.0$)	($1\bar{1}.0$)

6.5.5 Système tétragonal

Pour les réseaux tétragonaux la maille est définie par :

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

$$A^* = B^* = 1/a, \quad C^* = 1/c, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2$$

On en déduit : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}}$

et $V = a^2 \cdot c$

6.5.6 Système cubique

a) Relations métriques

Pour les réseaux cubiques la métrique dépend d'un seul paramètre :

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

$$A^* = B^* = C^* = 1/a, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2$$

On obtient : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ et $V = a^3$

Dans le système cubique le réseau réciproque est homothétique du réseau direct. Or la rangée réciproque $[hkl]^*$ est normale aux plans directs (hkl) donc :

Dans le réseau direct toute rangée directe [uvw] est normale aux plans du réseau direct (uvw). Dans le réseau réciproque toute rangée réciproque $[hkl]^$ est normale aux plans réciproques (hkl)*.*

Dans les autres systèmes cette propriété n'est en général pas vérifiée. Seules des rangées parallèles à des axes de symétrie sont normales à des plans réticulaires (de bas indices et par suite de grande densité en nœuds).

b) Le réseau cubique faces centrées

La maille élémentaire d'un réseau cubique faces centrées (figure 6.8) est un rhomboèdre caractérisé par :

$$a_R = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad \alpha = 60^\circ$$

(L'angle du rhomboèdre est l'angle entre les rangées cubiques $[110]$ et $[101]$.)

Les vecteurs de base de la maille rhomboédrique sont obtenus en reliant un sommet du cube aux centres des faces.

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}) \quad \mathbf{c}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$$

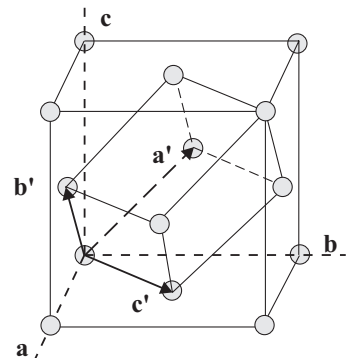


Figure 6.8

c) Le réseau cubique centré

La maille élémentaire d'un réseau cubique centré (figure 6.9.a) est un rhomboèdre caractérisé par : $a_R = a \frac{\sqrt{3}}{2}$, $\alpha = 109^\circ 28'$

(L'angle du rhomboèdre est l'angle entre les axes ternaires du cube.)

Les vecteurs de base de la maille rhomboédrique sont obtenus en reliant un sommet du cube aux centres des cubes adjacents.

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}) \quad \mathbf{c}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})$$

La maille élémentaire est obtenue en complétant le rhomboèdre (figure 6.9.b).

Rappel. La présence d'objets en $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans la maille d'une structure n'implique pas que son réseau est de type I. Les deux objets doivent être identiques et doivent avoir le même environnement. Ainsi le réseau de CsCl est primitif. Un réseau sera de type I si à tout objet de coordonnées (x, y, z) , correspond un objet identique de coordonnées $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$, c'est-à-dire si le vecteur $\mathbf{T} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$ est une translation de réseau.

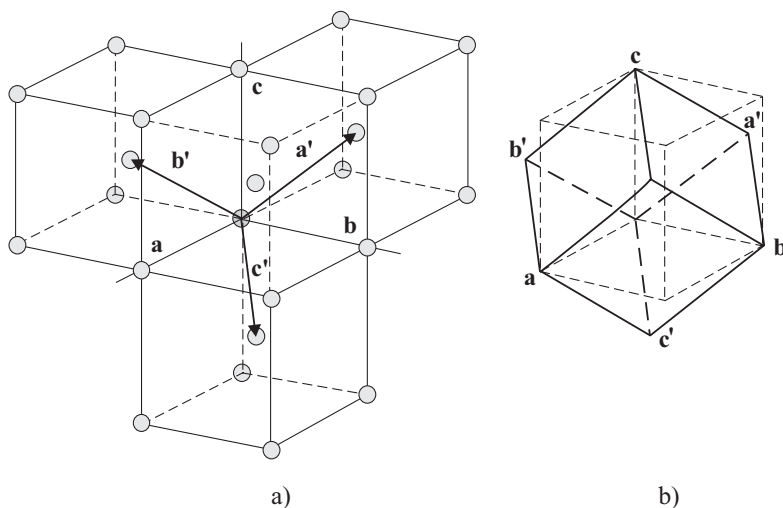
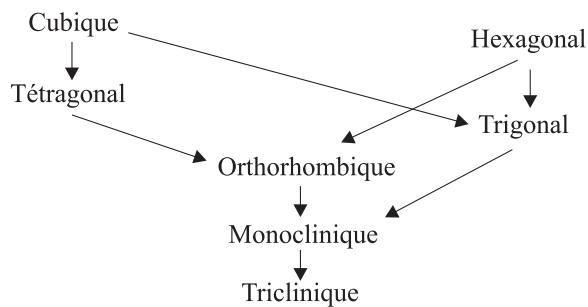


Figure 6.9

6.6 FILIATIONS ENTRE CLASSES

Il est possible d'établir des filiations entre une classe et celles qui en dérivent par la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie. Les classes dérivées sont des sous-groupes de la classe initiale. La filiation est évidente entre une classe holoèdre et les classes mériédres d'un système. Il est aussi possible que la disparition d'un élément de symétrie entraîne un changement de système du groupe résultant. La filiation des classes holoédres des différents systèmes est la suivante :



EXEMPLES DE FILIATIONS ENTRE GROUPES :

- $m3m \Rightarrow \bar{3}m$ ($4A_3 \rightarrow$ un seul A_3).
- $m3m \Rightarrow 4/mmm$ (perte des ternaires)
- $4/mmm \Rightarrow mmm$ ($A_4 \rightarrow A_2$)
- $mmm \Rightarrow mm2$ (perte du centre de symétrie)
- $mm2 \Rightarrow m$ (perte du binaire)
- $6/mmm \Rightarrow 6mm$ (perte du centre de symétrie)
- $6/mmm \Rightarrow mmm$ ($A_6 \rightarrow A_2$)

Le tableau des filiations est reproduit page 321.

Chapitre 7

Groupes d'espace

Les groupes ponctuels permettent de décrire les symétries macroscopiques des cristaux. Quand on s'intéresse aux symétries microscopiques, il faut alors utiliser le postulat de Schönflies-Fédorov qui conduit à la description des symétries par les groupes d'espace. Le dénombrement initial des 230 groupes d'espace a été réalisé par Fédorov en 1895, puis de manière indépendante par Schönflies.

7.1 GROUPE D'ESPACE D'UN CRISTAL

Dans un réseau, l'opération de symétrie la plus générale permettant de passer d'un point à un point équivalent peut être décrite comme étant le produit d'une opération de symétrie ponctuelle propre ou impropre R par une translation $\mathbf{t}$. Cette opération générale est notée $(R, \mathbf{t})$.

On rappelle¹ que l'action de cette opération sur un vecteur $\mathbf{X}$ est :

$$\mathbf{Y} = (R, \mathbf{t}) \cdot \mathbf{X} = R \cdot \mathbf{X} + \mathbf{t}$$

Une translation pure est notée $(E, \mathbf{t})$ et une rotation pure $(R, \mathbf{0})$.

On appelle groupe d'espace du cristal, l'ensemble $G_E = \{(R, \mathbf{t})\}$ des opérations de symétries qui transforment un point quelconque du cristal en un point équivalent.

1. Cf. § 4.1.7 du chapitre 4 sur les éléments de symétrie des réseaux.

7.1.1 Propriétés du groupe

- Il existe une loi de composition interne : $(R', t') \cdot (R, t)$
 $(R', t') \cdot (R, t) \cdot X = (R', t') \cdot (R \cdot X + t) = R'(R \cdot X + t) + t' = R' \cdot R \cdot X + R' \cdot t + t'$
 $(R', t') \cdot (R, t) = (R' \cdot R, R' \cdot t + t')$
- La loi est associative.
- Il existe un élément neutre $(E, 0)$.
- Il existe un inverse pour tous les éléments :
 Supposons que $(R', t') = (R, t)^{-1}$ donc : $(R', t') \cdot (R, t) = (E, 0) = (R' \cdot R, R' \cdot t + t')$
 L'inverse existe si :
 $R' \cdot R = E$ soit $R' = R^{-1}$ et si : $R' \cdot t + t' = 0$ ou $t' = -R' \cdot t = -R^{-1} \cdot t$
 $(R, t)^{-1} = (R^{-1}, -R^{-1} \cdot t)$
 L'ensemble $G_E = \{(R, t)\}$ constitue un groupe infini non commutatif.

7.1.2 Groupe ponctuel associé

Si $G_E = \{(R, t)\}$ est un groupe d'espace, le groupe ponctuel associé est le sous-groupe de G_E :

$$G_P = \{(R, 0)\}$$

7.1.3 Groupes d'espace cristallins

La périodicité du réseau cristallin impose des restrictions aux opérations de symétrie permises dans les groupes d'espace.

a) Restriction sur les rotations

Si le groupe d'espace est un groupe cristallin, le groupe ponctuel associé est un groupe ponctuel cristallin qui ne contient donc que des axes d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6.

Les seules rotations possibles dans les groupes d'espace cristallins sont également les rotations d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6.

b) Restrictions sur les translations

Soit (R, t) une opération de G_E .

$$(R, t)^2 = (R^2, R \cdot t + t)$$

$$(R, t)^3 = (R^3, R^2 \cdot t + R \cdot t + t)$$

$$(R, t)^m = (R^m, R^{m-1} \cdot t + R^{m-2} \cdot t + \dots + R \cdot t + E \cdot t) = (R^m, [R] \cdot t)$$

$$[R] = R^{m-1} + R^{m-2} + \dots + R + E$$

Si l'axe est un axe d'ordre n , alors $(R, \mathbf{t})^n = (E, [R] \cdot \mathbf{t})$ doit être une translation de réseau $\mathbf{T}$.

Les translations $\mathbf{t}$ des opérations $(R, \mathbf{t})$ des groupes d'espace des cristaux doivent satisfaire la condition : $[R] \cdot \mathbf{t} = \mathbf{T}$.

Si $\mathbf{T}$ doit être une translation de réseau, $\mathbf{t}$ n'en est pas nécessairement une.

7.2 ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE DES GROUPES D'ESPACE

À l'ensemble des opérations de symétrie d'orientation des groupes ponctuels, il faut ajouter les opérations qui résultent de leur produit par les translations. Les lois générales de composition des rotations par les translations ayant déjà été établies, rappelons simplement les résultats de cette étude.

Soit une opération de symétrie caractérisée dans un certain repère par $(R, \mathbf{t})$ et un nouveau repère défini par une translation de vecteur $\mathbf{S}$, de l'origine du repère initial. Dans le nouveau repère, l'opération est caractérisée par :

$$(R', \mathbf{t}') = (R, R \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S} + \mathbf{t})$$

S'il est possible d'annuler, par un choix convenable du vecteur $\mathbf{S}$, la partie translatrice de l'opération, on retrouve une opération de symétrie d'orientation sinon on induit une nouvelle opération de symétrie.

- Le produit d'une rotation propre d'axe $\mathbf{u}$ par une translation $\mathbf{t}$ parallèle à $\mathbf{u}$ est un vissage ou *axe hélicoïdal*.
- Le produit d'une rotation propre d'axe $\mathbf{u}$ par une translation $\mathbf{t}$ perpendiculaire à $\mathbf{u}$ est une rotation propre de même angle autour d'un axe situé sur la médiatrice de $\mathbf{t}$.
- Le produit d'une rotation impropre d'axe $\mathbf{u}$ par une translation $\mathbf{t}$ parallèle à $\mathbf{u}$ est une rotation impropre dont le centre d'inversion est translaté sur l'axe du vecteur $\mathbf{t}/2$.
- Le produit d'un miroir par une translation $\mathbf{t}$ parallèle au plan du miroir est un *miroir avec glissement*.

Dans le dénombrement des groupes d'espace cristallins il faut également tenir compte des contraintes imposées par la relation $[R] \cdot \mathbf{t} = \mathbf{T}$ qui résulte de la périodicité du réseau.

7.3 AXES HÉLICOÏDAUX DES GROUPES D'ESPACE CRISTALLINS

7.3.1 Translations permises

Pour un axe d'ordre n , on doit avoir $[R] \cdot \mathbf{t} = \mathbf{T}$ avec : $[R] = \sum_{p=1}^n R^p$, $R^n = E$

Considérons un axe de symétrie d'ordre n , parallèle à l'axe Oz , qui est caractérisé par la translation de réseau de vecteur $\mathbf{c}$. $[\mathbf{R}]$ est une somme de matrices $\mathbf{R}^p$.

$$\mathbf{R}^p = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi p}{n} & -\sin \frac{2\pi p}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi p}{n} & \cos \frac{2\pi p}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On pose :

$$\mathbf{S} = \sum_{p=1}^n \mathbf{e}^{\frac{2j\pi p}{n}} = \mathbf{e}^{\frac{2j\pi}{n}} + \mathbf{e}^{\frac{4j\pi}{n}} + \dots + \mathbf{e}^{\frac{2j\pi n}{n}}$$

Or :

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}^{\frac{2j\pi}{n}} = \mathbf{e}^{\frac{4j\pi}{n}} + \mathbf{e}^{\frac{6j\pi}{n}} + \dots + \mathbf{e}^{\frac{2j\pi n}{n}} + \mathbf{e}^{\frac{2j\pi}{n}} = \mathbf{S}$$

Donc :

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}^{\frac{2j\pi}{n}} = \mathbf{S}, \quad \mathbf{S} \cdot (\mathbf{e}^{\frac{2j\pi}{n}} - 1) = 0 \Rightarrow \mathbf{S} = 0 \quad (\text{si } n \neq 1)$$

Un calcul analogue avec $\mathbf{S}^\dagger$, complexe conjugué de $\mathbf{S}$, conduit à $\mathbf{S}^\dagger = 0$.

Dans la matrice représentative de l'opérateur $[\mathbf{R}]$, les sommes des n cosinus et des n sinus sont nulles :

$$[\mathbf{R}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n \end{pmatrix}$$

La translation $\mathbf{t}$ est un vecteur parallèle à l'axe de rotation et $\mathbf{T}$ est une translation de réseau égale à $m \cdot \mathbf{c}$ (m entier). La relation $[\mathbf{R}] \cdot \mathbf{t} = \mathbf{T}$ devient :

$$[\mathbf{R}] \cdot \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ mc \end{pmatrix} \Rightarrow n \cdot \mathbf{t} = m \cdot \mathbf{c}$$

Les valeurs possibles des vecteurs $\mathbf{t}$ sont telles que :

$$\boxed{\mathbf{t} = \frac{m}{n} \mathbf{c}}$$

On peut imposer $m < n$ car, par hypothèse, on ne distingue pas deux translations entières de réseau.

On peut maintenant effectuer le dénombrement des axes hélicoïdaux compatibles avec les propriétés de symétrie des réseaux. Suivant les conventions des tables internationales, on représente les axes principaux du groupe étudié perpendiculairement au plan de projection qui est par convention le plan (001). Pour les axes binaires, on doit envisager également la représentation d'axes parallèles au plan de projection. Les symboles graphiques utilisés pour représenter les axes de rotation sur les projections sont ceux des Tables internationales.

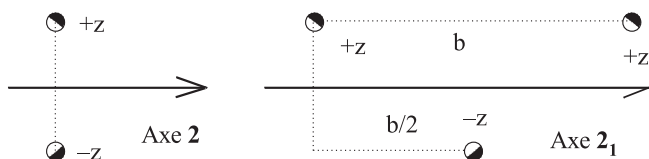
7.3.2 Axes binaires

$$n = 2 \Rightarrow m = 0, 1.$$

$m = 0 \Rightarrow$ Axe binaire « normal » Symbole **2**

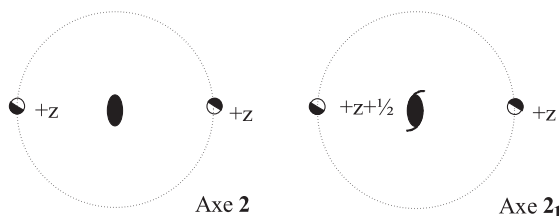
$m = 1 \Rightarrow$ Axe binaire « hélicoïdal » Symbole **2₁**

Représentation des axes parallèles à (001).



Les axes sont dans le plan (001) donc à la cote 0. L'axe 2_1 étant orienté suivant Oy, la translation t est donc $b/2$.

Représentation des axes perpendiculaires à (001).



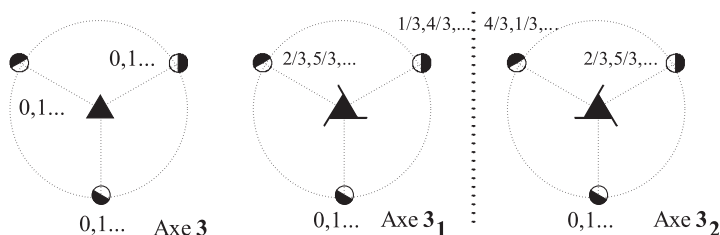
Les axes sont $\perp$ au plan (001). L'axe 2_1 étant orienté suivant Oz, la translation t est donc $c/2$.

7.3.3 Axes ternaires

$$n = 3 \Rightarrow m = 0, 1, 2.$$

$m = 0 \Rightarrow$ Axe ternaire « normal » Symbole **3**

$m = 1, 2 \Rightarrow$ Axes ternaires « hélicoïdaux » Symboles **3₁, 3₂**



Pour l'axe 3_1 les cotes successives des positions équivalentes sont : $0, 1/3, 2/3, 1, 4/3 \equiv 1/3 \dots$
(Deux positions qui ne diffèrent que par des translations entières de réseau sont indiscernables.)
Pour l'axe 3_2 ces cotes sont : $0, 2/3, 4/3 \equiv 1/3, 2 \equiv 1 \dots$

L'axe 3_2 est l'image d'un axe 3_1 dans un miroir parallèle à l'axe de rotation. Un axe 3_1 correspond à une rotation dans le sens direct et un axe 3_2 à une rotation dans le sens rétrograde. Les deux axes sont dits *énantiomorphes*.

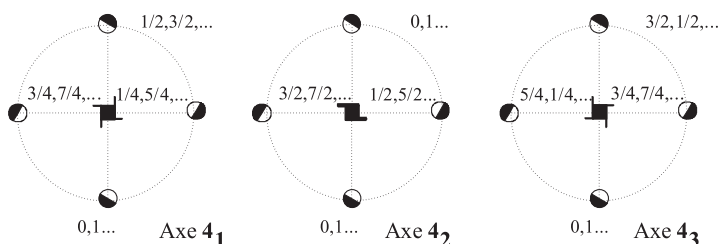
7.3.4 Axes quaternaires

$n = 4 \Rightarrow m = 0, 1, 2, 3.$

$m = 0 \Rightarrow$ Axe quaternaire « normal »

Symbole **4**

$m = 1, 2, 3 \Rightarrow$ Axes quaternaires « hélicoïdaux » Symboles **$4_1, 4_2, 4_3$**



L'axe 4_1 correspond à une rotation dans le sens direct et l'axe 4_3 à une rotation dans le sens rétrograde. Ces deux axes sont énantiomorphes.

7.3.5 Axes sénaires

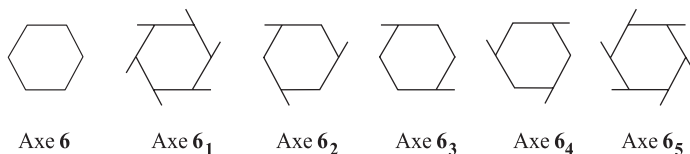
$n = 6 \Rightarrow m = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$

$m = 0 \Rightarrow$ Axe sénaire « normal »

Symbole **6**

$m = 1, 2, 3 \Rightarrow$ Axes sénaires « hélicoïdaux » Symboles **$6_1 \dots 6_5$**

Les symboles graphiques pour ces axes sont les suivants :



Les axes 6_1 et 6_5 d'une part et les axes 6_2 et 6_4 d'autre part sont énantiomorphes.

7.4 MIROIRS DE GLISSEMENT

7.4.1 Translations permises

Dans le cas des miroirs, une translation *parallèle au plan du miroir* induit l'apparition d'un miroir de glissement.

Soient $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$ les vecteurs de réseau qui définissent le plan de symétrie considéré. La condition d'existence de l'élément de symétrie translatatoire s'écrit :

$$[\mathbf{R}] \cdot \mathbf{t} = \mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Pour un miroir on a : $[\mathbf{R}] = \sigma + \mathbf{E}$. Supposons que le miroir soit un plan (001) ; la représentation matricielle de $[\mathbf{R}]$ est donc :

$$[\mathbf{R}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Or $\mathbf{t} = \alpha \cdot \mathbf{a}_1 + \beta \cdot \mathbf{a}_2$ (vecteur parallèle au plan (001))

$$[\mathbf{R}] \cdot \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha \cdot \mathbf{a}_1 \\ \beta \cdot \mathbf{a}_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\alpha \cdot \mathbf{a}_1 \\ 2\beta \cdot \mathbf{a}_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1 \cdot \mathbf{a}_1 \\ n_2 \cdot \mathbf{a}_2 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow 2\alpha = n_1, 2\beta = n_2$$

On peut imposer les conditions $0 \leq (n_1, n_2) < 1$ car on ne distingue pas des translations entières de réseau. Les translations possibles pour les miroirs de glissement parallèles à (001) seront donc :

$\mathbf{t} = \mathbf{0} \quad , \quad \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a}_1}{2} \quad , \quad \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a}_2}{2} \quad , \quad \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{2}$
--

Cette étude doit être effectuée pour toutes les orientations de miroir autorisées par la symétrie ponctuelle. Il faut également tenir compte des translations non entières de réseau permises dans certains modes de Bravais. En particulier pour les réseaux orthorhombiques F, tétragonaux I, cubiques F et I, il faut aussi considérer les translations dites de type « diamant » égales à :

$$\mathbf{t}_F^1 = \frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{b}), \quad \mathbf{t}_F^2 = \frac{1}{4}(\mathbf{c} + \mathbf{b}), \quad \mathbf{t}_F^3 = \frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{c}), \quad \mathbf{t}_I = \frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}).$$

Les divers types de miroirs possibles sont regroupés dans le tableau page suivante.

Les miroirs **a** et **b** sont représentés par des *tirets*, les **c** par des *pointillés*, les **n** par des *tirets-points* et les **d** par des *tirets-points avec une flèche*. La cote des miroirs parallèles à (001) ne figure sur les projections que si elle est différente de zéro.

Dans la dernière édition des Tables internationales, on trouve d'autres symboles spécifiques pour les miroirs obliques des groupes cubiques.

Conventions de représentation des miroirs avec glissement

Notation	Type	Représentation $\perp$ au plan de projection	Représentation $//$ au plan de projection
m	Miroir « normal »		
a, b	Miroir de glissement $//$		
c	Miroir de glissement $\perp$		
n	Glissement oblique		
d	Miroir diamant		

(1) On suppose que le plan du miroir est situé à la cote 0.

(2) La flèche indique la direction de la translation.

7.5 NOTATION DES GROUPES D'ESPACE

Les groupes d'espace seront identifiés au moyen des symboles internationaux (Hermann-Mauguin) dont la signification est beaucoup plus évidente que ceux de Schönflies qui consiste à ajouter un numéro d'ordre arbitraire au nom du groupe ponctuel dont dérive le groupe d'espace considéré (C_{2v}^{20} , D_{6h}^3 , $D_{2d}^5 \dots$).

• On fait précéder le nom du groupe ponctuel d'une lettre majuscule (les minuscules sont réservées aux 17 groupes plans) qui indique le type du réseau :

P, A, B, C, I, F, R.

• Dans le nom du groupe ponctuel, on remplace éventuellement les symboles 2, 3, 4, 6 et m par les symboles correspondant aux opérations de symétrie translationnelles qui existent dans le groupe d'espace considéré.

Symbole dans la classe cristalline	Symboles dans le groupe d'espace
2	2, 2_1
3	3, 3_1 , 3_2
4	4, 4_1 , 4_2 , 4_3
6	6, 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5
m	m, a, b, c, n, d

Réciproquement, on dérive le symbole de la classe cristalline du symbole du groupe d'espace, en supprimant les références aux parties translationnelles des éléments de symétrie. On supprime la lettre caractéristique du réseau, on remplace les axes hélicoïdaux par des axes de rotation et on remplace les miroirs de glissement (lettres a, b, c, n, d) par des miroirs ordinaires (m).

Exemples :

Groupe **Pnma** ou D_{2h}^{16}

La classe est la classe orthorhombique **mmm**, le réseau est primitif.

Le miroir (100) normal à Ox est de type n : $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$.

Le miroir (010) normal à Oy est un miroir ordinaire.

Le miroir (001) normal à Oz est de type a : $\mathbf{t} = \frac{1}{2}\mathbf{a}$.

Groupe **$I_{\frac{4}{a}}$ md** ou D_{4h}^{19}

La classe est la classe tétragonale **4/mmm**, le réseau est centré.

L'axe quadratique est de type 4_1 : $\mathbf{t} = \frac{1}{4}\mathbf{c}$.

Le miroir (001) est un miroir de glissement : $\mathbf{t} = \frac{1}{2}\mathbf{a}$.

Les miroirs (100) et (010) sont des miroirs ordinaires.

Les miroirs diagonaux (110) sont des miroirs d : $\mathbf{t} = \frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$.

7.6 CONSTRUCTION DES GROUPES D'ESPACE

Pour construire les groupes d'espace, on combine les opérations de symétrie des groupes ponctuels avec l'ensemble infini des translations de réseau.

L'étude peut être conduite en deux étapes :

- On envisage, pour chacune des 32 classes, l'effet des translations liées aux modes de réseau pour chacun des modes de réseau du système auquel appartient la classe. On obtient ainsi les 73 **groupes symmorphiques** qui sont donc générés uniquement à partir d'éléments de symétrie simples².

- On recommence ensuite l'étude en remplaçant systématiquement chaque élément de symétrie simple du groupe par tous les éléments de symétrie translatore dérivés, en tenant compte à nouveau des modes de réseau possibles.

Par exemple, pour obtenir tous les groupes dérivés de la classe mmm, on doit étudier les modes P, A, B, C, I, et F. Puis, pour chaque mode, on peut remplacer le premier miroir m par m, b, c ou n, le second par m, a, c ou n et le troisième par m, a, b ou n (on ne peut trouver un miroir de type a normal à Ox...). Si le réseau est F, il faut aussi envisager les miroirs d.

Les groupes ainsi obtenus ne sont pas tous distincts car la combinaison d'éléments de symétrie différents peut donner le même groupe d'espace.

À titre d'exemple, on va déterminer quels sont les groupes d'espace dérivés de la classe monoclinique « 2 », en déduisant les éléments de symétrie des groupes à partir des positions équivalentes d'un objet de la maille.

7.6.1 Groupes d'espace dérivés de la classe 2

Pour cette classe, on doit envisager *a priori* les groupes P2, P2₁, C2 et C2₁.

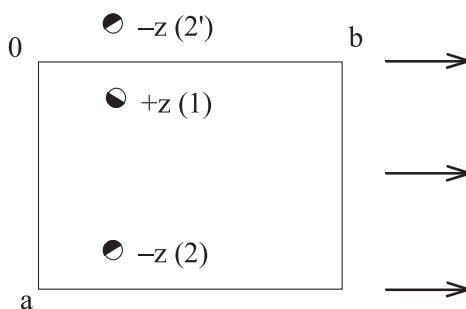
Les projections sont faites sur le plan (001) et la direction de l'axe binaire est [010]. La position de l'origine étant arbitraire dans un réseau, sera prise ici sur l'axe binaire.

Si la rangée [010] est un axe binaire, toutes les rangées parallèles sont aussi des axes binaires : il passe des axes binaires par $x = 1, z = 0$; $x = 0, z = 1$; $x = 1, z = 1$...

7.6.2 Groupe P2

On considère l'atome (1) situé à la cote $+z$ qui est en *position générale* (il n'est pas situé sur un élément de symétrie).

Son image (2') donnée par l'axe binaire est à la cote $-z$. L'atome (2) déduit de (2') par la translation de réseau **a** est équivalent à l'atome (1). On transforme (1) en (2) par un axe binaire passant par $x = \frac{1}{2}, z = 0$.



2. Ces groupes peuvent néanmoins contenir des éléments de symétrie translatore.

Il existe dans ce groupe d'espace 2 positions générales équivalentes :

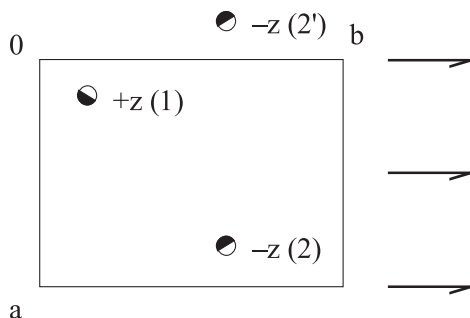
$$(x, y, z) \quad \text{et} \quad (-x, y, -z) \equiv (1 - x, y, -z) \equiv (1 - x, y, 1 - z)$$

Les atomes équivalents (x, y, z) et $(1 - x, y, 1 - z)$ sont tous les deux contenus dans la maille et ils se déduisent l'un de l'autre par un axe binaire passant par $x = 0, z = \frac{1}{2}$.

7.6.3 Groupe P2₁

On considère un atome (1) situé à la cote $+z$ et qui est en *position générale*.

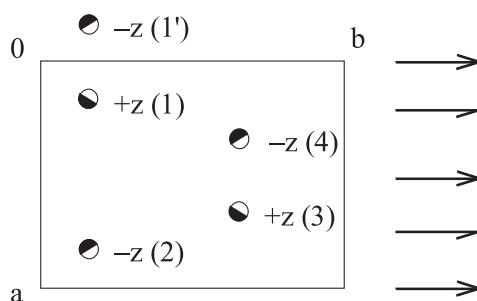
Son image (2') donnée par l'axe 2₁ est à la cote $-z$. L'atome (2) déduit de (2') par la translation de réseau **a** est équivalent à l'atome (1) : on transforme (1) en (2) par un axe 2₁ passant par $x = \frac{1}{2}, z = 0$. Les coordonnées des deux atomes équivalents sont : (x, y, z) et $(-x, y + \frac{1}{2}, -z)$



7.6.4 Groupe C2

Pour le groupe C2, il faut ajouter aux translations entières de réseau, la translation du mode C égale à $\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$. S'il existe un atome (1) placé en (x, y, z) , il existe également un atome équivalent (3) placé en $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z)$.

L'image (1') de (1) donnée par l'axe 2 est à la cote $-z$. L'atome (2) déduit de (1') par la translation de réseau **a** est équivalent à l'atome (1); de même on transforme (3) en (4) par une symétrie autour de l'axe 2 suivie d'une translation **a**. L'atome (4) se déduit également de l'atome (1) par un axe 2₁ passant par $x = \frac{1}{4}, z = 0$.



Les coordonnées des quatre atomes équivalents sont :

$$(x, y, z) ; (-x, y, -z) ; (x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z) ; (\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, -z)$$

L'étude du groupe C2₁ donne un résultat identique à celui du groupe C2. Les éléments de symétrie sont identiques (axes 2 et 2₁), seule l'origine du réseau est modifiée et C2₁ $\equiv$ C2.

Les groupes d'espace dérivés de la classe 2 sont donc : P2, P2₁ et C2.

Remarques

- Il n'est pas nécessaire de connaître la totalité des éléments de symétrie pour construire le groupe puisque la présence de certains d'entre eux (appelés *générateurs* du groupe) implique la présence des autres.

- Dans cet exemple, les seuls éléments de symétrie à rechercher sont des axes 2 ou 2₁ (on fait le produit de l'axe binaire du groupe ponctuel par des translations).
- Cette méthode « simpliste » de recherche des éléments de symétrie des groupes d'espace, basée sur l'étude des positions des atomes équivalents dans la maille, fonctionne correctement dans ce cas simple (1 seul élément de symétrie). Pour les groupes plus complexes, elle ne peut pas être utilisée car la disposition relative des divers éléments de symétrie dans la maille est *a priori* inconnue.

7.7 POSITION DES ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE DANS LA MAILLE

- Le produit d'une rotation propre d'angle 2φ par une translation $\mathbf{t}$ perpendiculaire est une rotation, de même angle, autour d'un axe situé sur la médiatrice du vecteur translation, à la distance $d = \frac{t}{2 \cdot \tan \varphi}$.
- À mi-distance de deux axes binaires, équivalents par une translation entière de réseau, existe également un axe binaire.
- À mi-distance de deux miroirs, équivalents par une translation entière de réseau, existe également un miroir.

7.7.1 Cas des groupes symmorphiques de maille primitive

On étudie comme exemple le groupe $\mathbf{P}\frac{4}{m}$.

La classe est la classe tétragonale $4/mmm$, le réseau est primitif.

Les éléments de symétrie sont :

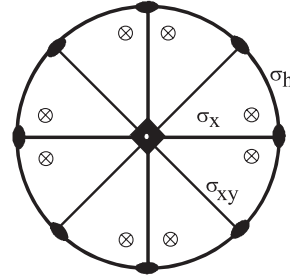
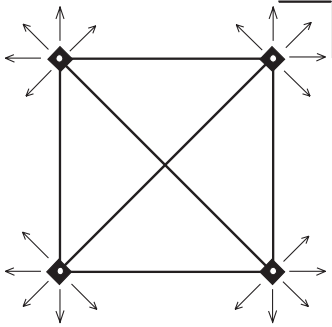
Axe 4 [001]	$\Rightarrow$	(E, 000), (C ₄ , 000), (C ₄ ² , 000), (C ₄ ³ , 000)
Axes 2 [100]	$\Rightarrow$	(C _{2x} , 000), (C _{2y} , 000)
Axes 2 [110]	$\Rightarrow$	(C _{2xy} , 000), (C _{2$\bar{x}y$} , 000)
Miroir (001)	$\Rightarrow$	(σ_h , 000)
Miroirs (100)	$\Rightarrow$	(σ_x , 000), (σ_y , 000)
Miroirs (110)	$\Rightarrow$	(σ_{xy} , 000), ($\sigma_{\bar{x}y}$, 000)
Axe $\bar{4}$ [001]	$\Rightarrow$	(S ₄ , 000), (I, 000), (S ₄ ³ , 000)

Pour la classe correspondante, il existe 16 directions générales équivalentes. Il doit exister 16 positions générales équivalentes (et 16 opérateurs de symétrie).

Il faut ajouter les translations de réseau (E, 100), (E, 010), (E, 001).

Pour construire le groupe, on procède en deux étapes :

- On place à l'origine tous les éléments de symétrie de la classe puis on place tous les éléments qui s'en déduisent par les translations entières de réseau.



Classe 4/mmm

- On ajoute les éléments qui proviennent du produit des opérations de symétrie par les translations.

Le produit du C_4 passant par l'origine par une translation $\mathbf{a}$ est un C_4 passant par le centre de la maille.

Le produit d'une inversion I par une translation $\mathbf{t}$ est une inversion située au milieu du vecteur $\mathbf{t}$.

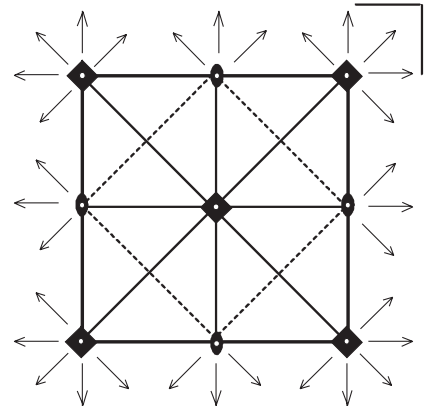
Le produit du $(C_4)^2 = C_2$ par la translation $\mathbf{a}$ est un C_2 passant par le milieu du vecteur $\mathbf{a}$.

Le placement des miroirs m est évident.

Le produit de $(\sigma_{xy}, 000)$ par une translation de vecteur $\mathbf{a}$ peut s'écrire :

$$(\sigma_{xy}, \mathbf{a}) = \left(\sigma_{xy}, \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2} + \frac{\mathbf{a} - \mathbf{b}}{2} \right) = (\sigma_{xy}, \mathbf{t}_\perp + \mathbf{t}_\parallel)$$

La composante normale de la translation s'élimine en plaçant le miroir en $x = 1/4$, $y = 1/4$; la composante parallèle ne peut pas être éliminée et donne un miroir n .



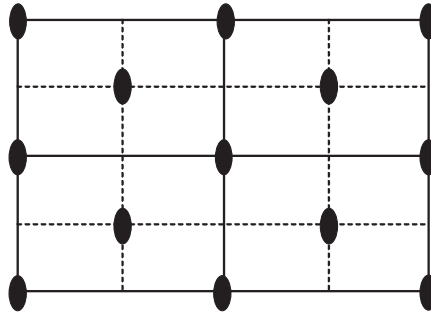
Remarque : Les éléments de symétrie forment un groupe. Donc le produit de deux éléments du groupe est un élément du groupe. Il n'est donc pas nécessaire, pour générer le groupe, d'utiliser la totalité de ses éléments, il suffit d'en sélectionner un nombre suffisant.

7.7.2 Cas des groupes symmorphiques de maille non primitive

On place à l'origine tous les éléments de symétrie de la classe, on positionne tous les éléments qui s'en déduisent par les translations entières de réseau. Ensuite on place à

l'extrémité des translations propres au mode de réseau tous les éléments de symétrie de la classe. Enfin, on effectue le produit de tous ces éléments par les translations liées au mode de réseau puis par les translations entières.

Exemple : Le groupe **Cmm2** (Classe mm2).

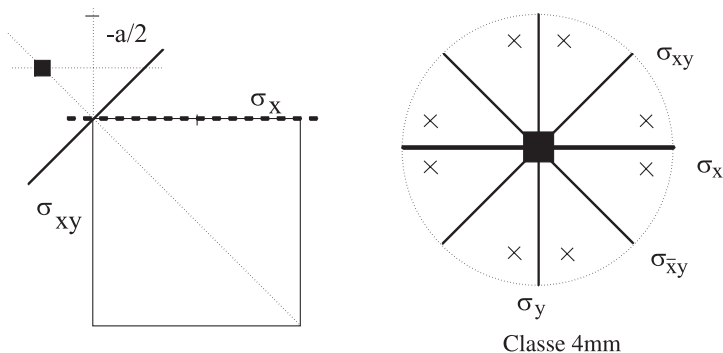


Aux translations entières il faut ajouter la translation $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ dont le produit avec les miroirs m engendre des miroirs de type a en $y = \frac{1}{4}$ et de type b en $x = \frac{1}{4}$.

7.7.3 Cas des groupes non symmorphiques

Il faut alors commencer par déterminer la *position relative des éléments de symétrie* qui sont choisis pour générer le groupe, puisque du fait de la présence de parties translatrices ils ne sont plus nécessairement concourants.

a) Groupe **P4bm** (Classe 4mm)



On positionne sur l'origine les miroirs m et b et on effectue leur produit :

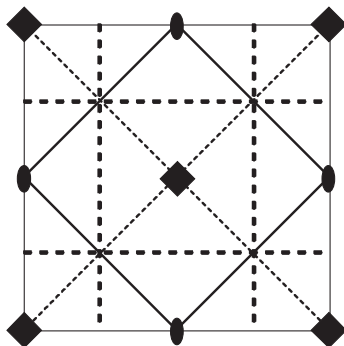
$$(\sigma_{xy}, \mathbf{0}) \cdot (\sigma_x, \mathbf{b}/2) = (\sigma_{xy} \cdot \sigma_x, \sigma_{xy} \cdot (\mathbf{b}/2)) = (C_4, -\mathbf{a}/2)$$

Le produit d'un axe C_4 par une translation normale à l'axe est un axe C_4 qui passe ici par $x = -\frac{1}{4}$, $y = -\frac{1}{4}$.

Si on prend la nouvelle origine sur l'axe 4, les éléments de symétrie deviennent :

$$(C_4, \mathbf{0}), \quad (\sigma_x, (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2), \quad (\sigma_{xy}, (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2)$$

En effectuant le produit de l'axe 4 par les miroirs, on déduit la position des autres miroirs m , b , a et n . Le produit des miroirs m donne les axes binaires.



b) Groupe Ama2 (Classe mm2)

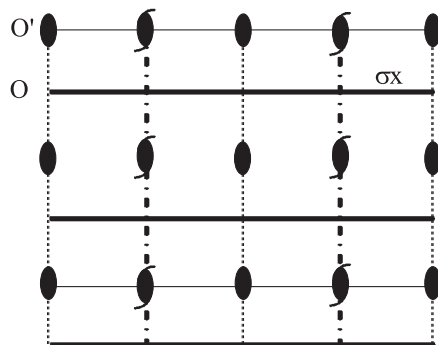
Il faut tenir compte de la translation $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$. L'origine est prise en O intersection du miroir m et du miroir a .

Le produit du miroir $m(\sigma_x, \mathbf{0})$ par le miroir $a(\sigma_y, \mathbf{a}/2)$ donne l'axe binaire $(C_2, \mathbf{a}/2)$.

Le produit du miroir $a(\sigma_y, \mathbf{a}/2)$ par la translation $\frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ donne un miroir $(\sigma_y, (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2)$ donc un miroir n situé en $y = \frac{1}{4}$.

Le produit de l'axe 2 $(C_2, \mathbf{0})$ par la translation $\frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ donne un axe 2_1 situé en $x = \frac{1}{4}$; $y = \frac{1}{4}$.

On peut ensuite prendre l'origine en O' sur l'axe binaire.



7.8 POSITIONS GÉNÉRALES ET PARTICULIÈRES

Quand la nature et la position des tous les éléments de symétrie du groupe d'espace sont connus, il est possible de déterminer les m positions équivalentes des objets placés dans la maille (*orbite générale* du groupe).

Si n est le nombre de directions générales équivalentes de la classe dont est issu le groupe, le nombre m de positions générales équivalentes est n si le mode de réseau est P ou R, $2n$ si le mode est A, B, C ou I et $4n$ si le mode est F.

Exemples :

Groupe Fm3m $48 \times 4 = 192$ positions générales équivalentes.

Groupe Ama2 $4 \times 2 = 8$ positions générales équivalentes.

Groupe P4/mmm $16 \times 1 = 16$ positions générales équivalentes.

Si un objet est situé sur un (des) élément(s) de symétrie *non translatrice(s)* il n'est pas répété par cet (ces) élément(s) de symétrie : l'objet est alors en *position particulière*. L'ensemble des positions équivalentes constitue une *orbite particulière* dont la multiplicité m' est un sous-multiple de celle de l'orbite générale. La symétrie des objets placés dans ces points particuliers doit correspondre à celle des sites.

Exemples :

Groupe Ama2. ($m = 8$)

Atome sur le binaire en $(0, 0, z)$: 4 positions équivalentes :

$$(0, 0, z) ; \quad (\frac{1}{2}, 0, z) ; \quad (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z) ; \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z)$$

Atome dans le miroir m en $(\frac{1}{4}, y, z)$: 4 positions équivalentes :

$$(\frac{1}{4}, y, z) ; \quad (-\frac{1}{4}, -y, z) ; \quad (\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - y, z) ; \quad (\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + y, z)$$

Si l'objet est placé sur un axe hélicoïdal ou dans un miroir de glissement, la partie translatrice de l'élément de symétrie fait que sa position reste une position générale.

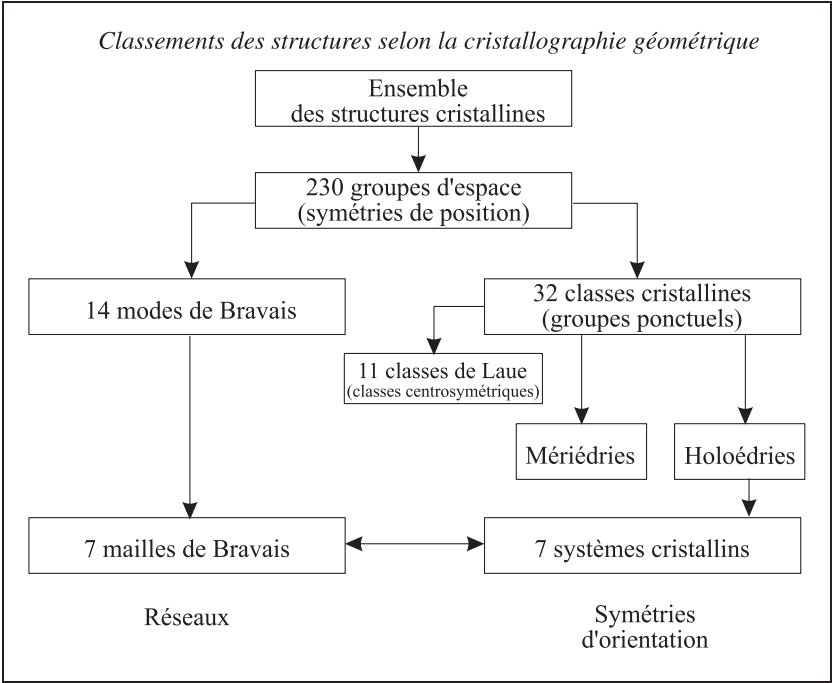
7.9 CONCLUSIONS

Cette étude rapide de quelques exemples simples montre le principe de la construction des groupes d'espace qui se répartissent de la manière suivante dans les différents systèmes :

Système triclinique	2	Système tétragonal	68
Système monoclinique	13	Système hexagonal	27
Système orthorhombique	59	Système cubique	36
Système trigonal	25		

(La liste des noms standards des 230 groupes figure dans l'annexe C.)

Pour certains groupes (en particulier pour les groupes cubiques) le travail de construction peut être long et délicat. L'utilisation des « Tables internationales de cristallographie » permet de disposer rapidement de la totalité des informations relatives à chacun des 230 groupes d'espace.



Chapitre 8

Utilisation des tables internationales

Les informations qui suivent sont destinées à faciliter l'utilisation des « Tables internationales de cristallographie » par un lecteur non familier de celles-ci. Ce lecteur trouvera de nombreuses informations complémentaires dans les articles explicatifs qui figurent dans l'introduction du volume A de ces tables.

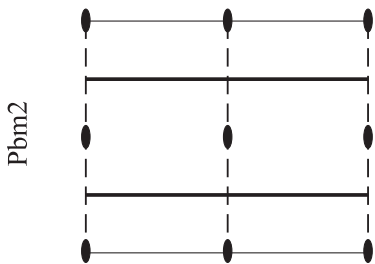
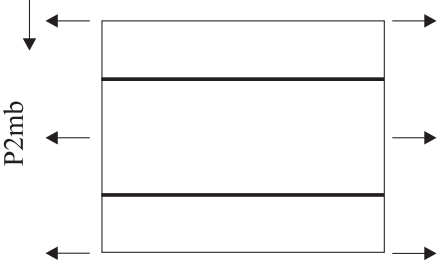
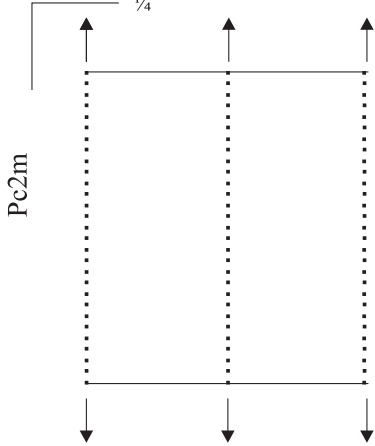
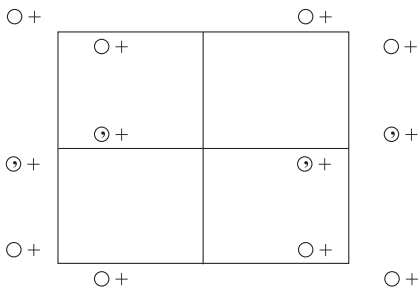
Il est fait ici référence au volume A de la troisième édition des « Tables internationales de cristallographie » publiées en 1983 et révisées en 1989 par « L'Union Internationale de Cristallographie »¹.

Il est conseillé d'utiliser cette troisième édition de préférence à la deuxième (édition de 1952) car de nombreuses améliorations ont été apportées :

- Pour les groupes monocliniques les projections qui correspondent aux deux conventions admises (axe binaire orienté suivant **b** ou suivant **c**) sont représentées. Pour ces deux choix, trois projections orthogonales avec soit [100], [010] ou [001] normal au plan de projection, sont tracées.
- Pour les groupes orthorhombiques on effectue habituellement le choix des axes de la maille afin d'obtenir comme nom du groupe le nom standard. Ce nom standard qui est sensé indiquer le mieux possible la symétrie du cristal n'est pas toujours le plus approprié. Les projections sont données pour les 6 choix de repères directs envisageables avec les noms correspondants.
- Les projections des groupes cubiques sont maintenant tracées et de nouveaux symboles spécifiques aux groupes cubiques ont été introduits.
- Les opérations de symétrie du groupe sont listées et le choix optimal des générateurs à utiliser est précisé.

1. International Tables for Crystallography edited by Theo Hahn
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland (1989).

En regard de la reproduction de chacune des deux pages des « Tables internationales » consacrées au groupe Pma2, pris ici comme exemple, figurent les explications relatives aux divers éléments des tables.

① Pma2	C_{2v}^4	mm2	Orthorhombic
② N°. 28	Pma2	Patterson symmetry	Pmmm
③	Pma2	③	Pm2a
			
③	P2cm	④	
			
⑤ Origin on 1a2			
⑥ Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 1$			
⑦ Symmetry operations			
(1) 1	(2) 2 0, 0, z	(3) a x, 0, z	(4) m $\frac{1}{4}$, y, z
D'après les Tables internationales de cristallographie Reproduction autorisée par « Kluwer Academic Publishers »			

- ① L'en-tête comporte :
 Le nom standard du groupe en notation Hermann-Mauguin abrégée (Pma2).
 Le symbole de Schönflies du groupe C_{2v}^4 .
 La classe ou groupe ponctuel (mm2).
 Le système cristallin (orthorhombique).
- ② Indication du numéro du groupe (choix initial arbitraire).
 Symbole du groupe en notation Hermann-Mauguin complète :
 par exemple le groupe $P2_1/c$ se note $P 1 \frac{2_1}{c} 1$
 Groupe de symétrie de la fonction de Patterson.
 (toujours centro-symétrique et symmorphique).
- ③ Représentation du ou des diagrammes des éléments de symétrie du groupe ; le nombre de diagrammes est fonction du système cristallin.
 Si, sur le diagramme c'est la *projection* de l'axe qui figure alors le nom de l'axe est indicé avec un « p » (a_p est la projection de **a** sur le plan de projection).
- ④ Illustration d'un ensemble de positions générales équivalentes.
 La position d'un atome est repérée par le symbole $\bigcirc$ auquel est adjoint la cote. Dans l'expression de la cote, la lettre z est systématiquement omise. Ainsi + et – correspondent à +z et –z ; de même $\frac{1}{2}+$ désigne $\frac{1}{2} + z$.
 - Objet initial.
 - ⊙ Objet déduit de l'atome initial par une inversion, une roto-inversion ou un mirage. (énantiomorphe de l'objet initial).
 - ⊕ Notation de deux positions superposées en cas d'existence d'un miroir parallèle au plan de projection.
- ⑤ Position de l'origine.
 La position de l'origine est précisée par sa symétrie (éléments de symétrie sécants au point considéré). Dans l'exemple, l'origine est choisie à l'intersection du binaire et du miroir a.
- ⑤ Définition du volume minimal dont la répétition par les éléments de symétrie du groupe permet de générer entièrement le cristal.
- ⑦ Énumération des éléments de symétrie du groupe.
 Chaque élément est repéré par un numéro d'ordre : (1), (2)...
 La nature de l'élément de symétrie est précisée : 1, 2, a...
 Enfin figure la position de l'élément dans la maille 0, 0, z...

① CONTINUED

N° 28

Pma2

② **Generators selected** (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3)

③ **Positions**

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 d 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, \bar{y}, z$ (3) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$ (4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z$

General :

 $h01 : h = 2n$ $h00 : h = 2n$

Special : as above plus

2 c m.. $\frac{1}{4}, y, z$ $\frac{3}{4}, \bar{y}, z$

2 b ..2 $0, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$

2 a ..2 $0, 0, z$ $\frac{1}{2}, 0, z$

no extra condition

 $hkl : h = 2n$ $hkl : h = 2n$ ④ **Symmetry of special projections**

Along [001] p2mg

 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$

Origin at 0, 0, z

Along [100] p1m1

 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$

Origin at x, 0, 0

Along [010] p11m

 $\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$

Origin at 0, y, 0

⑤ **Maximal non-isomorphic subgroup**

I [2]P112(P2) 1;2

○ [2]P1a1(Pc) 1;3

[2]Pm11(Pm) 1;4

IIa none

IIb [2]Pba2 ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) [2]Pnm2₁ ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$); [2]Pca2 ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$)(Pcn2);

□ [2]Ama2 ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$); [2]Aba2 ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$)

⑥ **Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

IIc [2]Pma2 ($\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$); [2]Pma2 ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$); [2]Pma2 ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$)

⑦ **Minimal non-isomorphic supergroups**

I [2]Pccm; [2]Pmma; [2]Pmna; [2]Pbcm

II [2]Ama2; [2]Bma2 (Abma2); [2]Cmm2; [2]Ima2; [2]Pmm2 ($2\mathbf{a}' = \mathbf{a}$)

D'après les Tables internationales de cristallographie
Reproduction autorisée par « Kluwer Academic Publishers »

- ② Un ensemble minimal de générateurs est précisé. Les opérations de symétrie sont notées par leur numéro d'ordre dans la liste des opérations du groupe et les translations sont indiquées par les composantes du vecteur.
- ③ Liste des positions générales et particulières.
 Pour chaque ensemble de positions sont indiqués :
 La multiplicité (classement par multiplicités décroissantes).
 Le symbole de Wyckoff du site. (voir remarque 1)
 La symétrie locale du site.
 Les coordonnées des positions équivalentes précédées du numéro de l'opération de symétrie qui génère la position. (voir remarque 2)
 Les conditions d'existence des taches de diffraction. (voir remarque 3)
- ④ Pour chaque groupe trois projections orthographiques réalisées suivant des axes de symétrie sont étudiées. Pour chaque projection figurent la direction de projection, le nom du groupe plan de la projection, ses axes et son origine.
- ⑤ ⑥ Sous-groupes d'ordre maximal.
I : Les translations sont les mêmes que celles du groupe initial.
II : La classe cristalline est identique à celle du groupe initial.
a : Même maille (groupes centrés), **b, c** : Maille plus grande.
c (⑥) : Sous-groupes ayant même symbole standard que le groupe initial.
 ○ [2] : Ordre du sous-groupe ; **P1a1** : Symbole complet du sous-groupe ;
 □ (**b'** = **2b**) : Base du réseau ; (Pour les **IIa, b** et **c**)
 ○ (**Pc**) : Symbole conventionnel du sous-groupe ;
 ○ **1 ; 3** : liste des opérations de symétrie.
- ⑦ Super-groupes d'ordre minimal.
 Tables inverses des tables de sous-groupes. Les notations sont identiques à celles utilisées pour les sous-groupes.

REMARQUES COMPLÉMENTAIRES

1 – À la suite des travaux de Schönflies et Fédorov, Wyckoff a déterminé pour les 230 groupes les coordonnées des points équivalents pour les positions générales et particulières. Son classement a été repris dans les premières « Tables Internationales » et conservé dans les éditions ultérieures. Cette notation est toujours utilisée par les cristallogues et par les physiciens du solide car elle permet de caractériser simplement les sites dans un cristal.

2 – Les coordonnées des positions équivalentes sont des *coordonnées réduites*. Afin de mieux mettre en évidence la nature des éléments du groupe, les coordonnées sont fournies pour des points qui n'appartiennent pas tous à la maille initiale. L'addition

de translations entières de réseau permet d'obtenir les coordonnées des points équivalents dans la maille.

3 – Les conditions générales d'existence des taches de diffraction d'indices h, k, l dépendent des translations et des éléments translatatoires du groupe.

La notation « $h0l : h = 2n$ » signifie que les réflexions d'indices $h0l$ ne sont permises que si h est pair. Si les atomes sont en position particulière, il peut y avoir induction de nouvelles extinctions systématiques (liées à la symétrie du réseau et non au contenu du motif). Ces conditions supplémentaires sont listées en regard de chacune des positions particulières (Special : as above plus)

Extinctions liées au réseau :

Type de maille	Conditions de réflexion
Primitive P	Aucune
Face centrée C	$h + k = 2n$
Face centrée A	$k + l = 2n$
Face centrée B	$h + l = 2n$
Maille centrée I	$h + k + l = 2n$
Faces centrées F	h, k, l tous pairs ou tous impairs

Exemples d'extinctions liées aux éléments de symétrie translatatoire :

Type d'élément	Conditions de réflexion
Axe 2_1 selon $[001]$	$00l : l = 2n$
Axe 4_1 selon $[001]$	$00l : l = 4n$
Axe 2_1 selon $[100]$	$h00 : h = 2n$
Miroir a (001)	$hk0 : h = 2n$
Miroir a (010)	$h0l : h = 2n$
Miroir n (001)	$hk0 : h + k = 2n$

La justification des extinctions induites par les éléments de symétrie translatatoire sera donné dans le chapitre 10.

On trouve dans les volumes B et C des tables numériques (longueurs d'onde, facteurs de diffusion atomique, coefficients d'absorption...) et de nombreuses informations sur les méthodes expérimentales de diffraction des rayons X.

PARTIE 2

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Chapitre 9

Les rayons X

9.1 PRODUCTION DES RAYONS X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain); en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV. L'énergie (en électron-volt) d'un photon X de longueur d'onde λ (en Å) vaut :

$$E = \frac{12\,400}{\lambda}$$

$$(E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \text{et} \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ joules})$$

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

9.1.1 Principe de production

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques, l'**anticathode**. Le rendement est faible comme l'indique la formule empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{énergie des photons}}{\text{énergie des électrons}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

dans laquelle Z est le numéro atomique de la cible et V le potentiel accélérateur des électrons (en V). Pour une anticathode de tungstène alimentée sous 100 kV le rendement est de l'ordre de 0,8 %.

9.1.2 Les anticathodes

Par extension, les tubes générateurs de rayons X sont appelés anticathodes.

Le corps de l'anticathode est en acier. Il est percé de 4 fenêtres fermées par une mince feuille de béryllium (*figure 9.1*). La pastille du métal constituant la cible est brasée sur un bloc de cuivre refroidi par un circuit d'eau. Le corps est prolongé par un culot en verre au fond duquel sont fixés les contacts électriques. Un vide poussé est réalisé dans l'enceinte. Un filament en tungstène, chauffé par un courant variable (afin de pouvoir régler sa température donc son pouvoir émissif et par suite le courant dans le tube), est porté à un potentiel négatif par rapport à celui de l'anticathode (anode du tube).

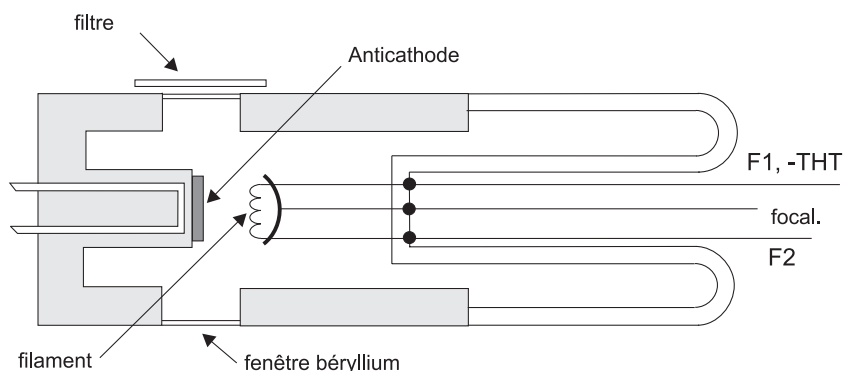


Figure 9.1

Celle-ci est placée pour des raisons de sécurité au potentiel de la terre. Une coupelle de focalisation concentre le faisceau d'électrons sur une petite zone rectangulaire de la cible. Avec des collimateurs on délimite, après sortie du tube, des faisceaux de rayons X de géométrie bien définie.

La source est « observée » sous une incidence voisine de 6° . On obtient ainsi soit des foyers « ponctuels » soit des foyers « linéaires » (*figure 9.2*).

La puissance électrique dissipée dans une anticathode conventionnelle est de l'ordre de 1,5 à 2 kW. Presque toute l'énergie est convertie en chaleur ce qui impose un refroidissement énergétique de l'anticathode. Pour améliorer le refroidissement, on peut faire tourner l'anode. La puissance dissipable dans les systèmes à *anode tournante* est de l'ordre de 20 kW. Le coût élevé de ces dispositifs (groupe de pompage, joints tournants, alimentation de puissance) limite leur utilisation aux manipulations qui nécessitent des flux élevés.

Après la fenêtre de béryllium (perméable aux rayons X, étanche au vide), on peut interposer des filtres dans le faisceau.

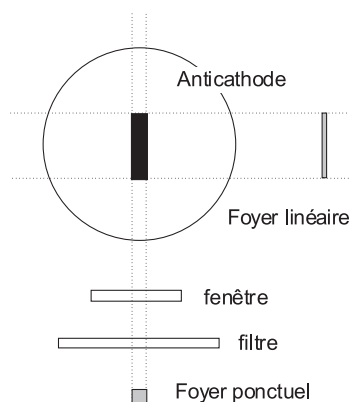


Figure 9.2

9.1.3 Les générateurs

Bien que le tube soit auto-redresseur, il est alimenté pour des raisons de stabilité par une tension continue ajustable entre 30 et 100 kV. Le courant qui traverse le tube peut être régulé entre quelques mA et 60 mA.

Le débit du tube étant fonction du courant qui le traverse, les générateurs modernes sont asservis en courant et en tension. Les tensions très élevées mises en jeu dans les générateurs imposent l'utilisation de transformateurs et de câbles à fort isolement. Les alimentations modernes à découpage permettent de réaliser des générateurs compacts et fiables.

Dans quelques centres spécialisés (Orsay (Lure), Grenoble (ESRF), Hambourg, Daresbury, Brookhaven, Stanford...), on utilise un rayonnement synchrotron pour la production de faisceaux de rayons X très intenses. La radiation synchrotron est générée par le mouvement d'électrons, dont la vitesse est voisine de celle de la lumière, dans un anneau de stockage. Le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire avec un spectre continu. La brillance du faisceau est de 10^4 à 10^5 fois celle d'un générateur conventionnel.

9.2 SPECTRE D'UNE ANTICATHODE

La figure 9.3 représente le spectre émis par une anticathode de tungstène soumise à une différence de potentiel anode-cathode de l'ordre de 100 kV.

Ce spectre d'émission est constitué par un *fond continu* auquel se superpose un *spectre de raies*. (K_α , K_β , L_α ...)

Les raies se regroupent en *séries* (K, L, M...) et une étude fine montre que ces raies ont une structure assez complexe.

L'intensité des raies est très supérieure à celle du fond continu (facteur > 100 pour la raie K_α d'une anticathode de cuivre). Le fond continu est caractérisé par une discontinuité brutale du côté des faibles longueurs d'onde.

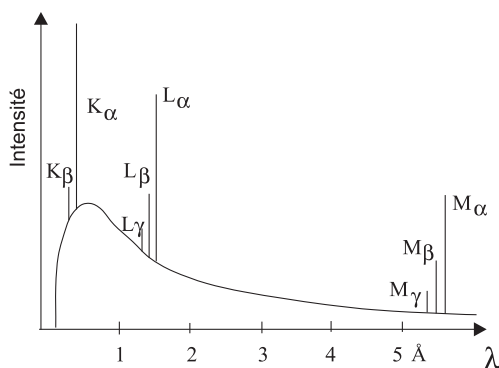


Figure 9.3

9.2.1 Spectre continu

Ce spectre correspond au *rayonnement de freinage* (en allemand *bremsstrahlung*). Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible. La longueur d'onde de la discontinuité, qui intervient pour les faibles

longueurs d'onde, correspond au transfert de la totalité de l'énergie de l'électron incident au photon X émis :

$$W = e \cdot V = h\nu_{\max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} \Rightarrow \lambda_{\min}(\text{\AA}) = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{12\,394}{V_{\text{(volt)}}}$$

Comme le rendement est fonction du numéro atomique de l'anticathode, pour obtenir un rayonnement « blanc », il faut utiliser une cible de grand numéro atomique sous une tension élevée.

9.2.2 Spectre de raies

Le spectre de raie est *caractéristique du métal qui constitue la cible*. Il résulte de transitions électroniques entre des niveaux des atomes de la cible. Les photons du spectre continu ont des énergies suffisantes pour provoquer l'ionisation de couches électroniques profondes de l'atome. L'atome quitte cet état excité par des transitions radiatives internes mais un atome ionisé dans la couche K n'émet pas nécessairement un photon K : l'énergie libérée par le saut sur la couche K d'un électron d'une couche externe peut aussi servir à l'éjection d'un électron (émission Auger). Les règles de la physique atomique permettent d'interpréter complètement les spectres de raies des rayons X. La *figure 9.4* donne le schéma des niveaux d'énergie et les nombres quantiques qui leurs sont associés.

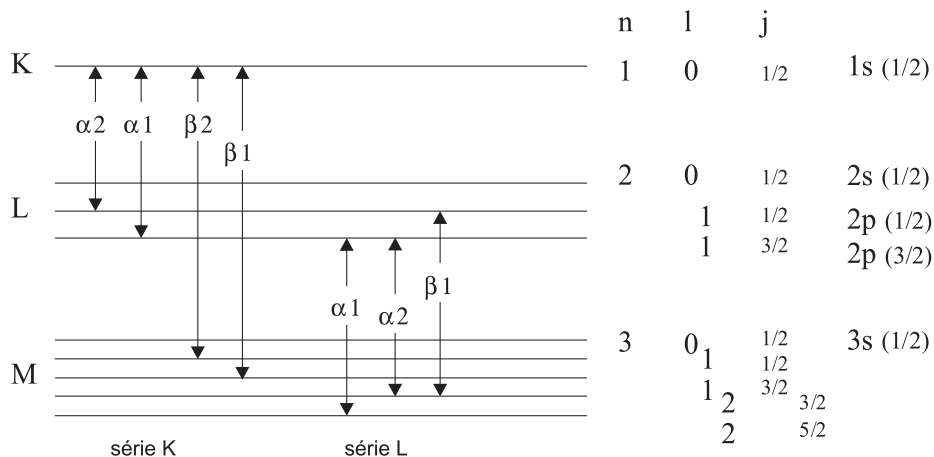


Figure 9.4

- Le nombre quantique principal **n** désigne les couches K, L, M,...
- Le nombre quantique du moment angulaire orbital **ℓ** désigne les orbitales notées s, p, d... ($0 \leq \ell \leq n-1$).
- Le nombre quantique magnétique **m** prend les valeurs $-\ell \leq m \leq \ell$.
- Le spin **s** de l'électron prend les valeurs $\pm 1/2$.
- Le nombre quantique **j** du moment angulaire total prend les valeurs $j = \ell + s$.

Si la couche K est ionisée, l'atome est dans un état caractérisé par une énergie E_K . La lacune électronique créée va être comblée par un électron venant d'une couche plus externe de l'atome.

Une série est caractérisée par le nom du niveau d'arrivée (niveau ionisé) :

une transition $L \rightarrow K$ est notée K_α , une transition $M \rightarrow K$ est notée $K_\beta \dots$

Les énergies entre les orbitales d'un même niveau sont très voisines, ce qui conduit à la formation de multiplets de longueurs d'onde voisines :

$K_{\alpha 1} \Rightarrow K - L_3, K_{\alpha 2} \Rightarrow K - L_2; K_{\beta 1} \Rightarrow K - M_3; K_{\beta 2}^I \Rightarrow K - N_3; K_{\beta 2}^{II} \Rightarrow K - N_2 \dots$

On montre en physique atomique que les transitions permises (celles qui ont une probabilité non nulle), satisfont aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta n \geq 1, \quad \Delta \ell = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

La limite d'une série correspond au saut d'un électron non lié sur le niveau ionisé ; la longueur d'onde limite d'une série est donc égale à : $\lambda_K = h \cdot c / E_K$.

Pour qu'une série S ($S = K, L, M, \dots$) soit émise, il faut que l'énergie des électrons incidents soit supérieure à E_S , c'est-à-dire que la différence de potentiel accélératrice soit supérieure au seuil V_S d'ionisation du niveau S.

L'intensité d'une raie est proportionnelle à la probabilité de transition de l'électron entre le niveau initial et le niveau final. Pour les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ le niveau d'arrivée est le même, les niveaux de départ ont sensiblement la même énergie mais la population du niveau $2p^{5/2}$ (4 électrons) est double de celle du niveau $2p^{3/2}$. L'intensité de la raie $K_{\alpha 1}$ est sensiblement le double de celle de la raie $K_{\alpha 2}$ si le numéro atomique z est compris entre 20 et 50. Pour la même gamme de valeurs de z , on a aussi : $I_{K\beta} \approx 0,2 \cdot I_{K\alpha 1}$.

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le tableau 9.1. (La valeur retenue en métrologie pour la radiation $\lambda_{K\alpha 1 Cu}$ est 1,540597415 Å.)

Tableau 9.1 Longueurs d'onde

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)			Seuil V_K (volt)
Nature	Z	$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	K_β	Limite K	
Chrome	24	2,2935 – 2,2896	2,0848	2,070	5950
Fer	26	1,9399 – 1,9360	1,7565	1,743	7100
Cobalt	27	1,7928 – 1,7889	1,6208	1,608	7700
Nickel	28	1,6616 – 1,6578	1,5001	1,488	8300
Cuivre	29	1,5443 – 1,5406	1,3922	1,380	9000
Molybdène	42	0,7135 – 0,7093	0,6323	0,6198	20000
Tungstène	74	0,2138 – 0,2090	0,1844	0,1783	69500

Remarque : En première approximation les raies d'émission des rayons X ne sont pas affectées par les liaisons chimiques car l'excitation est localisée au niveau des couches profondes des atomes. Les fréquences ne dépendent que du numéro atomique Z de l'atome et suivent la loi empirique de Moseley :

$$\sqrt{\nu} = A \cdot (Z - B) \quad (A \text{ et } B : \text{constantes caractéristiques de la série.})$$

Le choix de la longueur d'onde de travail se fait en fonction des paramètres de maille du composé étudié mais aussi en fonction de la nature des éléments chimiques qui le constituent. Il est par exemple déconseillé d'utiliser une anticathode de cuivre avec un composé contenant du fer car l'énergie des photons $K_{\alpha\text{Cu}}$ est suffisante pour ioniser le niveau K du fer ; celui-ci va émettre ses propres radiations caractéristiques et augmenter le fond continu du spectre.

9.3 ABSORPTION DES RAYONS X

L'absorption totale résulte de deux phénomènes : la diffusion et l'effet photo-électrique. La première cause d'absorption produit des effets à peu près négligeables vis-à-vis de la seconde. Elle résulte de la diffusion cohérente (diffusion Thomson) et de la diffusion incohérente (diffusion Compton).

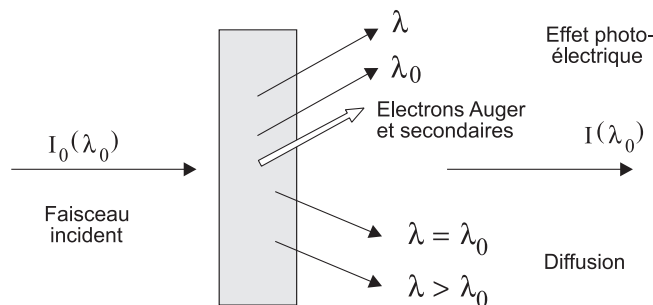


Figure 9.5

9.3.1 Coefficient d'absorption

Soit un faisceau monochromatique de section unité qui traverse un écran homogène. Il perd une énergie dI proportionnelle à la masse de l'écran par unité de surface (dp) et à l'intensité incidente (I) :

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dp$$

μ est le *coefficient d'absorption massique* de l'écran. Par intégration on tire :

$$\boxed{\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \cdot p} = e^{-\mu \cdot \rho \cdot x}}$$

(x est l'épaisseur de l'écran, ρ est sa masse volumique.)

9.3.2 Variation du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption massique est fonction du numéro atomique de l'élément et de la longueur d'onde.

a) Variation avec la longueur d'onde

La courbe de variation de μ avec la longueur d'onde présente des discontinuités qui s'interprètent par l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'absorption du photon par l'atome avec expulsion d'un électron. Il y a émission d'un rayonnement secondaire dit de « fluorescence » et éventuellement d'électrons Auger et secondaires.

Pour qu'une couche soit ionisée, il faut que l'énergie $h \cdot \nu$ du photon primaire soit supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Une couche donnée, par exemple la couche K, ne sera ionisée que par des radiations de fréquence ν supérieure à ν_K telle que $h \cdot \nu_K = W_K = h \cdot c / \lambda_K$. La longueur d'onde doit être inférieure à :

$$\lambda_K (\text{\AA}) = \frac{h \cdot c}{W_K} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V_K} = \frac{12\,394}{V_K (\text{volt})}$$

Dès que λ est inférieur à λ_K , la couche K est ionisée et l'absorption par cette couche est maximum, elle décroît ensuite avec λ . Le même phénomène se produit avec les couches L mais l'amplitude relative des discontinuités est plus faible.

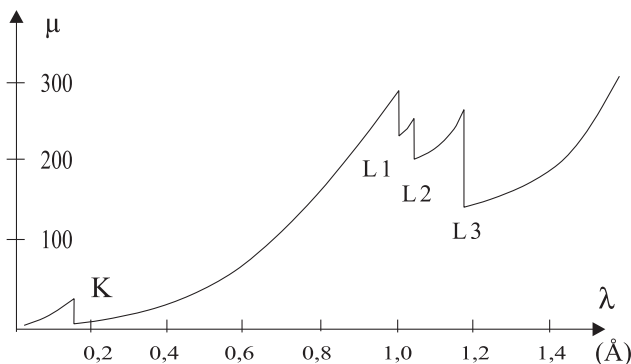


Figure 9.6 Variation du coefficient μ pour un écran de tungstène.

Dans les domaines séparant les zones de discontinuité, le coefficient d'absorption d'un corps simple varie sensiblement comme $C \cdot Z^3 \cdot \lambda^3$ (Loi de Bragg-Pierce).

b) Variation avec la nature de l'élément

L'absorption croît avec le numéro atomique de l'élément. Les éléments légers sont peu absorbants alors que les éléments lourds le sont beaucoup. L'accroissement de μ avec Z n'est pas continu et présente des discontinuités qui ont la même origine que les précédentes.

Si l'on considère, par exemple, la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), les éléments de numéro atomique inférieur ou égal à 27 (cobalt) ont une longueur d'onde critique λ_K supérieure à λ ($\lambda_K \text{Co} = 1,608 \text{ \AA}$). C'est l'inverse pour les éléments suivants (nickel : $\lambda_K \text{Ni} = 1,489 \text{ \AA}$) et l'ionisation de la couche K devient alors impossible. Pour la radiation $K_\alpha \text{Cu}$, il y a une brusque diminution du coefficient μ entre le cobalt et le nickel.

9.3.3 Applications

a) Fenêtres et écrans

Les problèmes d'absorption conditionnent le choix des matériaux utilisés dans les études radiocristallographiques. Les fenêtres des tubes et des détecteurs sont constituées par des matériaux peu absorbants donc ayant des petits numéros atomiques. Comme la tenue au vide des matériaux organiques est insuffisante, le béryllium, malgré sa mise en œuvre difficile, reste le matériau principal pour cet usage. Les verres classiques absorbent beaucoup aussi utilise-t-on des verres spéciaux (verre de Lindemann) comme récipients pour les échantillons. À l'opposé le plomb est le matériau privilégié pour la réalisation des écrans soit sous forme de feuilles de métal soit sous forme de verres au plomb.

b) Filtres

Un écran, dont la discontinuité est λ_K , absorbe fortement les radiations de longueurs d'onde plus courtes que λ_K .

Le doublet K_α est accompagné par la raie K_β dont l'intensité relative est assez importante.

Les phénomènes de diffraction dus à la radiation K_β se superposent à ceux dus à la radiation K_α et compliquent l'interprétation des diagrammes. Comme la raie K_β a une longueur d'onde plus faible que la raie K_α , on peut trouver un filtre qui absorbe beaucoup la raie K_β et peu la raie K_α (figure 9.7).

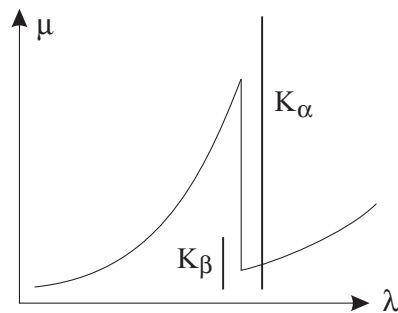


Figure 9.7

Pour constituer le filtre, il faut prendre un élément dont la discontinuité K s'intercale entre les deux raies. Si un tel filtre permet d'éliminer la raie K_β , il ne permet ni l'élimination du fond continu, ni la séparation des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$.

Pour obtenir une lumière réellement monochromatique, il faut utiliser des monochromateurs à cristal (voir le paragraphe 12.8).

Le tableau 9.2 indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie K_β . Les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un rapport entre les intensités des raies K_β et K_α égal à 1/100. On constate que ce filtrage diminue l'intensité incidente d'un facteur voisin de 2.

Tableau 9.2 Filtres pour les anticathodes usuelles

Type d'anticathode	K α Å	Filtre		% transmission K α	% transmission K β
		Nature	épaisseur (μm)		
Cr	2,291	V	11	58	3
Fe	1,937	Mn	11	59	3
Co	1,791	Fe	12	57	3
Cu	1,542	Ni	15	52	2
Mo	0,710	Zr	81	44	1

Pour l'anticathode de chrome, comme la réalisation de feuilles de vanadium très minces est impossible, on utilise de l'oxyde de vanadium mélangé à un liant pour former le filtre.

9.4 DÉTECTION DES RAYONS X

9.4.1 Écrans fluorescents

Les rayons X sont invisibles à notre œil mais ils peuvent être transformés en radiations visibles. Ils ont la propriété de rendre fluorescentes certaines substances comme le sulfure de zinc. La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante (principe de la radioscopie médicale). L'usage de ces écrans est maintenant limité à la localisation des faisceaux lors des réglages.

9.4.2 Films photographiques

Les films photographiques ont longtemps constitué le détecteur utilisé pour la détermination précise de la position et de l'intensité des raies dans les diagrammes de diffraction. Les mesures d'intensité sur les films sont maintenant abandonnées au profit d'autres techniques plus précises. Les émulsions photographiques utilisées sont des émulsions à gros grains de bromure d'argent. Un photon X qui agit sur un ion Ag^+ transforme celui-ci en un atome Ag^0 . Il se forme dans l'émulsion, une image latente du phénomène étudié. Le film est ensuite révélé. Lors de cette opération, tous les ions Ag^+ des grains de l'émulsion qui contiennent un atome d'argent passent sous la forme Ag^0 . Toutefois quelques grains non activés se développent spontanément ce qui se traduit par un voile du cliché. Les grains non révélés sont ensuite éliminés par le fixateur. Pour les intensités moyennes, le noircissement du film est proportionnel à l'exposition. Toutefois, même si le développement des films est réalisé avec beaucoup de soin, les mesures d'intensité sont assez peu précises. L'usage des films est maintenant réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des taches de diffraction.

9.4.3 Compteurs à gaz

a) Compteur Geiger-Muller

Quand un photon X interagit avec un atome d'un gaz inerte (par exemple du xénon), cet atome peut être ionisé en donnant une paire « ion positif-électron ». L'énergie nécessaire est de l'ordre de 20 à 30 eV (20,8 eV pour le xénon). Un photon $K_{\alpha Cu}$ possède une énergie égale à 8,04 keV, il est donc capable de créer environ 350 paires d'ions dans le milieu gazeux.

Le compteur Geiger-Muller (G-M) est constitué par un tube métallique placé à la masse et traversé par un fil (anode) porté à un potentiel de l'ordre de 1 500 à 2 000 V (figure 9.8). Le tube est rempli par un mélange de gaz et possède une fenêtre perméable aux rayons X. Les électrons produits par l'ionisation du gaz contenu dans le tube sont attirés par l'anode et les ions positifs par le boîtier.

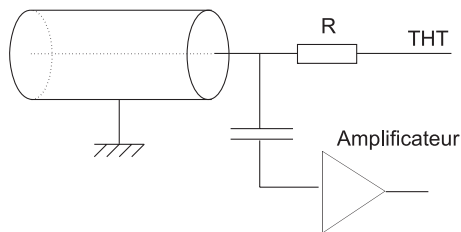


Figure 9.8

Sous l'effet du champ électrique qui règne au voisinage de l'anode, les électrons sont accélérés et acquièrent une énergie qui leur permet d'ioniser les atomes neutres du gaz rencontrés. Il y a un effet d'avalanche (le facteur d'amplification est compris entre 10^4 et 10^7 et il est fonction de l'intensité du champ électrique). La « bouffée » d'électrons qui arrive sur l'anode provoque une diminution du potentiel de l'armature du condensateur relié à l'anode. Cette impulsion est amplifiée, mise en forme et transmise à un compteur. Les ions positifs produits mettent un certain temps avant de disparaître (temps mort) et si un nouveau photon pénètre dans le tube pendant cette période, il n'est pas détecté. Pour les intensités importantes, la réponse du compteur n'est pas linéaire (saturation du compteur). L'art des fabricants de tubes G-M consiste à utiliser des mélanges gazeux qui donnent des durées de temps morts les plus faibles possibles ($\approx 10^{-4}$ s).

b) Compteur proportionnel

Si l'on travaille avec un champ électrique plus faible et des gains inférieurs à 10^5 , l'amplitude de l'impulsion de tension à la sortie du tube est proportionnelle à l'énergie du photon. Il est nécessaire d'amplifier le signal produit beaucoup plus que pour un compteur G-M mais dans ces détecteurs, la durée du temps mort est beaucoup plus faible. De plus, comme l'amplitude des impulsions est proportionnelle à l'énergie des photons, il est possible de faire une discrimination entre les « bons photons », c'est-à-dire ceux qui correspondent à la bonne longueur d'onde, et les autres. On ne transmet vers l'échelle de comptage que les impulsions qui correspondent aux photons dont l'énergie est comprise entre des limites (fenêtre) bien définies.

Cette technique de « sélection des hauteurs d'impulsion » permet d'améliorer de façon importante le rapport signal sur bruit, par élimination du fond continu et de la fluorescence de l'échantillon.

9.4.4 Compteurs à scintillation

Dans ce type de détecteur, la conversion de l'énergie du photon en énergie électrique est un processus à deux étapes. Dans une première étape, le photon X est transformé en un photon visible (phosphorescence). On utilise en général un cristal d'iodure de sodium dopé au thallium qui réémet vers $4\,100\text{ \AA}$. Dans la seconde étape, l'énergie du photon visible est transformée en énergie électrique par un photomultiplicateur. Le gain des photomultiplicateurs est très important, facile à régler et leur temps de réponse très court. Pour ce type de détecteur le temps mort est très réduit et la réponse en intensité pratiquement linéaire.

9.4.5 Plaques images

Les plaques images sont des détecteurs constitués d'une plaque photosensible contenant des microcristaux de BaFBr:Eu^{2+} . Les ions Eu^{2+} peuvent absorber un photon et se transformer en Eu^{3+} , libérant un électron qui est piégé dans un centre coloré. Cet électron est métastable, et se désactive sous l'action de lumière visible. De ce fait il est possible de lire l'image en effectuant un balayage de la plaque avec un faisceau laser, un photomultiplicateur captant la lumière bleue émise. L'intensité de la lumière réémise est proportionnelle au nombre de photons reçus lors de l'expérience. En exposant la plaque à une lumière UV-Visible intense pendant une durée d'une minute, les centres colorés résiduels disparaissent et la plaque peut être ainsi réutilisée.

L'intérêt des plaques image réside dans le fait qu'elles peuvent être scannées avec une très bonne résolution (de 50 à $200\text{ }\mu\text{m}$) et que leur surface sensible peut être de grande dimension (couramment de la taille d'une feuille A4). La dynamique de comptage est actuellement de 4 à 5 ordres de grandeur. Certains constructeurs (MAR par exemple) proposent des plaques à lecture directe.

9.4.6 Détecteurs CCD

Dans les caméras CCD (Charge Coupled Device) utilisées en diffraction, les rayons X interagissent avec un écran fluorescent : après avoir absorbé les rayons X, l'écran réémet des photons dans le domaine visible, et c'est cette image visible qui est captée par le CCD proprement dit. Ce détecteur bidimensionnel est constitué d'un matériau semi-conducteur : lorsqu'un photon arrive sur un pixel du CCD, il crée des paires électron-trou en nombre proportionnel à l'énergie du photon absorbé. Lors de la lecture, ces paires se séparent et produisent une charge électrique proportionnelle à l'énergie des photons incidents.

Les caractéristiques des détecteur CCD sont les suivantes :

Résolution de 10 à $50\text{ }\mu\text{m}$, avec des tailles de détection (phosphore) allant de 10×10 à $60 \times 60\text{ mm}^2$. Le nombre de pixels obtenus est actuellement 2048×2048 .

La dynamique permet la mesure des intensités sur cinq décades. Si le domaine énergétique étudié est loin du seuil d'absorption d'un élément constituant le phosphore la dépendance avec l'énergie est faible. Le niveau de bruit intrinsèque (électronique) est assez élevé (plusieurs dizaines de coups par pixel), et augmente rapidement avec le temps d'exposition. Les mesures longues (quelques minutes) sont

ainsi très bruitées. Le détecteur est en général refroidi à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ par effet Peltier pour limiter ce bruit.

9.5 ERREURS DE COMPTAGE

L'émission des rayons X est un phénomène aléatoire : les mesures sont donc soumises aux lois statistiques. La distribution d'émission suit une loi de Poisson qui, pour un nombre d'événements N assez grand, peut être approximée par une loi de Gauss. La distribution est alors symétrique par rapport à la moyenne N_0 . Soit $\sigma = \sqrt{N_0}$ la déviation standard. N étant grand on a : $\sigma \approx \sqrt{N}$. Pour une distribution gaussienne, on a une probabilité de 68,3 % pour que la valeur de N soit comprise dans l'intervalle $N \pm \sigma$, une probabilité de 95,4 % avec un intervalle $N \pm 2\sigma$ et une probabilité de 99,7 % avec un intervalle $N \pm 3\sigma$.

L'erreur sur le taux de comptage étant une erreur aléatoire, la précision de la mesure est fonction de σ . On utilise également la déviation standard relative ε :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon(\%) = \frac{100}{\sqrt{N}}$$

Lors d'une mesure sur une raie, le bruit de fond se superpose au signal utile et augmente l'incertitude sur la mesure. Soient N le taux de comptage total, N_f le bruit de fond et $N_c = N - N_f$ le taux de comptage réel. Pour évaluer N_f on effectue en général deux mesures de part et d'autre de la raie étudiée. Les déviations standards sur N et sur N_f sont σ et σ_f . La déviation standard sur N_c est :

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_f^2} = \sqrt{N + N_f}$$

et l'incertitude relative (seuil de 68,3 %) est :

$$\frac{\Delta N_c}{N_c} = \frac{\sqrt{N + N_f}}{N - N_f}$$

Pour faire des mesures d'intensité correctes, il faut travailler avec des taux de comptage aussi importants que possible et chercher à obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Il est toutefois inutile d'augmenter exagérément la durée des comptages à cause des fluctuations à long terme des générateurs.

9.6 OPTIQUE DES RAYONS X

L'étude complète de l'optique géométrique des rayons X est faite au chapitre 19.

Pour observer des phénomènes d'interférence et de diffraction il faut que les structures des objets éclairés aient des dimensions du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Dans les cristaux les distances interréticulaires varient entre quelques dixièmes d'angströms et quelques dizaines d'angströms : de telles distances sont compatibles avec la diffraction de radiations dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström.

On se limitera dans les chapitres suivants à l'étude de la **diffraction élastique** des rayons X : les rayons diffractés ont même longueur d'onde que le rayonnement incident.

Comme toutes les radiations ionisantes, les rayons X présentent un danger potentiel pour les utilisateurs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie sont peu pénétrants et peuvent provoquer de graves brûlures du derme (radio-nécroses).

Les générateurs sont soumis à des contrôles techniques périodiques, au cours desquels on vérifie l'innocuité du matériel pour les utilisateurs.

Il importe de ne pas paralyser le fonctionnement des dispositifs de sécurité mis en place par les constructeurs et de respecter les consignes d'utilisation des appareils.

Chapitre 10

Diffraction des rayons X

10.1 RAPPELS SUR LA DIFFRACTION

10.1.1 Diffraction de Fraunhofer

On considère un diffracteur éclairé par une onde plane $\Sigma 0$ de vecteur d'onde $\mathbf{s}_0$. On observe, à l'infini, la figure de diffraction dans une direction caractérisée par un vecteur d'onde $\mathbf{s}_1$ (il est équivalent de faire l'observation dans le plan focal d'une lentille collectrice).

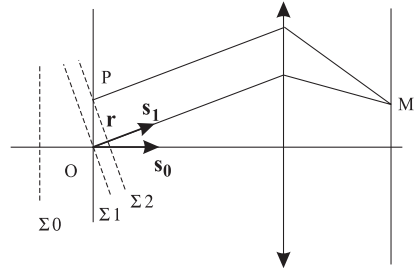


Figure 10.1

Le point O du diffracteur est choisi comme origine des phases (figure 10.1). Soient $\Sigma 1$ et $\Sigma 2$ les plans d'onde qui passent par O et par le point P caractérisé par le vecteur $\mathbf{r}$. La différence de phase entre les deux plans d'onde est égale à :

$$\varphi = \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)}{\lambda} = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad \left(\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0}{\lambda} \right)$$

On désigne par $A(\mathbf{r})$ la transparence du diffracteur (pour un écran percé de fentes, la transparence est égale à un pour les trous et égale à zéro dans les parties opaques). On admet que l'amplitude dA , diffusée par l'élément du diffracteur entourant le point P, est proportionnelle à la longueur $d\mathbf{r}$ de cet élément. Avec ces hypothèses l'amplitude diffusée en M est donc :

$$A_S = \int_{\text{Diffracteur}} A(\mathbf{r}) \cdot e^{i2 \cdot \pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{r} \quad (1)$$

Pour la diffraction à l'infini, la figure de diffraction est la transformée de Fourier de la fonction transparence du diffracteur.

10.1.2 Diffraction par un réseau plan

Soit un réseau optique constitué de N fentes de largeur a , distantes de b , et dont la hauteur est grande devant a et b . Ce réseau est éclairé par une lumière cohérente de longueur d'onde λ et on observe la lumière transmise dans un plan parallèle au réseau situé à la distance D de celui-ci. On désigne par x la distance séparant le point d'observation P de l'axe optique du système et on pose :

$$u = \frac{x \cdot b}{\lambda \cdot D}, \quad k = \frac{b}{a}$$

On démontre (voir un cours d'optique) que l'intensité lumineuse en P est égale à :

$$I_{(P)} = C \cdot \left(\frac{\sin \frac{\pi \cdot u}{k}}{\frac{\pi \cdot u}{k}} \frac{\sin N \cdot \pi \cdot u}{\sin \pi \cdot u} \right)^2 = C \cdot D \cdot A_N^2 \quad (2)$$

Cette formule est en fait très générale :

La figure de diffraction d'une structure périodique est égale au produit de la figure de diffraction D du **motif** par la fonction A_N^2 caractéristique de la **périodicité** de cette structure.

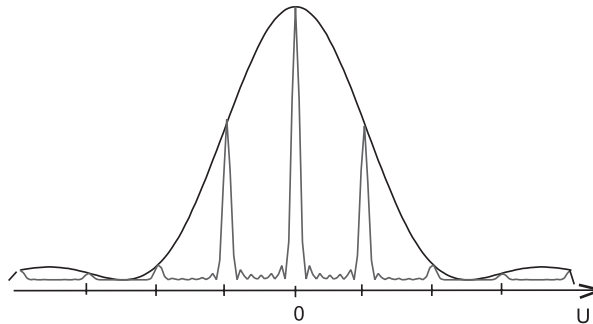


Figure 10.2 Variation de $I_{(P)}$ avec u , pour un réseau à 7 traits avec $k = 2,5$ (domaine $-4 \leq u \leq +4$) et courbe enveloppe D .

La fonction A_N^2 possède les propriétés suivantes :

- C'est une fonction périodique : $A_N^2(u + n) = A_N^2(u)$ si $n =$ entier.
- Elle présente pour N entier des maxima principaux d'intensité N^2 :

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sin^2 N \cdot \pi \cdot u}{\sin^2 \pi \cdot u} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sin^2 N \cdot \pi \cdot u}{(\pi \cdot u)^2} = \lim_{u \rightarrow 0} N^2 \cdot \frac{\sin^2 N \cdot \pi \cdot u}{(N \cdot \pi \cdot u)^2} = N^2.$$

- Elle présente $N - 1$ minima entre deux maxima principaux :

$$A_N^2(u) = 0 \quad \text{si} \quad \sin \pi \cdot N \cdot u = 0 \quad \text{soit} \quad u = \frac{m}{N} \quad (m \text{ entier}).$$

- Elle présente donc $N - 2$ maxima secondaires entre deux maxima principaux.

L'intensité du premier maximum secondaire est :

$$\frac{1}{\sin^2(3 \cdot \pi/2 \cdot N)} \approx \frac{1}{(3 \cdot \pi/2 \cdot N)^2} = \frac{4 \cdot N^2}{9 \cdot \pi^2} \approx 0,04 \cdot N^2$$

À partir de cette étude des réseaux optiques, on peut déduire de la relation donnant l'intensité diffractée en P : $I_{(P)} = C \cdot D \cdot A_N^2$, quelques remarques générales importantes :

- La *position* des maxima de la figure de diffraction d'une structure périodique (terme A_N^2), est fonction de la seule *périodicité de la structure*.
- L'*intensité* des maxima de la figure de diffraction (terme D), est fonction du *motif de la structure*.
- La grandeur observable de la figure de diffraction est l'intensité lumineuse qui est proportionnelle au carré de l'amplitude des ondes diffractées. *Les phases des ondes sont par contre impossible à déterminer*.
- À partir de la figure d'interférence, il est possible de retrouver simplement la périodicité de la structure mais pas de manière immédiate la transparence du motif.

10.2 DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN ÉLECTRON

En dehors du rayonnement de fluorescence, la matière éclairée par des rayons X réémet un rayonnement de longueur d'onde égale ou supérieure à celle du rayonnement incident : c'est le *rayonnement diffusé*. Son intensité est très faible mais avec le rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde, on peut observer des phénomènes d'interférences si le milieu étudié est périodique.

10.2.1 Diffusion incohérente ou diffusion Compton

Ce phénomène a été découvert par A. H. Compton en 1926. La diffusion résulte du choc entre le photon incident et l'électron (*figure 10.3*). On suppose l'électron initialement au repos (énergie mc^2). Sa vitesse après le choc est v ; on pose $\beta = v/c$. La quantité de mouvement du photon incident est $p = h \cdot \nu/c$. En écrivant les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} h \cdot \nu + mc^2 &= h \cdot \nu' + \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ \frac{h \cdot \nu}{c} &= \frac{h \cdot \nu'}{c} \cos \theta + \frac{m \cdot v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cos \varphi \\ 0 &= -\frac{h \cdot \nu'}{c} \sin \theta + \frac{m \cdot v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \sin \varphi \end{aligned}$$

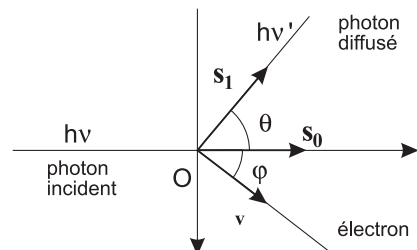


Figure 10.3

La résolution du système donne :

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

La longueur d'onde du photon diffusé est fonction de la direction d'observation. Il n'y a pas de relation de phase entre les ondes incidentes et diffusées. Les ondes diffusées par les différents électrons n'interfèrent jamais, les intensités s'ajoutent simplement. En radiocristallographie, la diffusion Compton est un phénomène parasite qui se traduit par une augmentation du bruit de fond.

10.2.2 Diffusion cohérente ou diffusion Thomson

Le rayonnement incident, caractérisé par un vecteur d'onde $\mathbf{s}_0$ et un champ électrique $\mathbf{E}_0$, soumet l'électron à une accélération γ : cet électron émet un rayonnement secondaire qui, à *grande distance*¹ de la source, possède une structure d'onde plane polarisée dans le plan $\mathbf{E}_0, \mathbf{s}_0$. L'amplitude des champs de l'onde électromagnétique diffusée est proportionnelle à l'accélération.

Le mouvement de l'électron est donné par la relation :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + F \frac{dx}{dt} + m \cdot \omega_0^2 \cdot x = -e \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t}.$$

Si l'électron est peu lié, les forces de frottement et de rappel sont négligeables.

L'accélération de l'électron est donc :

$$\gamma = \frac{e}{m} E_0 \cdot e^{j\omega t}$$

L'amplitude diffusée en P est égale à² :

$$E_P = \frac{\mu_0}{4 \cdot \pi} \frac{e^2}{m} \frac{\sin \varphi}{r} E_0 = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \frac{e^2}{m \cdot c^2} \frac{\sin \varphi}{r} E_0$$

Les électrons des atomes légers et les électrons externes des atomes lourds, se comportent vis-à-vis des rayons X comme des électrons libres car leur énergie de liaison avec le noyau correspond à des fréquences propres très inférieures à celle du rayonnement incident. Pour les électrons des couches internes des atomes lourds, l'énergie de liaison est comparable à celle du rayonnement ; il peut y avoir un couplage qui se traduit par de la **dispersion**.

10.2.3 Facteur de Thomson

On considère un repère dans lequel l'axe Ox est confondu avec le vecteur d'onde incident $\mathbf{s}_0$ et tel que le plan xOy contienne le point d'observation P. Le champ électrique incident peut s'écrire $\mathbf{E} = \mathbf{E}_y + \mathbf{E}_z$. Le rayonnement incident est la somme d'un

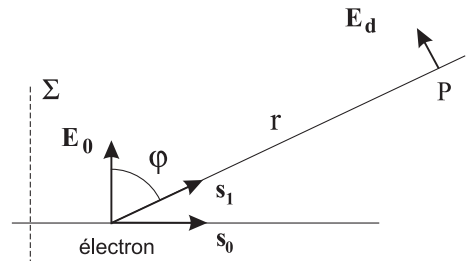


Figure 10.4

1. Pour les rayons X, la distance d'observation (quelques centimètres) est toujours très grande devant la longueur d'onde.

2. Pour la démonstration consulter un cours sur le rayonnement des antennes.

grand nombre de vibrations incohérentes dont l'effet s'obtient en faisant la somme des intensités.

Si le rayonnement incident n'est pas polarisé les valeurs moyennes de E_y et de E_z sont égales et donc : $I_y = I_z = I/2$. La contribution de la composante suivant Oy de l'onde incidente à l'onde diffusée est :

$$I_y^P = \left(\frac{\mu_0}{4 \cdot \pi} \frac{e^2}{m} \frac{\sin \varphi_1}{r} \right)^2 \cdot \frac{I}{2}$$

de même :

$$I_z^P = \left(\frac{\mu_0}{4 \cdot \pi} \frac{e^2}{m} \frac{\sin \varphi_2}{r} \right)^2 \cdot \frac{I}{2}$$

Or $\varphi_2 = \pi/2$ et $2\theta + \varphi_1 = \pi/2$. On en déduit, en sommant les intensités, la formule de Thomson :

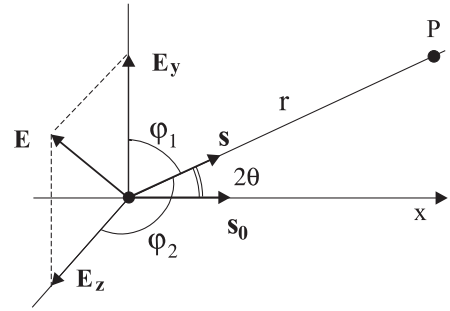


Figure 10.5

$$\frac{I_{\text{diffusé}}}{I_{\text{incident}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2 \cdot r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4)$$

En posant : $r_e = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \frac{e^2}{m \cdot c^2} = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ et $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$

(r_e rayon classique de l'atome, $P(\theta)$ facteur de polarisation), on peut exprimer l'intensité diffusée par un électron sous la forme :

$$I_{el} = I_0 \cdot \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 \cdot P(\theta) \quad (5)$$

– Le rayonnement diffusé est partiellement polarisé.

À la sortie d'un monochromateur à cristal, le rayonnement n'est pas isotrope contrairement à celui qui est émis directement par l'anticathode.

– Dans la formule de Thomson, la masse intervient par son carré au dénominateur. Le même calcul peut être appliqué au noyau. L'intensité diffusée par le proton est $(1840)^2$ fois plus petite que celle diffusée par l'électron.

Seule la contribution des électrons est notable dans la diffusion des rayons X par la matière.

10.3 DIFFUSION DES RAYONS X PAR LA MATIÈRE

10.3.1 Fonction densité électronique

Pour la diffraction des rayons X, la contribution des noyaux est négligeable. La grandeur qui définit la transparence est donc la densité électronique. En mécanique

quantique l'électron ponctuel de la théorie classique est remplacé par une densité de charge $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, $\psi(\mathbf{r})$ étant la fonction d'onde de l'électron. On admet que le volume dv contient une charge $\rho(\mathbf{r}) \cdot dv$ et diffuse une onde dont l'amplitude est celle diffusée par un électron, multipliée par $\rho(\mathbf{r}) \cdot dv$. La fonction densité électronique présente des maxima au centre des atomes et des minima entre les atomes. L'amplitude totale diffractée par l'échantillon dans une direction caractérisée par le vecteur $\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0}{\lambda}$ ($\mathbf{s}_0$ vecteur d'onde incident, $\mathbf{s}_1$ vecteur d'onde diffracté) est donc :

$$A_{\mathbf{S}} = A_{\text{él}} \cdot \int_{\text{Échant.}} \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot dv_{\mathbf{r}}$$

$A_{\mathbf{S}}$ est la transformée de Fourier de la densité électronique. La transformation inverse permet de déterminer :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int A_{\mathbf{S}} \cdot e^{-j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} dV_{\mathbf{S}}$$

La fonction $A_{\mathbf{S}}$ est une fonction complexe : $A_{\mathbf{S}} = \|A_{\mathbf{S}}\| \cdot e^{j2\pi \cdot \phi(\mathbf{S})}$.

L'intensité, qui est l'observable, est proportionnelle au carré de l'amplitude :

$$I_{\mathbf{S}} = \|A_{\mathbf{S}}\|^2$$

Si la fonction $\rho(\mathbf{r})$ est connue, il est possible de déterminer $\|A_{\mathbf{S}}\|$ donc la valeur de l'intensité. Par contre, la mesure de l'intensité ne permet pas de déterminer la phase de $A_{\mathbf{S}}$. Il est donc *a priori* impossible de calculer $\rho(\mathbf{r})$ à partir des seules mesures expérimentales. Pour déterminer les structures, le cristallographe devra faire usage de modèles dont la validité sera testée en comparant les valeurs des intensités calculées à partir du modèle, aux intensités expérimentales.

10.3.2 Facteur de diffusion atomique

a) Principe du calcul

Dans l'étude des phénomènes de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que la matière est constituée d'atomes indépendants et négliger l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique. Pour déterminer l'intensité diffusée par un atome isolé, on peut utiliser le modèle en couches : la densité électronique est seulement fonction de r . Si on désigne par z le nombre d'électrons, on peut écrire :

$$\int_0^\infty \rho(r) \cdot 4\pi \cdot r \cdot dr = z \quad (6)$$

Si $A_{\text{él}}$ est l'amplitude diffusée par un électron isolé, l'élément de volume dv qui contient $\rho(r) \cdot dv$ électrons diffuse, dans la direction caractérisée par le vecteur $\mathbf{S}$, une amplitude $dA_{\mathbf{S}} = A_{\text{él}} \cdot \rho(r) \cdot dv$. La phase de l'onde diffusée par l'élément de volume dv est φ (l'origine des phases est prise sur le noyau).

L'intensité diffusée par l'atome est donc :

$$A_S = \iiint A_{\text{él}} \cdot \rho(r) \cdot e^{j\varphi} \cdot dv = A_{\text{él}} \iiint \rho(r) \cdot e^{j\varphi} \cdot dv$$

Soient $\mathbf{s}_0$ et $\mathbf{s}_1$ les vecteurs d'onde incident et diffracté (figure 10.6).

On pose $2\theta = \{\mathbf{s}_0, \mathbf{s}_1\}$ et on désigne par **ON** le vecteur normal à la bissectrice de $\{\mathbf{s}_0, \mathbf{s}_1\}$ et par α l'angle $\{\mathbf{OP}, \mathbf{ON}\}$.

La différence de marche pour le point P est donc : $\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_1 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)$.

La différence de phase entre les points P et O est donc :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0) = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot \|\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0\| \cdot \cos \alpha.$$

Si l'on pose $t = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin \theta$, on peut écrire :

$$\varphi = t \cdot r \cdot \cos \alpha.$$

Tous les points P d'une couronne circulaire, d'axe ON, d'épaisseur dr et de largeur $r \cdot d\alpha$ présentent les mêmes valeurs de r et de l'angle α .

Le volume de cette couronne élémentaire est :

$$dv = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin \alpha \cdot r \cdot d\alpha \cdot dr = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot dr$$

Comme $\frac{d\varphi}{d\alpha} = -t \cdot r \cdot \sin \alpha$, on peut écrire dv sous la forme : $dv = -\frac{2 \cdot \pi}{t} r \cdot d\varphi \cdot dr$

$$A_S = -A_{\text{él}} \iiint \rho(r) \cdot e^{j\varphi} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{t} \cdot d\varphi \cdot dr$$

On calcule l'intégrale en faisant varier α de 0 à π et r de 0 à l'infini. (Dans l'hypothèse du modèle en couche, on peut séparer les variables) :

$$A_S = A_{\text{él}} \cdot \frac{2 \cdot \pi}{t} \int_0^\infty \rho(r) \cdot r \cdot dr \int_{-\pi}^{+\pi} e^{j\varphi} d\varphi$$

On aboutit à l'expression suivante de l'amplitude diffractée :

$$A_S = A_{\text{él}} \cdot \int_0^\infty \rho(r) \cdot \frac{\sin \frac{4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin \theta}{\lambda}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad (7)$$

La poursuite du calcul suppose la connaissance de la fonction $\rho(r)$.

On pose :

$$A_S = A_{\text{él}} \cdot f(\sin \theta / \lambda)$$

Le terme $f(\sin \theta / \lambda)$, qui est la transformée de Fourier de la densité électronique, s'appelle le **facteur de diffusion atomique**.

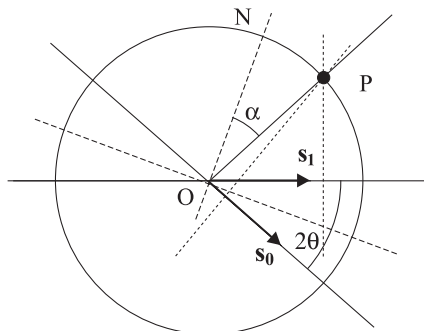


Figure 10.6

b) Propriétés du facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique est une fonction décroissante de $\sin \theta / \lambda$.

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique ont fait l'objet de nombreuses études et calculs. Des valeurs fiables sont tabulées dans les « Tables Internationales de Cristallographie ».

D'après la relation (7), si θ est nul, f est égal à z , nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion. Par exemple, si θ est nul, f est égal à 18 pour K^+ , Ar et Cl.

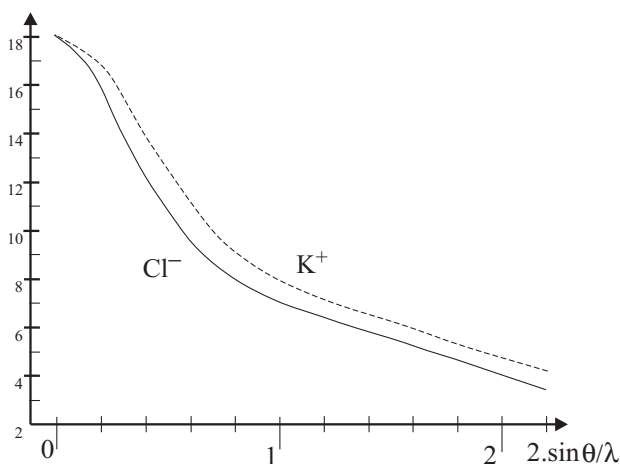


Figure 10.7 Évolution des valeurs du facteur de diffusion atomique de K^+ et de Cl^- en fonction de $2 \sin \theta / \lambda$. (λ en Å.)

Les électrons qui interviennent le plus dans la diffraction cohérente sont les électrons des couches internes : les facteurs de diffusion d'un atome et de ses ions ne diffèrent que pour les faibles valeurs de θ . De même, la contribution des électrons de liaison et qui ont donc des répartitions diffuses, décroît très vite avec θ .

Quand une onde est diffusée par un atome, il se produit en général un déphasage de π . Le facteur de diffusion est réel. Si la fréquence de l'onde incidente est voisine de la discontinuité d'absorption K de l'atome, on ne peut plus négliger les termes de frottement et de rappel dans l'équation du mouvement de l'électron (cf § 10.2.2). Le couplage des fréquences se traduit par de la dispersion que l'on nomme **diffusion anormale**. Le facteur de diffusion atomique devient :

$$f_t = f + \Delta f' + j \cdot \Delta f'' \quad (8)$$

Le déphasage est alors différent de π et le facteur de diffusion atomique comporte une partie imaginaire. En première approximation, on peut considérer que les termes correctifs sont indépendants de l'angle de diffraction θ . $\Delta f''$ est toujours positif, $\Delta f'$ est négatif si ω est inférieur à ω_0 et positif dans le cas contraire. Les valeurs des termes correctifs sont également tabulées pour les valeurs usuelles de λ .

10.3.3 Diffusion des rayons X par un cristal

Dans un cristal, on admet que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la superposition des densités électroniques individuelles $\rho_i(\mathbf{r}')$, centrées sur les points $\mathbf{r}_i$, des atomes constituant le cristal :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{Cristal}} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

La relation donnant l'amplitude diffractée :

$$A_S = A_{\text{él}} \cdot \int_{\text{Échant.}} \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_r$$

devient alors ($V = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = V^{*-1}$) :

$$A_S = A_{\text{él}} \int \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_r = \frac{A_{\text{él}}}{V} \sum_i \left(\int \rho_i(\mathbf{R}_i) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_{\mathbf{R}_i} \right) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}}$$

Dans un cristal la densité électronique est tripériodique. Si $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ sont les vecteurs de base du réseau, on a :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{r} = x \cdot \mathbf{a} + y \cdot \mathbf{b} + z \cdot \mathbf{c}$$

(u, v, w entiers et $0 \leq x, y, z < 1$.)

L'expression de A_S peut donc également s'écrire :

$$A_S = \frac{A_{\text{él}}}{V} \sum_{\text{cristal}} \left(\int_{\text{maille}} \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_r \right) \cdot e^{j2\pi \cdot (u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}) \cdot \mathbf{S}} \quad (9)$$

Si l'on pose :

$$F_S = \frac{A_{\text{él}}}{V} \int_{\text{maille}} \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_r \quad (10)$$

et si m, n, p sont les nombres de mailles suivant Ox, Oy et Oz , on tire :

$$A_S = F_S \cdot \sum_{u=1}^m e^{j2\pi \cdot u \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} \cdot \sum_{v=1}^n e^{j2\pi \cdot v \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{S}} \cdot \sum_{w=1}^p e^{j2\pi \cdot w \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{S}} \quad (11)$$

Chaque somme vaut : $A_q(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}) = \frac{\sin \pi \cdot q \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}}{\sin \pi \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}}$

La fonction F_S qui est la transformée de Fourier de la densité électronique d'une maille s'appelle le **facteur de structure**.

L'intensité diffractée est donc :

$$I = \|F_S\|^2 \cdot A_m^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) \cdot A_n^2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) \cdot A_p^2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}) = \|F_S\|^2 \cdot L^2 \quad (12)$$

On retrouve ainsi le résultat général énoncé au paragraphe 10.1.2 :

*La figure de diffraction d'une structure périodique est égale au produit de la figure de diffraction du **motif** par une fonction caractéristique de la seule **périodicité** de la structure.*

10.4 DIFFRACTION PAR UN RÉSEAU TRIPÉRIODIQUE

10.4.1 Conditions de Laue

Le nombre de mailles du cristal étant très grand, l'intensité diffusée (formule 12) est nulle partout (voir § 10.1.2) sauf si les trois fonctions $A_q(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})$ sont simultanément maximales, c'est-à-dire si les produits $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}$ sont entiers.

Les vecteurs $\mathbf{S}$ vérifient alors les **conditions de Laue** :

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = \ell \end{array} \right\} \quad h, k, \ell \text{ entiers}$$

Remarque : Il est possible de retrouver simplement les directions de diffraction pour un réseau tripériodique en utilisant la méthode suivante :

On considère une rangée de diffracteurs ponctuels (figure 10.8) distants de $\mathbf{a}$ éclairés par une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{s}_0$ et on observe à l'infini dans la direction $\mathbf{s}_1$.

La différence de phase entre l'onde incidente et l'onde diffractée est entre les points O et P égale à :

$$\varphi = \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{a} \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)}{\lambda}$$

En posant : $\mathbf{S} = \frac{(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)}{\lambda}$,

on obtient : $\varphi = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}$

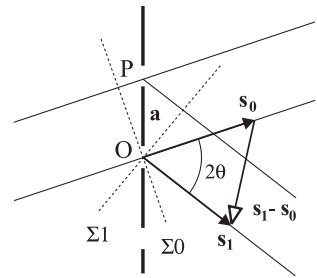


Figure 10.8

Il y a interférence constructive si la différence de phase entre deux nœuds successifs est égale à un nombre entier de fois 2π , donc si $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$ (entier). Le résultat est généralisé pour trois dimensions.

a) Nature du vecteur $\mathbf{S}$

Soit 2θ l'angle entre les vecteurs d'onde $\mathbf{s}_1$ et $\mathbf{s}_0$. La norme du vecteur $\mathbf{S}$ est égale à :

$$\|\mathbf{S}\| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}. \text{ Les conditions de Laue peuvent s'écrire :}$$

$$\frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \mathbf{S} = 1 \quad \frac{\mathbf{b}}{k} \cdot \mathbf{S} = 1 \quad \frac{\mathbf{c}}{\ell} \cdot \mathbf{S} = 1$$

Donc :

$$\left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) \cdot \mathbf{S} = 0 \quad \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{\ell} \right) \cdot \mathbf{S} = 0$$

Les vecteurs $\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}$ et $\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{\ell}$ appartiennent au plan $h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + \ell\frac{z}{c} = 1$ de la famille de plans réticulaires (hkl). Le vecteur $\mathbf{S}$, étant normal à deux vecteurs contenus dans le

premier plan réticulaire de la famille d'indices h, k et l qui ne passe pas par l'origine, est donc normal à la famille de plans (hkl) .

La distance d_{hkl} entre deux plans de la famille est égale à la projection du vecteur $\mathbf{a}/h$ sur le vecteur unitaire normal à ces plans :

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{\mathbf{S}}{\|\mathbf{S}\|} = \frac{1}{\|\mathbf{S}\|}$$

Le vecteur $\mathbf{S}$ est donc écopollent au vecteur réciproque $\mathbf{N}_{hkl}^*$.

Les vecteurs $\mathbf{S}$ sont donc des vecteurs du réseau réciproque.

Les directions de diffractions permises dans un réseau sont celles définies par les rangées de son réseau réciproque.

b) Domaines de diffraction

D'après la relation 12, on peut écrire l'intensité diffractée sous la forme du produit d'un **facteur de forme** L^2 et d'un **facteur de structure** F^2 . Comme $\mathbf{S}$ est un vecteur réciproque égal à $\mathbf{N}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$, le facteur de forme L peut s'écrire selon le produit :

$$L_S = \sum_{u=1}^m e^{j2\pi \cdot u \cdot h} \cdot \sum_{v=1}^n e^{j2\pi \cdot v \cdot k} \cdot \sum_{w=1}^p e^{j2\pi \cdot w \cdot l}$$

C'est le produit de trois suites géométriques que l'on peut écrire :

$$L_S = \frac{\sin \pi \cdot m \cdot h}{\sin \pi \cdot h} \frac{\sin \pi \cdot n \cdot k}{\sin \pi \cdot k} \frac{\sin \pi \cdot p \cdot l}{\sin \pi \cdot l}$$

La **fonction d'interférence** qui correspond à l'intensité diffractée est égale à L_S^2 .

Pour un *cristal illimité* ($m = \infty, n = \infty, p = \infty$) cette fonction est nulle partout sauf pour les valeurs entières de h, k et l où elle est infinie. C'est une distribution de pics de Dirac sur les nœuds du réseau réciproque.

Pour un *cristal limité*, c'est une fonction tripériodique qui présente des maxima principaux pour les valeurs entières de h, k et l et des maxima secondaires séparés par des minima nuls. Seuls les maxima principaux ont une intensité notable, ils forment dans l'espace réciproque une distribution tripériodique de volumes de diffraction dont les dimensions sont $2A^*/m, 2B^*/n$ et $2C^*/p$ (distances entre les premiers minima nuls) : pour un cristal fini, l'intensité diffractée ne s'annule pas immédiatement lorsque l'on s'écarte des conditions exactes de Laue.

La diffraction se produit tant que l'extrémité du rayon diffractée reste à l'intérieur du volume de diffraction du nœud considéré. On dit qu'il y a *relâchement des conditions de diffraction*.

On utilise souvent deux autres **formulations équivalentes** des conditions de Laue : la construction d'Ewald et la loi de Bragg, qui sont basées sur une construction géométrique simple.

10.4.2 Construction d'Ewald

Le cristal diffracteur placé en O reçoit un faisceau de vecteur d'onde $\mathbf{s}_0$.

Soit la sphère dite « sphère d'Ewald » de centre O et de rayon $R = 1/\lambda$. Le faisceau incident AO traverse la sphère en I (figure 10.9).

Si le vecteur $\mathbf{IM} = \mathbf{S} = \frac{\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0}{\lambda}$ est tel que OM est une direction de diffraction, alors M est un nœud du réseau réciproque construit avec le point I comme origine (nœud 000). La droite AM est parallèle aux plans réticulaires donnant lieu à diffraction.

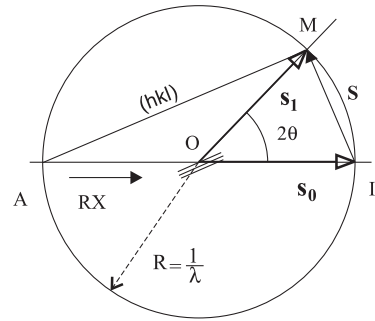


Figure 10.9

Réciproquement, les directions de diffractions possibles sont les directions définies par les droites joignant l'origine O aux nœuds du réseau réciproque qui sont situés sur la sphère d'Ewald. Avec un cristal orienté de manière aléatoire, il n'y a en général pas de rayon diffracté. Il faut tourner le cristal autour de O pour amener un nœud du réseau réciproque sur la sphère.

Lors de la rotation du cristal autour de O, le réseau réciproque tourne autour du point I.

La figure 10 représente l'intersection de la sphère d'Ewald par un plan réticulaire (001)* du réseau réciproque.

Le nœud M, étant sur la sphère, définit la direction de diffraction OM.

Dans l'exemple représenté par cette figure, il y a diffraction par les plans réticulaires (310).

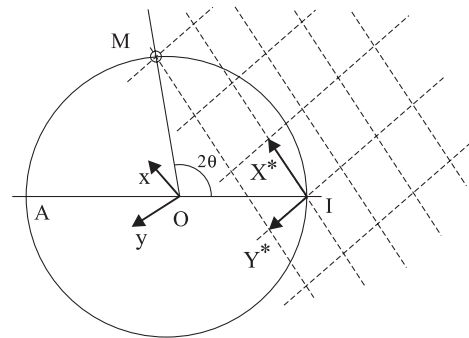


Figure 10.10

Remarque : Si la sphère d'Ewald est construite avec un rayon égal à R_0 , le réseau réciproque doit être construit à l'échelle $\sigma^2 = R_0 \cdot \lambda$ ($\mathbf{a} \cdot \mathbf{A}^* = \sigma^2$, $\mathbf{b} \cdot \mathbf{A}^* = 0 \dots$).

10.4.3 Relation de Bragg

a) Loi de Bragg

D'après la construction d'Ewald (figure 10.10) on peut écrire :

$$\mathbf{IM} = \mathbf{S} = \mathbf{N}_{hkl} = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$$

La norme du vecteur réciproque est $\|\mathbf{N}_{hkl}\| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$

Elle est liée à l'équidistance des plans (hkl) par $\|N_{hkl}\| \cdot d_{hkl} = 1$. On en déduit la relation suivante qui constitue la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (13)$$

b) Remarques sur la loi de Bragg

Pour observer la diffraction par une famille de plans réticulaires (qui contient tous les nœuds du réseau), il faut que $\lambda < 2 \cdot d_{hkl}$; mais l'observation des rayons diffractés n'est possible que si θ n'est pas trop petit :

Dans les expériences de diffraction des rayons X il est nécessaire que la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé soit du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires d_{hkl} du cristal étudié.

Soit la famille de plans (H K L) telle que H, K, L sont premiers entre eux et la famille (h k l) = (nH nK nL) avec n entier. On a donc : $d_{hkl} = d_{HKL}/n$

La loi de Bragg peut donc aussi s'écrire :

$$2 \cdot d_{HKL} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (14)$$

La réflexion du n^e ordre (dont la différence de marche δ entre deux rayons consécutifs est égale à $n\lambda$) sur les plans (H K L) peut s'interpréter comme la réflexion du premier ordre ($\delta = \lambda$) sur des plans réticulaires **factifs** (nH nK nL) distants de d_{HKL}/n . (Dans une famille (nH nK nL), seul un plan sur n contient des nœuds.)

c) Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg

On représente le réseau par une suite de plans réticulaires parallèles et équidistants. Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés si le faisceau diffracté suit les lois de Descartes. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux. Sur la *figure 10.11* on peut vérifier l'égalité des chemins optiques pour les nœuds N0 et N1 quand cette condition est réalisée.

Il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance des différents plans. Entre les nœuds N1 et N2 la différence de marche, qui vaut $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, doit être égale à $n\lambda$ avec n entier :

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

Si la condition de Bragg est satisfaite, il y a réflexion du rayon incident sur les plans réticulaires selon les lois de Descartes.

Remarque : Cette démonstration n'exige pas que les nœuds soient ordonnés dans les plans réticulaires et elle ne rend pas compte de la totalité des phénomènes.

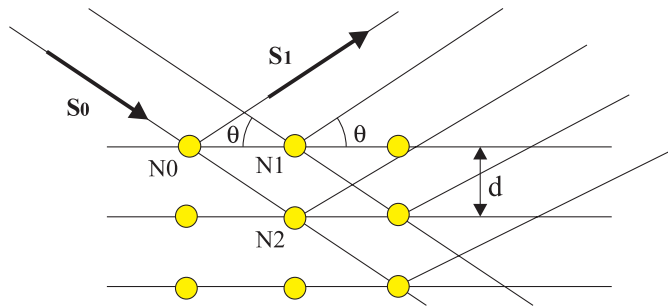


Figure 10.11

10.4.4 Conclusions

Les conditions de Laue, la relation de Bragg et la construction d'Ewald sont trois représentations équivalentes du même phénomène : les directions de diffraction d'un réseau sont déterminées par son réseau réciproque.

La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut aussi utiliser les intensités des figures de diffraction. Suivant la nature du problème étudié et les techniques de diffraction employées, on utilisera pour déterminer les directions de diffraction, l'une des ces trois méthodes.

10.5 INTENSITÉ DES RAYONS DIFFRACTÉS

10.5.1 Facteur de Debye-Waller

Dans un cristal, un atome est lié aux autres par des forces de diverses natures. Sa position d'équilibre est celle qui minimise son énergie. Une perturbation se traduit par une oscillation de l'atome autour de cette position d'équilibre. En particulier, l'agitation thermique modifie le pouvoir diffractant de l'atome. L'étude complète de ces phénomènes est assez longue et complexe. On se limitera ici à l'exposé du principe des calculs.

On suppose que l'origine est choisie sur la position d'équilibre de l'atome, que la probabilité de trouver le centre de cet atome en $\mathbf{r}'$ est $p(\mathbf{r}')$ et que la densité électronique en $\mathbf{r}$ quand le centre est en $\mathbf{r}'$ est $\rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. La densité électronique modifiée par l'agitation thermique (moyenne obtenue en intégrant sur tous les déplacements) devient :

$$\rho_t(\mathbf{r}) = \int \rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot p(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'$$

On admet ici que la forme du nuage électronique n'est pas altérée par les mouvements du noyau. Le facteur de diffusion atomique moyen est la transformée de

Fourier de $\rho_t(\mathbf{r})$. D'après la relation précédente, $\rho_t(\mathbf{r})$ est un produit de convolution. Dont sa transformée de Fourier est égale au produit des transformées de Fourier des fonctions convoluées. La transformée de Fourier de la fonction de probabilité est appelée *facteur de température* ou *facteur de Debye-Waller*.

$$q(\mathbf{S}) = \int p(\mathbf{r}') \cdot e^{2j\pi \cdot \mathbf{r}' \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{r}' \quad (15)$$

Si l'on tient compte de l'agitation thermique, le facteur de diffusion atomique f_t qui devra être considéré est donc égal au produit du facteur de diffusion atomique classique f , qui est la transformée de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$, par la fonction $q(\mathbf{S})$. Si on suppose que le mouvement d'agitation thermique possède la symétrie sphérique, $p(\mathbf{r}')$ est isotrope et peut être décrite par une fonction gaussienne :

$$p(\mathbf{r}') = p(r') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{U}} \cdot e^{-\frac{r'^2}{2U}}$$

$U = \langle r'^2 \rangle$ représente l'écart avec la position d'équilibre.

La transformée de Fourier de $p(\mathbf{r}')$ est aussi une gaussienne :

$$q(\mathbf{S}) = e^{-2\pi^2 \cdot U \cdot S^2} = e^{-8\pi^2 \cdot U \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (16)$$

$B = 8 \cdot \pi^2 \cdot U$ est le *facteur de température atomique*.

L'agitation thermique rend la densité électronique plus diffuse (les plans réticulaires ont une « épaisseur ») et diminue la valeur du facteur de diffusion atomique et ce d'autant plus que les plans réticulaires sont serrés, c'est-à-dire aux grands angles de diffraction. À l'ambiante, les valeurs de U sont typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,1 Å² et pour des vibrations harmoniques U est une fonction sensiblement linéaire de la température. En général l'agitation thermique est anisotrope. Si l'on admet que $p(\mathbf{r}')$ est représentée par une gaussienne à trois dimensions, les surfaces d'isoprobabilités de présence sont des ellipsoïdes centrés sur la position moyenne des atomes du cristal. Le facteur de température qui représente l'ellipsoïde d'agitation thermique dans le réseau réciproque devient :

$$q(\mathbf{S}) = \exp \left[-2\pi^2 (U_{11} \cdot X^{*2} + U_{22} \cdot Y^{*2} + U_{33} \cdot Z^{*2} + 2 \cdot U_{12} \cdot X^* \cdot Y^* + 2 \cdot U_{13} \cdot X^* \cdot Z^* + 2 \cdot U_{23} \cdot Y^* \cdot Z^*) \right]$$

Les 6 paramètres U_{ij} définissent les directions et les longueurs des axes de l'ellipsoïde d'agitation thermique.

10.5.2 Facteur de structure

Dans le calcul de l'intensité diffusée par un cristal on a mis en évidence le terme :

$$F_S = A_{el} \cdot \int_{\text{maille}} \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{v}_r$$

qui est le *facteur de structure*. L'expression équivalente suivante (qui utilise les facteurs de diffusion atomique) est plus communément employée :

$$F_S = F_{hkl} = \sum_{i=1}^n (f_i)_t \cdot e^{2j\pi \cdot \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}} = \sum_{i=1}^n (f_i)_t \cdot e^{2j\pi(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)} \quad (17)$$

Le terme $A_{\text{él}}$, étant le même pour tous les atomes de la maille, est omis dans cette expression du facteur de structure. On néglige l'effet des liaisons chimiques et la sommation est effectuée sur les n atomes de la maille. Les facteurs de diffusion atomique de chaque atome doivent être corrigés des effets de l'agitation thermique. L'intensité diffusée dans une direction caractérisée par le vecteur $\mathbf{S}$ est proportionnelle au produit de F_{hkl} par son complexe conjugué F_{hkl}^* .

$$I_{hkl} \propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

10.5.3 Exemple de calcul de facteur de structure

On considère le chlorure de césium CsCl . Ce composé est cubique, le réseau est primitif et le motif constitué par un ion Cl^- et un ion Cs^+ . Si on prend l'origine sur le chlore (0, 0, 0) les coordonnées réduites de l'ion césium sont $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Le facteur de structure est donc :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^2 f_m \cdot e^{2j\pi(h \cdot x_m + k \cdot y_m + l \cdot z_m)} = f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Cs}^+} \cdot e^{j\pi(h+k+l)}$$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Si } h+k+l \text{ est pair} & F_{hkl} = f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Cs}^+} \\ \text{Si } h+k+l \text{ est impair} & F_{hkl} = f_{\text{Cl}^-} - f_{\text{Cs}^+} \end{array} \right\} f_{\text{Cl}^-}, f_{\text{Cs}^+} = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$$

Pour ce composé, si la somme des indices de la raie de diffraction est paire, la raie est intense ; si par contre cette somme est impaire, l'intensité de la raie est faible.

10.5.4 Relation entre facteur de structure et réseau réciproque

Si l'intensité diffusée dans une direction $\mathbf{S}$ est nulle, on peut considérer que le nœud correspondant du réseau réciproque n'existe pas. En utilisant cette remarque, il est possible de retrouver très simplement un certain nombre de propriétés des réseaux réciproques.

Exemple : Quel est le réseau réciproque d'un réseau cubique I ?

À un atome de coordonnées x, y, z correspond un atome de coordonnées :

$$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2};$$

En regroupant les n atomes de la maille par paires, on peut exprimer le facteur de structure sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot (e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_m + k \cdot y_m + l \cdot z_m)} + e^{2j\pi \cdot (h \cdot (x_m + 1/2) + k \cdot (y_m + 1/2) + l \cdot (z_m + 1/2))})$$

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_m + k \cdot y_m + l \cdot z_m)} \cdot (1 + e^{j\pi \cdot (h+k+l)})$$

Si $h + k + l$ est impair, F_{hkl} est *toujours* nul.

On voit immédiatement qu'un réseau cubique, de paramètre de maille égal à a et dont les nœuds, pour lesquels la somme des indices est impaire, sont absents est en fait un réseau F pour lequel le paramètre de maille est égal à $2a$. On retrouve ainsi le fait que le *réseau réciproque d'un réseau I est un réseau F*.

10.5.5 Loi de Friedel

On considère une réflexion sur une famille de plans (hkl) , caractérisée par un vecteur $\mathbf{S}$, et une réflexion sur une famille de plans $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ dont le vecteur diffraction est $-\mathbf{S}$. Le facteur de structure pour la famille $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ est :

$$F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = \sum_{m=1}^n f_m e^{-2j\pi \cdot \mathbf{r}_m \cdot \mathbf{S}}$$

Si les facteurs f_m de diffusion atomiques de *tous* les atomes de la maille sont réels, le facteur de structure de la famille $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ est le complexe conjugué du facteur de structure de la famille (hkl) : $F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = F_{hkl}^*$. On en déduit la **loi de Friedel** :

$$I_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = I_{hkl} \propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (18)$$

Les intensités des réflexions (hkl) et $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ sont égales même si le cristal est non centrosymétrique.

La figure de diffraction possède toujours un centre de symétrie même si le cristal est non centrosymétrique. Les méthodes de diffraction permettent de définir la classe de Laue d'un cristal mais pas son groupe ponctuel. En fait cette loi est approximative car elle suppose que les facteurs de diffusion atomiques sont réels. Si on utilise une longueur d'onde pour laquelle *au moins* un atome présente de la diffusion anormale, la loi de Friedel n'est plus vérifiée. On utilise dans certains cas cette méthode pour distinguer les réflexions (hkl) des réflexions $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$.

10.5.6 Facteur de Lorentz

Pour un réseau infini idéal, les nœuds du réseau réciproque sont ponctuels. Pour un cristal réel, de dimensions finies et qui présente des imperfections, les nœuds réciproques occupent un volume non négligeable dans l'espace réciproque. Plus la durée

pendant laquelle un nœud reste en position de diffraction est grande, plus l'intensité de la réflexion correspondante est importante. Ce phénomène serait sans incidence si lors d'une expérience de diffraction tous les nœuds diffusaient pendant le même laps de temps. Dans les méthodes classiques de diffraction, les temps requis par les différents nœuds réciproques pour traverser la sphère de diffraction sont différents. La durée de diffraction est fonction de la position du nœud dans le réseau et de sa vitesse de traversée de la sphère. Considérons par exemple un cristal qui tourne, avec une vitesse angulaire ω constante, autour d'un axe de rotation normal à la direction de diffraction du nœud considéré.

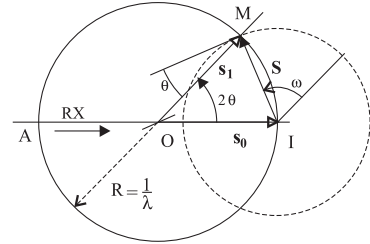


Figure 10.12

Le réseau réciproque tourne autour de I avec la même vitesse ω . Soit V_N la composante de la vitesse linéaire du nœud dans la direction de diffraction. On définit le **facteur de Lorentz** par :

$$L(\theta) = \frac{\omega}{V_N \cdot \lambda}$$

Ce facteur est proportionnel au temps pendant lequel le nœud traverse la sphère d'Ewald ($R = 1/\lambda$). La vitesse linéaire de M est : $V = \|\mathbf{S}^*\| \cdot \omega = S^* \cdot \omega$. La projection de $\mathbf{V}$ sur la direction du rayon diffracté $\mathbf{s}_1$ est $V_N = S^* \cdot \omega \cdot \cos \theta$. D'après la relation de Bragg, on peut écrire :

$$S^* = \frac{1}{d} = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda} \Rightarrow V_N = \frac{\omega}{\lambda} 2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta.$$

Pour cet exemple on tire : $L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}$

$L(\theta)$ est fonction de la technique de diffraction utilisée :

- pour les méthodes de poudres on trouve : $L(\theta) = \frac{1}{\sin \theta \cdot \cos \theta}$;
- pour un cristal tournant (rayon normal à l'axe de rotation) : $L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}$.

10.6 POUVOIR RÉFLECTEUR D'UN CRISTAL

Dans cette étude de la diffraction par un cristal, certains phénomènes ont été négligés : une partie des rayonnements primaires et secondaires est absorbée par l'échantillon et le rayonnement secondaire de l'échantillon peut être rediffracté. On désigne par A, **facteur d'absorption**, un terme correctif prenant en compte ces effets. Il n'est possible de calculer A que si la forme de l'échantillon est simple (sphère, cylindre).

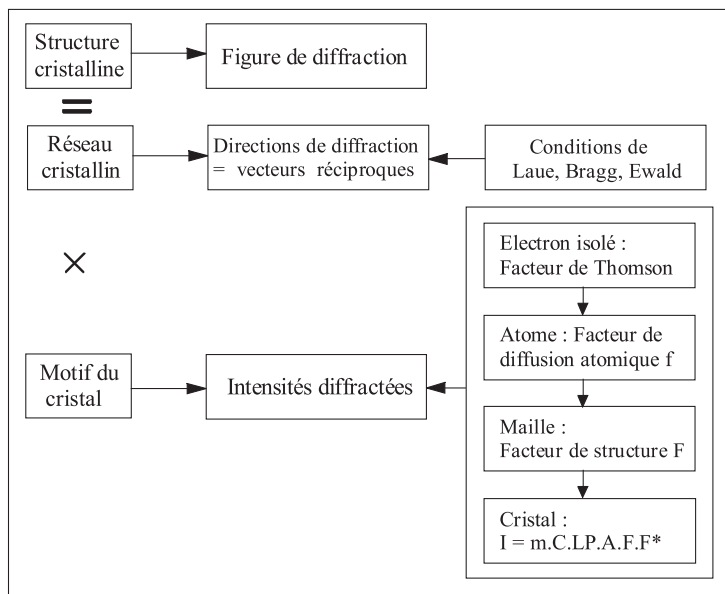
Finalement on peut écrire l'intensité diffractée par un cristal sous la forme :

$$I_{hkl} = C \cdot m \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \frac{\Omega}{V^2} \|F_{hkl}\|^2$$

- C est une constante incluant A_{el}^2 (intensité diffusée par un électron isolé) et l'intensité du rayonnement primaire.
- m est la multiplicité de la raie et correspond au nombre de familles de plans réticulaires équivalents qui donnent la **même** raie de diffraction.
- $L(\theta)$ est le facteur de Lorentz qui correspond à la vitesse de passage du nœud réciproque considéré dans la sphère d'Ewald.
- $P(\theta)$ est le facteur de polarisation. Ce facteur est égal à $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ pour un rayonnement primaire non polarisé.
- A est la correction d'absorption par l'échantillon.
- Ω est le volume de l'échantillon et V le volume de la maille.
- F_{hkl} est le facteur de structure qui fait intervenir :
 - Les facteurs de diffusion atomique des atomes du motif, facteurs éventuellement corrigés de la diffusion anormale ;
 - Les facteurs de Debye qui dépendent de la température, de la nature des atomes de la maille et de leurs environnements ;
 - Les positions relatives des atomes dans la maille.

Compte-tenu des approximations réalisées dans la détermination de certains des paramètres, la précision obtenue lors du calcul des intensités diffractées est de l'ordre de quelques pour cent. Les mesures d'intensité seront des mesures relatives car il est difficile de déterminer précisément la valeur de la constante C, fonction de l'intensité du rayonnement primaire.

En conclusion, le diagramme suivant résume la démarche suivie pour l'étude de la diffraction par les structures cristallines.



Chapitre 11

Diagrammes de Laue

11.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Un monocristal placé aléatoirement dans un faisceau de rayons X n'émet en général pas de lumière diffractée. La relation de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ doit être satisfaite pour que la diffraction soit observée. Avec un échantillon monocristallin, il existe deux possibilités pour y parvenir :

- Utiliser une lumière monochromatique et orienter le cristal par rapport au faisceau : c'est la *méthode du cristal tournant*.
- Laisser le cristal immobile et utiliser une lumière polychromatique : c'est la *méthode de Laue*. Historiquement, cette technique est la première à avoir été mise en œuvre. (*L'expérience initiale a été réalisée en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les suggestions de M. von Laue.*)

Les diagrammes de Laue sont caractérisés par :

- Une tache du diagramme correspond à une famille de plans réticulaires.
- La longueur d'onde de la lumière incidente pour une tache de diffraction donnée est inconnue ; il n'est donc pas possible de déduire de ces diagrammes des informations concernant les dimensions du diffracteur.
- L'intensité d'émission d'une anticathode en fonction de la longueur d'onde n'étant pas du tout constante, il est impossible d'exploiter l'intensité des taches de diffraction.
- Les diagrammes indiquent la position relative des différents plans réticulaires et permettent donc la *mise en évidence des symétries internes* de l'échantillon.

11.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'échantillon (*figure* 11.1) est en général collé sur une tête goniométrique (*figure* 11.10) qui autorise une orientation précise du cristal par rapport au faisceau incident. Ce faisceau est obtenu en plaçant un collimateur percé de diaphragmes circulaires contre la fenêtre de sortie de l'anticathode. Ce collimateur limite la divergence du faisceau. Avec une anticathode classique, la gamme des longueurs d'onde utilisables est comprise entre $\lambda_{\text{Min}} \approx 12\,400/V$ (λ en angströms et V , différence de potentiel entre le filament et l'anticathode, en volts) et λ_{Max} de l'ordre de $3\text{ \AA}$. Le générateur devant fournir un rayonnement « blanc » aussi intense que possible, on utilise de préférence une anticathode de tungstène sous tension élevée en évitant toutefois d'exciter la série K. Les taches de diffraction sont le plus souvent enregistrées sur un film photographique plan, placé à quelques centimètres du cristal, perpendiculairement au faisceau incident.

Les clichés sont enregistrés soit en **transmission** (échantillons minces ou peu absorbants) avec la configuration de la *figure* 11.1.a, soit en **retour** (échantillons massifs) avec la configuration de la *figure* 11.1.b.

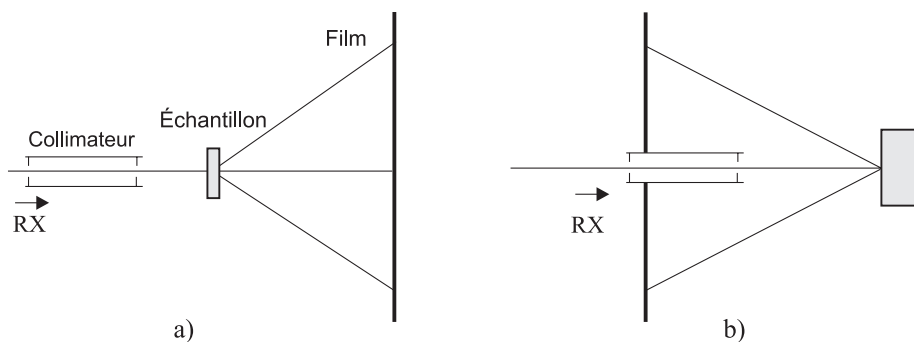


Figure 11.1

La direction du faisceau incident reste fixe par rapport à l'échantillon. Une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ_θ quand la condition de Bragg $n \cdot \lambda_\theta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ est satisfaite.

Chaque tache du diagramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires dont l'**orientation** par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion.

11.3 CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DE LAUE

Les directions de diffraction sont définies par les intersections de la sphère d'Ewald avec les noeuds du réseau réciproque construit à partir de l'origine I .

La longueur d'onde étant inconnue, le rayon de la sphère d'Ewald est pris arbitrairement égal à R_0 . Le réseau réciproque devrait être construit à l'échelle $\sigma^2 = R_0 \cdot \lambda$; il est tracé avec une échelle arbitraire. Si l'on fait varier avec λ cette échelle, chaque nœud N du réseau se déplace sur la rangée IN. Pour une certaine valeur de λ , le nœud est situé en P sur la sphère d'Ewald. La droite OP définit la direction du rayon diffracté correspondant au nœud N.

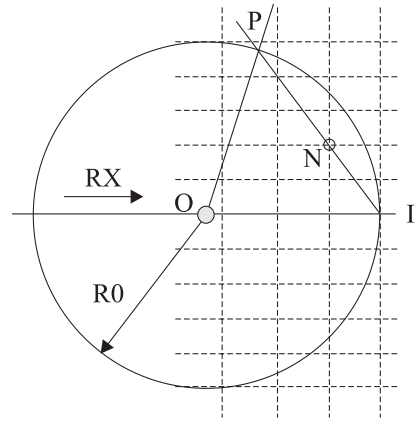


Figure 11.2

Le vecteur réciproque $\mathbf{IP}$, qui est normal à la famille de plans réticulaires qui diffractent dans la direction OP, a pour norme :

$$\|\mathbf{IP}\| = IP = 2 \cdot R_0 \cdot \sin \theta = R_0 \cdot \lambda / d_{hkl} \quad (1)$$

Remarques

- Tous les nœuds d'une même rangée réciproque IN donnent le même point P donc une tache de diffraction unique : les « harmoniques » (nh nk nl) d'une famille de plans (h k l) h, k, l premiers entre eux, réfléchissent tous sous la même incidence θ . On peut également considérer que la famille (h k l) qui diffracte sous l'incidence θ la longueur d'onde λ à l'ordre 1, diffracte sous la même incidence les longueurs d'ondes $\lambda/2, \lambda/3, \lambda/4 \dots$ aux ordres 2, 3, 4...
- Tous les nœuds du réseau réciproque ne peuvent donner lieu à diffraction car la gamme des longueurs d'onde utiles est limitée.

On considère le réseau réciproque (figure 11.3) et les sphères de rayons $1/\lambda_{\min}$ et $1/\lambda_{\max}$.

Seuls les nœuds de la zone grisée comprise entre les sphères de rayons $1/\lambda_{\min}$ et $1/\lambda_{\max}$ peuvent donner lieu à diffraction.

Pour les faibles longueurs d'onde, la limitation effective est due à la tension d'alimentation de l'anticathode. Pour les grandes longueurs d'onde la limitation résulte en général du cristal.

Si l'on désigne par d_M la plus grande équidistance du réseau direct, la plus grande longueur d'onde pouvant donner une tache de diffraction est d'après la loi de Bragg : $\lambda_{\max} = 2d_M$

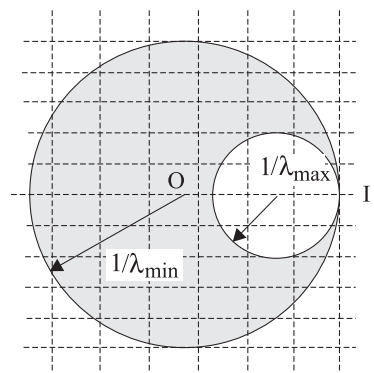


Figure 11.3

- La figure 11.2 a été construite avec le faisceau incident parallèle à une rangée réciproque. La construction des directions de diffraction, dans ce cas particulier, montre que des familles de plans réticulaires, symétriques par rapport au faisceau, donnent des taches de diffraction symétriques.

La technique de Laue, qui ne donne aucune information exploitable sur les paramètres de la maille cristalline, permet par contre de mettre en évidence la disposition relative des plans réticulaires et donc les symétries internes de l'échantillon. Si le faisceau est orienté parallèlement à un élément de symétrie du cristal, la figure de diffraction présentera la même symétrie.

Toutefois, à cause de la loi de Friedel, la méthode ne permet pas la distinction entre les cristaux centrosymétriques et les non centrosymétriques.

Les applications de la méthode de Laue sont donc :

- La recherche des éléments de symétrie d'échantillons inconnus.
- L'orientation de cristaux dont la symétrie est connue.

11.4 PARTICULARITÉS DES DIAGRAMMES DE LAUE

11.4.1 Zone aveugle

La valeur minimum de IP (cf. relation 1) est $R_0 \cdot \lambda_{\text{Min}}/d_M$; il existe au centre des diagrammes de Laue une région sans taches de diffraction, dite « zone aveugle ».

11.4.2 Courbes zonales

Rappel. Des plans $(h_i k_i l_i)$ sont dits en « zone » s'ils contiennent tous une même rangée $[uvw]$ qui est appelée « l'axe de zone ». Pour tous les plans $(h_i k_i l_i)$ en zone, les directions réciproques $[h_i k_i l_i]^*$ sont perpendiculaires à l'axe de zone et sont donc contenues dans le plan réciproque $(uvw)^*$. Chaque plan de la zone vérifie donc la relation : $h_i u + k_i v + l_i w = 0$. La direction de l'axe de zone est déterminée par l'intersection de deux plans de la zone.

Sur les diagrammes de Laue, on constate que les taches de diffraction sont distribuées sur des ellipses (figures 11.4 et 11.5) ou sur des hyperboles. Ces courbes sont le lieu des taches qui correspondent à des familles de plans réticulaires ayant le même axe de zone. Considérons en effet des plans $(h_i k_i l_i)$ admettant la rangée $[uvw]$ comme axe de zone (figure 11.4). Le plan réciproque $(uvw)^*$, normal à l'axe de la zone, coupe la sphère d'Ewald selon un cercle. Ce plan contient les rangées réciproques $[h_i k_i l_i]^* = I A_i$.

À chaque nœud réciproque A_i correspond sur le film une tache de diffraction a_i . Les rayons diffractés $OA_i a_i$ sont donc les génératrices d'un cône dont l'axe est l'axe de la zone. La courbe zonale d'axe $[uvw]$ est donc la section de ce cône par le plan du film. Soit α l'angle entre l'axe de zone et le faisceau incident. Si le diagramme est réalisé en transmission, α est inférieur à 45° ; les courbes zonales sont des ellipses. Pour les clichés en réflexion ($\alpha > 45^\circ$), ce sont des hyperboles.

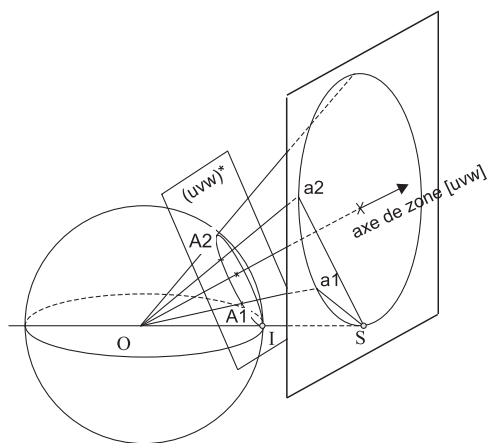


Figure 11.4

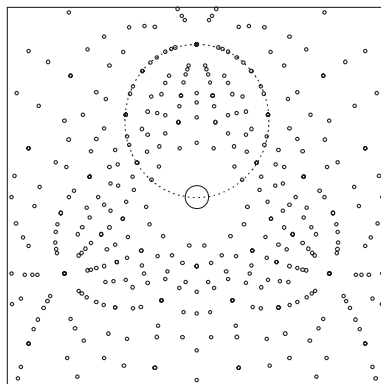


Figure 11.5 Cristal Pm3m avec axe 3// au faisceau. Spectre direct théorique.

Cette particularité est utilisée pour l'orientation des cristaux par la technique du Laue en retour. Si le faisceau incident est parallèle à un axe de symétrie, les courbes zonales sont symétriques par rapport au centre du cliché.

11.5 INDEXATION D'UN CLICHÉ

L'interprétation d'un cliché de Laue n'est en général pas immédiate car la relation entre la figure de diffraction et le réseau réciproque n'est pas simple. La méthode de la **projection gnomonique**¹ permet l'exploitation des clichés réalisés lorsqu'un élément de symétrie du cristal est parallèle ou voisin de la direction du faisceau incident. Quand cette condition est réalisée cette méthode permet l'indexation des taches de diffraction du cliché.

La normale IP aux plans (hkl) donnant une tache de diffraction **p** sur le film fait avec la direction du faisceau incident OI l'angle $(\pi/2\theta)$. Soit π le plan parallèle au plan du film situé à la distance $IJ = 1$ (unité arbitraire) de celui-ci.

R est la distance film-échantillon.

Le point Q intersection de IP avec π est la *projection gnomonique* du plan (hkl).

D'après la figure 11.6 on a :

$$JQ = r = IJ \cdot \cotg \theta$$

Soit :

$$r = IJ \cdot \cotg(1/2 \arctg Ip/R) \quad (2)$$

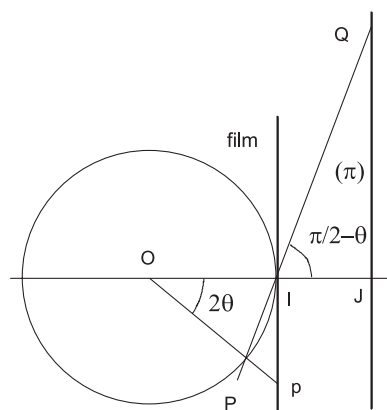


Figure 11.6

1. Du grec **Gnomon** signifiant cadran solaire.

Si on a au préalable calculé la correspondance $r = f(I_p)$, il est possible de tracer la projection gnomonique directement à partir du cliché de Laue.

On construit dans cette méthode la projection gnomonique du réseau réciproque de l'échantillon. La projection gnomonique présente beaucoup d'analogie avec une projection en « ombres chinoises ». La figure obtenue est facile à identifier si l'objet est pratiquement parallèle au plan de projection. Il faut donc, pour que cette méthode donne des résultats exploitables, qu'un plan significatif du réseau réciproque soit parallèle au plan du film.

Pour tracer rapidement la projection gnomonique, on construit une règle (réglette de Maugin *figure 11.7*), graduée d'un côté en fonction de I_p (graduation linéaire) et de l'autre côté en fonction de $r = JQ$. On positionne le centre de la réglette en coïncidence avec le centre du cliché (impact du faisceau incident) puis on fait tangenter le bord de la règle sur le centre de la tache ; on mesure sa distance au centre. On obtient sur la graduation correspondante son transformé gnomonique.

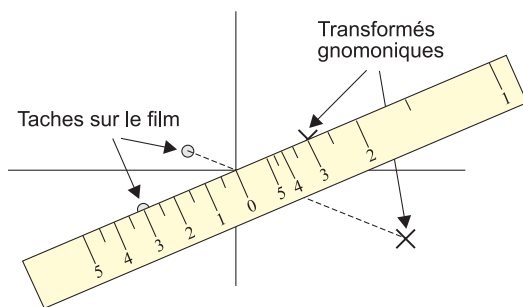


Figure 11.7

L'interprétation de la projection n'est pas immédiate. On considère par exemple un cristal cubique éclairé parallèlement à la direction d'un axe 4. La *figure 11.8* représente la projection du réseau réciproque sur $(010)^*$, la trace du film et la trace du plan de projection gnomonique. On effectue également un rabattement du plan de projection gnomonique sur le plan de figure (plan $(001)^*$)

Le plan de projection gnomonique π est parallèle au plan réciproque $(001)^*$. Les transformés des plans $(hk0)$ sont à l'infini. Les normales aux plans $(hk1)$ rencontrent π selon un réseau à maille carrée de côté IJ (pointillés).

Les normales aux plans $(hk2)$ rencontrent π selon un réseau à maille carrée de côté $IJ/2$ (tirets). De manière générale les plans d'indices h, k, ℓ ont leurs normales qui passent par les points : $h/\ell ; k/\ell ; 1$: les projections gnomoniques ont comme coordonnées h/ℓ et k/ℓ (en unité IJ). Une tache qui donne un point transformé d'indices $5/3, 3/2$ c'est-à-dire $10/6, 9/6$, a pour indices 10, 9 et 6.

On vérifie sur cet exemple que les taches de diffraction, résultant de plans « harmoniques », sont confondues sur le film et sur la projection gnomonique.

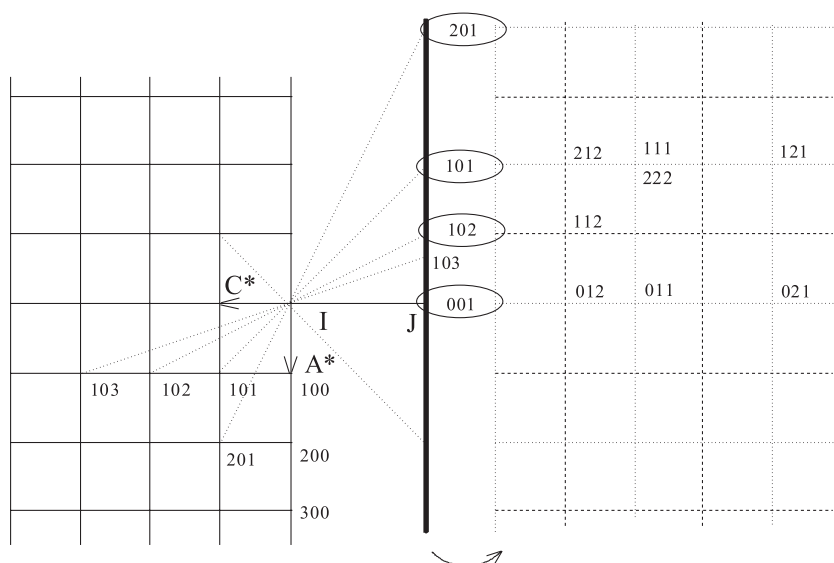


Figure 11.8

Cette construction donne donc une représentation assez fidèle du réseau réciproque. L'inconvénient est que tous les plans réciproques sont superposés sur la projection. Elle permet également l'indexation des taches de diffraction du cliché si la direction du faisceau incident est très voisine de la direction d'un élément de symétrie.

11.6 CONCLUSIONS

La méthode de Laue permet la mise en évidence des éléments de symétrie du cristal étudié. En réalisant plusieurs clichés avec des orientations différentes de l'échantillon, on peut en principe déterminer sa *classe de Laue*. En fait on utilise maintenant des techniques plus évoluées et plus précises, comme la méthode de Buerger ou le goniomètre à quatre cercles, pour faire cette recherche des éléments de symétrie. Les diagrammes de Laue ne sont pratiquement plus utilisés que pour l'orientation d'échantillons massifs.

Avec un générateur conventionnel et un film normal, une pose d'une durée d'une heure est en général suffisante pour obtenir un cliché exploitable. La durée de la pose peut être réduite à quelques minutes avec les films ultra-sensibles. La précision de l'orientation des cristaux est de l'ordre de 10 à 20 minutes d'angle si on utilise une tête goniométrique de bonne qualité mécanique.

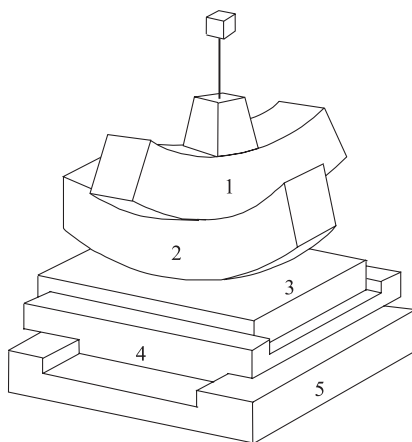


Figure 11.9 Schéma de principe d'une tête goniométrique.

1 et 2 : berceaux de rotation (concentriques avec le centre de l'échantillon)

3 et 4 : tables de translation. 5 : socle de la tête.

Chapitre 12

Méthode du cristal tournant

12.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Lorsque un faisceau monochromatique de rayons X éclaire un cristal, il n'y a diffraction que si un nœud du réseau réciproque se trouve sur la surface de la sphère de réflexion. Pour amener les nœuds du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald, on fait tourner, au cours de la pose, le cristal autour d'un axe normal au faisceau incident. La rotation du cristal engendre la rotation du réseau réciproque.

Si l'axe de rotation du cristal présente une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin, le diagramme de diffraction est en général très complexe et inexploitable. Si par contre le cristal tourne autour d'une rangée $\mathbf{n}_{uvw}$, la figure de diffraction est particulièrement simple. En effet, la famille de plans réticulaires $(uvw)^*$ du réseau réciproque, d'équidistance D_{uvw}^* , est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation ces plans réciproques vont découper sur la sphère d'Ewald (figure 12.1) des cercles $S_0, S_1, S_2...$ distants de D_{uvw}^* .

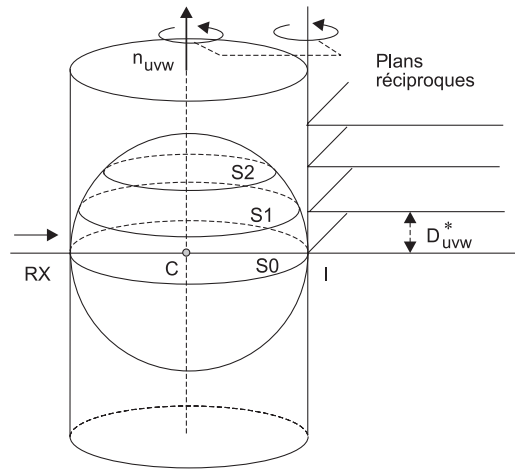


Figure 12.1

Les rayons diffractés sont donc répartis sur une série de cônes de révolution de sommet C et s'appuyant sur les cercles S_0, S_1, S_2 .

12.2 CHAMBRE DE BRAGG

Le cristal C (figure 12.2) est collé sur une tête goniométrique TG et tourne autour de l'axe d'une chambre cylindrique de rayon R à l'intérieur de laquelle est enroulé un film.

La circonférence de la chambre est en général égale à 180 mm. Sur le film déroulé 1 mm correspond alors à 2° .

Un collimateur délimite le faisceau incident ; un puits P terminé par un verre au plomb V et un écran fluorescent arrête le faisceau direct ; le collimateur et le puits arrêtent les rayons diffractés par l'air de la chambre.

Avec ce montage, l'intersection des cônes de diffraction avec le film cylindrique est donc une série de cercles qui ne sont pas équidistants. Sur le film déroulé, les taches de diffraction sont alors réparties sur des droites que l'on appelle les **strates**.

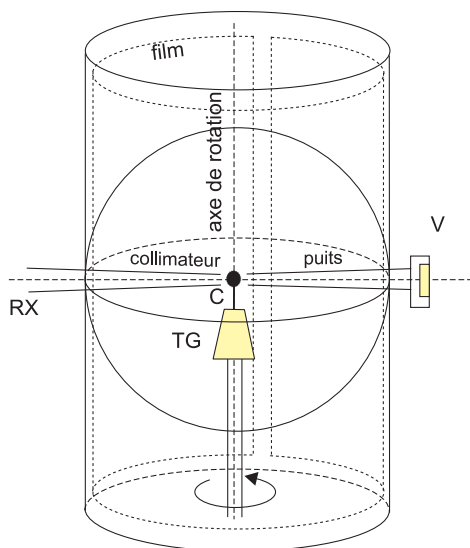


Figure 12.2

12.3 DÉTERMINATION DU PARAMÈTRE DE LA RANGÉE DE ROTATION

Il existe une relation simple entre le paramètre de la rangée de rotation $\mathbf{n}_{uvw}$ et la distance séparant les strates sur le film. Soit une sphère d'Ewald dont le rayon R est égal à celui de la chambre. Le réseau réciproque doit donc être construit avec l'échelle : $R \cdot \lambda = \sigma^2$. La distance entre deux plans réciproques (uvw)* est D_{uvw}^* .

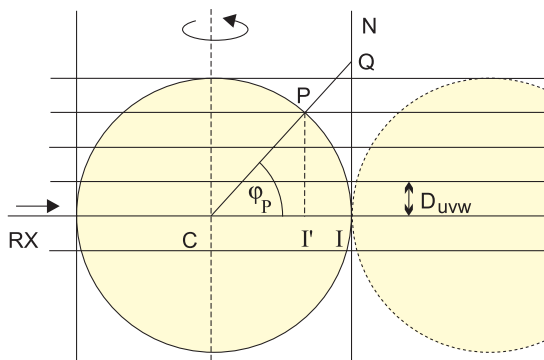


Figure 12.3

Pour la strate d'ordre p, on a :

$$\sin \varphi_p = I'P/R = p \cdot D_{uvw}^*/R \quad \text{or} \quad D_{uvw}^* \cdot \|\mathbf{n}_{uvw}\| = R \cdot \lambda = \sigma^2$$

$$n_{uvw} = p \cdot \lambda / \sin \varphi_p$$

Sur le film on mesure $IQ = y_P$. On en déduit $\varphi_P = \arctg y_P/R$ et la valeur du paramètre de la rangée de rotation :

$$n_{uvw} = \frac{p \cdot \lambda \sqrt{(R^2 + y_P^2)}}{y_P} \quad (1)$$

On améliore la précision en considérant les deux strates symétriques de la strate origine (strate équatoriale) les plus éloignées de celle-ci.

Cette méthode permet la mesure absolue des paramètres des rangées du réseau direct. Elle permet donc la détermination des paramètres de maille.

12.4 INDEXATION DU CLICHÉ

12.4.1 Zone aveugle

La rotation du cristal autour de n_{uvw} entraîne une rotation du réseau réciproque autour de IN (*figure* 12.3). Au cours de cette rotation, seuls les nœuds contenus dans le tore engendré par la rotation du cercle de centre C et de rayon R autour de IN, vont pénétrer dans la sphère d'Ewald. Les nœuds situés à l'extérieur de ce tore sont situés dans la zone aveugle de la chambre.

12.4.2 Relation entre les indices de la rangée de rotation et les indices des taches de la strate p

Soit une tache de la strate p correspondant à la réflexion sur des plans réticulaires (hkl). Le nœud hkl du réseau réciproque se trouve donc sur le p^e plan (uvw)* réciproque au-dessus de l'origine. Le vecteur normal à cette famille (uvw)* est le vecteur du réseau direct : $n_{uvw} = u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c$

De la relation $D_{uvw}^* \cdot \|n_{uvw}\| = 1$, on déduit que le vecteur unitaire normal aux plans (uvw)* est :

$$\frac{n_{uvw}}{\|n_{uvw}\|} = (u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c) \cdot D_{uvw}^*$$

La projection de la rangée [hkl]* sur la normale aux plans (uvw)* vaut $p \cdot D_{uvw}^*$:

$$(h \cdot A^* + k \cdot B^* + l \cdot C^*) \cdot (u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c) \cdot D_{uvw}^* = p \cdot D_{uvw}^*$$

Les indices h, k, l des taches de diffraction de la p^e strate sont liés aux indices u, v, w de la rangée de rotation par la relation :

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = p \quad (2)$$

Si, par exemple, l'axe de rotation est [110] les taches de la strate équatoriale ($p = 0$), auront pour indices h, -h, ℓ et celles de la première strate ($p = +1$) des indices égaux à h, -h + 1, ℓ ...

12.4.3 Indexation de la strate équatoriale

La distance d'une tache de diffraction au centre du diagramme est égale à $2R\theta$. L'angle θ est défini par la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3)$$

Si l'échantillon décrit des rotations complètes, un même nœud pénètre deux fois dans la sphère et donne deux taches symétriques par rapport à l'origine du cliché. Des nœuds équidistants de l'origine I du réseau réciproque donnent les mêmes taches de diffraction ; en particulier des nœuds symétriques par rapport à l'origine I donnent des taches de diffraction confondues. Si le diagramme n'est pas symétrique (cas des rotations incomplètes), il est indispensable de repérer sur le film la position du faisceau direct. De la mesure des angles θ il est possible de déduire la valeur des d_{hkl} .

L'indexation de cette strate équatoriale est analogue à celle d'un cliché de Debye-Scherrer, mais dans le cas présent, seules apparaissent sur le cliché les taches de diffraction qui correspondent aux nœuds du plan du réseau réciproque contenant l'origine. Pratiquement, pour indexer les taches de la strate équatoriale, on construit le réseau réciproque à l'échelle $\sigma^2 = R\lambda$ et sur un cercle de rayon R on reporte les positions des taches. L'angle 2θ est déduit de la distance x séparant la tache au centre du diagramme. On fait tourner (figure 12.4) le réseau réciproque autour de I pour obtenir les coïncidences entre les taches et les nœuds du réseau réciproque. On en déduit les indices des taches cette strate.

Remarque : Pour un cristal cubique ou quadratique en rotation autour de [001] les plans réticulaires qui correspondent aux taches de la strate équatoriale ont pour indices (hk0) et leurs équidistances sont donc égales à $\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}}$.

Les distances entre les strates permettent de calculer le paramètre de la rangée de rotation. Pour un cristal quadratique, ce seul cliché permet de déterminer les deux paramètres de maille.

12.4.4 Indexation des taches des autres strates

Comme le montre la figure 12.3, les nœuds réciproques du plan d'ordre p découpent la sphère d'Ewald suivant un petit cercle de rayon R_p tel que :

$$R_p = \sqrt{R^2 - p^2 \cdot D_{uvw}^2}$$

Sur ce cercle on reporte les taches de diffraction ; les angles ξ sont déduits des x' par (figure 12.5) :

$$x' = R \cdot \xi$$

On fait alors tourner le réseau réciproque autour de I', projection de l'origine du p^e plan réciproque sur le plan de figure (figure 12.4).

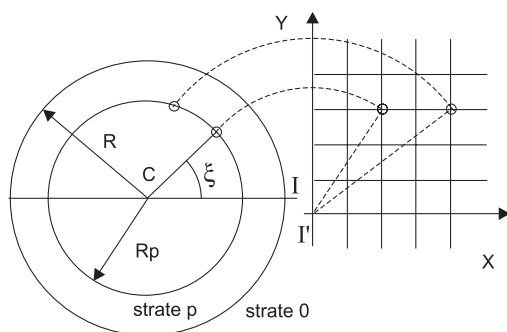


Figure 12.4

permet une détermination immédiate des paramètres de la maille. L'indexation des taches est également très simple et les extinctions systématiques du plan étudié apparaissent de manière évidente.

Dans cette méthode, on maintient parallèles le plan étudié du réseau réciproque et le plan du film. Si cette condition est réalisée, on a d'après la *figure 12.6* : $I'P' = IP \cdot f/R$ et en posant $R = OI = 1$, on obtient la relation suivante : $I'P' = f \cdot IP$

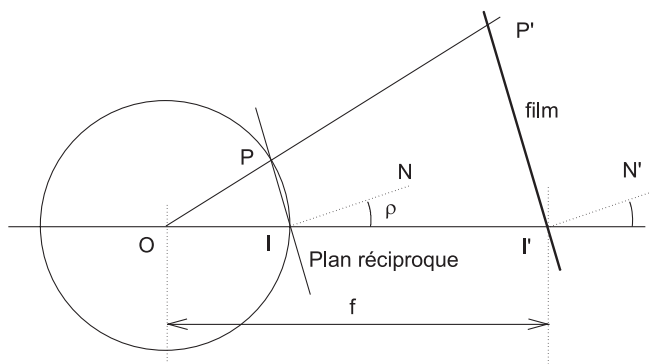


Figure 12.6

Dans la méthode de Buerger la figure de diffraction sur le film est homothétique du plan du réseau réciproque étudié.

Le facteur de proportionnalité f entre le réseau réciproque et l'image sur le film est maintenu constant en conservant le parallélisme entre le plan du film et le plan du réseau réciproque. Pour obtenir un rayon diffracté, il est nécessaire d'amener un nœud réciproque en position de réflexion, c'est-à-dire sur la sphère d'Ewald. Dans cette méthode, on y parvient en faisant effectuer au plan du réseau réciproque un mouvement de *précession* autour de la normale passant par l'origine.

12.5.2 Le plan équatorial

Pendant la rotation du cristal, la normale IN au plan réciproque contenant l'origine I décrit un cône d'angle ρ dont l'axe est le faisceau incident (*figure 12.6*). Dans ce mouvement (*figure 12.7*), le plan origine coupe la sphère d'Ewald suivant un cercle C_0 . Si un nœud P du réseau réciproque pénètre dans la sphère d'Ewald, il y a diffraction et le rayon OP frappe le plan du film en Pf . Les taches de diffraction sont donc situées sur la projection du cercle C_0 sur le film, c'est-à-dire sur un cercle C'_0 car le plan du film est parallèle à C_0 . Les taches de diffraction observables sont contenues dans le cercle de centre I' de rayon égal à $2 \cdot \sin \rho / \lambda$.

Ces taches donnent une image homothétique du réseau réciproque. Sur le film qui correspond au plan de niveau 0, la mesure des paramètres de réseau est donc immédiate.

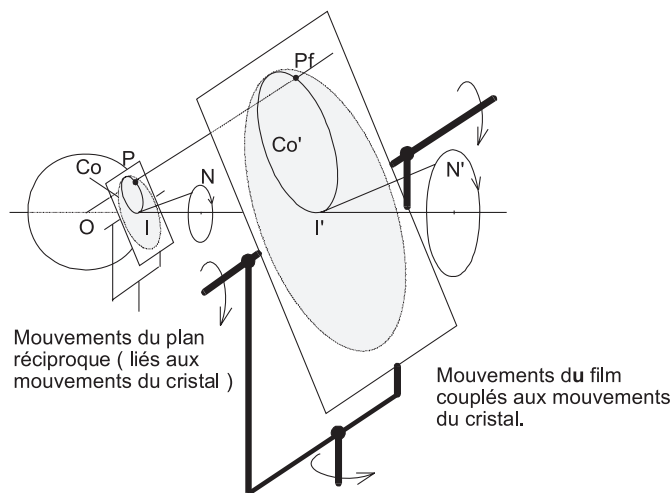


Figure 12.7

12.5.3 Les autres plans

Pour pouvoir observer, sans déformations et avec la même échelle que pour le niveau 0, un autre plan du réseau réciproque situé au niveau n , il faut déplacer le plan du film de la distance : $h = n \cdot D_{hkl}^* \cdot f/R$

L'enregistrement des plans de niveau n est particulièrement important pour l'étude des extinctions systématiques de l'échantillon. Or la figure 12.8 montre que le cliché présente une *zone aveugle* : il faut tenir compte du fait que les nœuds situés à l'intérieur du cercle de rayon $I_n Q$ ne peuvent pénétrer dans la sphère et sont donc invisibles en diffraction.

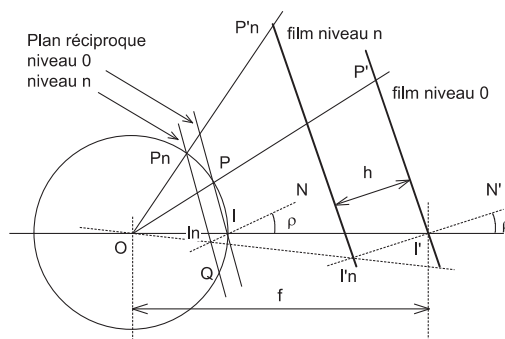


Figure 12.8

12.5.4 Rôle des écrans

Pour isoler les taches de diffraction du plan de niveau n , il faut utiliser un écran annulaire qui ne laisse passer que les rayons diffractés faisant l'angle α avec l'axe de révolution du système. Il faut donc déterminer au préalable l'équidistance entre les plans réciproques étudiés.

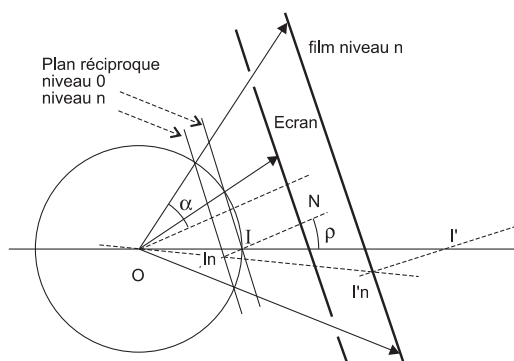


Figure 12.9

12.5.5 Intérêt de la méthode

Chaque film est une image homothétique d'un plan du réseau réciproque. L'étude du plan du niveau 0 permet la mesure des paramètres de maille (modules des vecteurs de base et angle entre ces vecteurs). La recherche sur les films des taches absentes permet de déterminer sans ambiguïté les extinctions systématiques et la détermination du groupe d'espace. D'autres méthodes permettent d'obtenir des images non déformées du réseau réciproque (réti-graphes de Rimsky, de De Jong-Bouman...). La relative facilité d'emploi de la chambre de Buerger fait que celle-ci est pratiquement la seule à être utilisée.

12.6 GONIOMÈTRE À 4 CERCLES

Les mesures d'intensité sur film sont délicates et assez peu précises. On utilise maintenant des diffractomètres à monocristal munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. Le goniomètre le plus utilisé est le modèle à 4 cercles avec berceau d'Euler (*figure 12.10*). Le berceau d'Euler (cercle χ) entraîne une tête goniométrique TG sur laquelle est fixé le cristal. Ce berceau tourne autour de l'axe principal AP du système, axe qui est normal à la direction du faisceau incident RX. La rotation du berceau autour de AP définit l'angle ω et la rotation autour de l'axe de la tête goniométrique définit l'angle Φ . Le détecteur tourne autour de AP dans le plan équatorial. L'angle entre le faisceau primaire et l'axe du détecteur est 2θ .

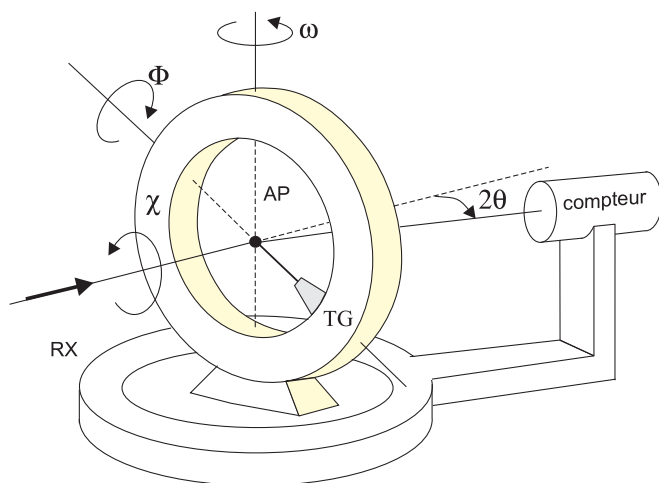


Figure 12.10

L'angle 2θ est nul quand le détecteur est aligné avec le faisceau primaire ; χ est nul quand l'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe principal ; ω est nul quand le plan du berceau est perpendiculaire au faisceau. L'origine des Φ est arbitraire. En

principe les rotations χ et Φ suffisent pour placer un nœud réciproque dans le plan équatorial en position de diffraction. Mais à cause des problèmes d'encombrement stérique, la rotation ω est indispensable. Les 4 mouvements sont commandés par des moteurs pilotés par le programme informatique de gestion de l'appareil.

Un autre type de goniomètre (*figure 12.11*) est aussi utilisé (géométrie kappa). La fabrication de ce modèle est plus simple et il y a plus de place disponible pour placer un système de régulation thermique de l'échantillon.

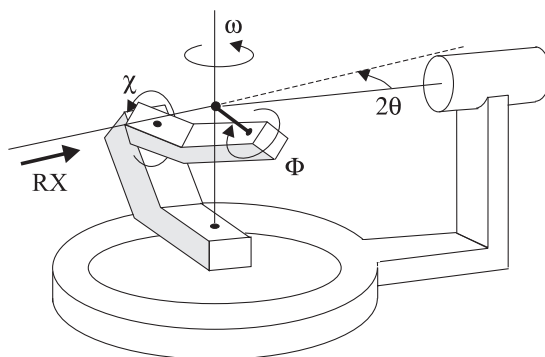


Figure 12.11

La démarche suivie lors de l'étude d'un cristal avec ces dispositifs comporte les étapes suivantes :

- collage de l'échantillon sur la tête goniométrique et centrage optique dans le faisceau,
- recherche aléatoire de taches de diffraction. À partir des données collectées on détermine l'orientation du cristal dans le repère du laboratoire (matrice d'orientation)¹ et on fait une estimation des paramètres de maille,
- affinement des paramètres de la maille. Les valeurs calculées dans l'étape précédente permettent de définir *a priori* les directions de diffraction. Les directions calculées pour des valeurs importantes de θ et pour un nombre convenable de taches sont testées et affinées. À la fin de l'opération on dispose de valeurs précises des paramètres de maille et de la matrice d'orientation,
- enregistrement de l'intensité des taches de diffraction.

Quand les paramètres de maille et la matrice d'orientation sont connus, il est possible de calculer les valeurs de Φ , χ , ω et θ pour lesquelles un nœud hkl particulier est en position de diffraction. On enregistre, dans la phase d'acquisition, l'intensité de quelques milliers de taches.

Dans cette technique, on procède à l'enregistrement des intensités tache après tache. Elle n'est donc pas adaptée à l'étude des matériaux qui sont dégradés par les rayons X comme les protéines.

1. Pour une étude détaillée, on peut consulter les Tables Internationales.

12.7 MONOCHROMATEUR À CRISTAL

Dans les méthodes de diffraction utilisant une radiation monochromatique, le choix d'un filtre pour éliminer la radiation K_β est un palliatif souvent insuffisant. Il subsiste dans le spectre les grandes et les faibles longueurs d'onde qui peuvent exciter un rayonnement de fluorescence dans l'échantillon. De plus, la superposition des radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ complique l'interprétation des spectres.

La solution consiste à utiliser un monochromateur qui isole la radiation choisie. On peut utiliser une réflexion cristalline sur une famille de plans réticulaires telle que la relation de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ soit satisfaite pour la radiation $K_{\alpha 1}$ choisie. Les harmoniques $\lambda/2, \lambda/3, \lambda/n, \dots$ sont des radiations du fond continu, donc d'intensités beaucoup plus faibles que celle de la raie $K_{\alpha 1}$. L'inconvénient est que les temps de pose sont beaucoup plus longs avec un monochromateur à cristal plan qu'avec un filtre. Pour augmenter l'ouverture du faisceau utile (et son énergie), on peut utiliser un cristal courbé mécaniquement où les plans réticulaires diffractants ont la forme d'un cylindre de révolution. Il existe divers types de monochromateurs et nous ne décrirons que le modèle le plus courant qui est le modèle Johansson.

12.7.1 Monochromateur Johansson

Dans un bloc cristallin on taille une lame à faces parallèles, cylindrique, de rayon $2R$ dont les génératrices sont parallèles aux plans réticulaires.

On l'applique au moyen d'une presse sur un cylindre M de rayon R . Le rayon de courbure des plans réticulaires est donc $2R$. Tous les rayons issus de S font avec les plans réticulaires le même angle θ . Les normales aux plans réticulaires passent par le centre de courbure de la lame N . Tous les angles SPN sont égaux à $\pi/2 - \theta$. De même tous les angles NPF des rayons diffractés valent $\pi/2 - \theta$ et donc tous les rayons diffractés convergent vers F qui donne une image monochromatique et stigmatique de S .

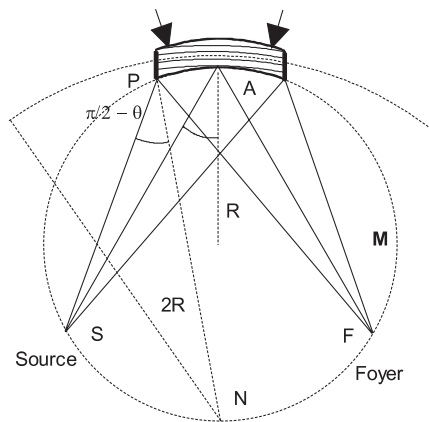


Figure 12.12

Or $SA = H = 2R \cdot \sin \theta$ et $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$. Donc la distance entre la source et le centre de la lame doit être égale à :

$$H = R \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

Si la source S est le foyer du tube, l'énergie concentrée en F est très importante. Les lames utilisées doivent bien supporter la taille, la courbure élastique et posséder

un fort pouvoir réflecteur. On utilise principalement le quartz, le graphite et le silicium. La taille du cristal et l'usinage mécanique de la presse doivent être très précis pour assurer la constance de la courbure de la lame.

Les monochromateurs se présentent sous forme de blocs compacts qui s'adaptent directement sur l'anticathode du générateur (monochromateur avant). Si l'encombrement ne le permet pas, ils sont placés entre le cristal et le détecteur (monochromateur arrière). L'utilisateur doit tenir compte, lors des mesures d'intensité, du fait que le rayonnement issu du monochromateur est polarisé.

Dans le cas le plus simple, le faisceau initial, le faisceau issu du monochromateur et le faisceau diffracté sont coplanaires. Si θ_M désigne l'angle de réflexion sur le monochromateur, le facteur de polarisation vaut alors :

$$P(\theta) = \frac{\cos^2 2\theta \cdot |\cos 2\theta_M| + 1}{1 + |\cos 2\theta_M|}$$

Chapitre 13

Méthodes de diffraction sur poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ ,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

13.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un pinceau **monochromatique** de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'*orientations aléatoires*. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Étant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$.

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident.

On peut aussi analyser le problème à partir de la construction d'Ewald. Il est possible de remplacer l'ensemble des microcristaux par un cristal unique tournant autour de O. Le réseau réciproque tourne alors autour de I et chaque nœud réciproque N décrit une sphère centrée sur le nœud origine I(000). Chacune de ces sphères découpe sur la sphère d'Ewald un cercle C normal au faisceau primaire (figure 13.1).

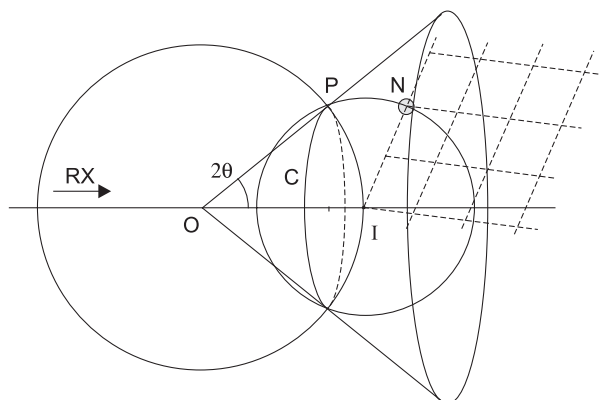


Figure 13.1

L'intersection de ces cônes avec un film plan normal au faisceau incident donne des anneaux circulaires. Il faut noter que si le nombre des microcristaux est insuffisant, les anneaux apparaissent ponctuels. À chaque valeur de d_{hkl} correspond un cône de diffraction et donc un anneau sur le film. Le dépouillement de celui-ci permet d'établir la liste des distances interréticulaires de l'échantillon étudié.

13.2 DESCRIPTION DE LA CHAMBRE DE DEBYE-SCHERRER

On utilise une chambre cylindrique (figure 13.2) qui entoure l'échantillon et qui permet d'obtenir tous les anneaux de diffraction pour les plans tels que $d_{hkl} > \lambda/2$.

La chambre comporte :

- Un **collimateur** qui limite en ouverture et en direction le faisceau incident.
- Un **puits** qui recueille le faisceau primaire le plus près possible de l'échantillon. En effet pour améliorer la précision des pointés, il faut augmenter le contraste et donc diminuer le voile du cliché par le rayonnement parasite dû à la diffusion par l'air de la chambre.

- Un **porte-échantillon** à excentrique permet de centrer optiquement celui-ci dans le faisceau.
- Le **film** est plaqué sur la paroi de la chambre. La circonférence de celle-ci (fibre neutre du film) est égale à 360 mm ($1^\circ \Rightarrow 1\text{mm}$) ou à 180 mm.

Il existe trois possibilités pour placer la coupure du film (figure 13.2) :

- (1) Le montage normal qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta < \pi/4$ (spectre direct).
- (2) Montage de Van Arkel qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta > \pi/4$ (spectre en retour).
- (3) Montage de Straumanis qui permet d'observer à la fois les anneaux du direct et ceux du retour. Ce montage du film est le plus courant.

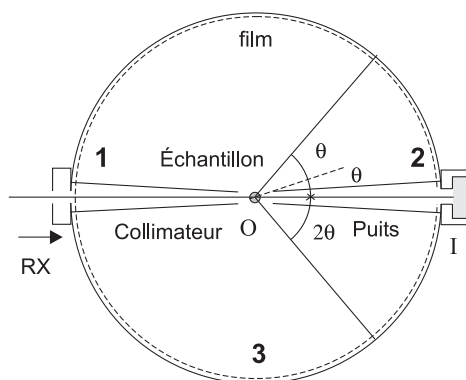


Figure 13.2

Le faisceau incident est délimité par le collimateur. Il est rendu monochromatique soit par un filtre, et comporte alors les radiations $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$, soit par un monochromateur à cristal.

L'échantillon a la forme d'un bâtonnet d'environ 0,3 à 0,5 mm de diamètre. La poudre, obtenue par broyage et tamisage, est soit collée sur un fil amorphe soit introduite dans un capillaire transparent aux rayons X (tube de Lindemann).

Remarque : Chacun des microcristaux orienté correctement diffracte dans une seule direction θ et donne donc une tache sur le film, c'est l'effet de moyenne sur l'ensemble des microcristaux qui fait que l'on observe des anneaux. On peut améliorer cet effet de moyenne en faisant tourner l'échantillon, autour d'un axe normal au faisceau, avec un moteur fixé sur la chambre.

Avec une chambre cylindrique, les cônes de diffraction forment sur le film des anneaux elliptiques dont le petit axe est égal à $4R\theta$. Il est donc inutile d'enregistrer sur le film la totalité de l'anneau.

Si on utilise un filtre pour K_β , celui-ci laisse passer $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$. On obtient sur le film deux diagrammes de diffraction superposés.

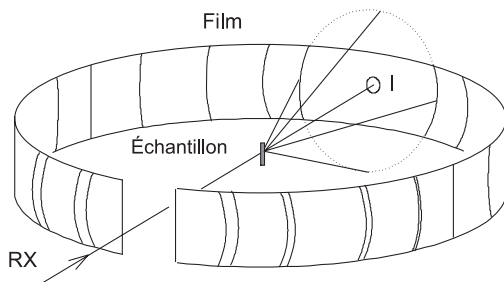


Figure 13.3

$$\text{Pour une même famille de plans on a : } 2 \cdot d_{hkl} = \frac{\lambda_{K\alpha 1}}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_{K\alpha 2}}{\sin \theta_2}$$

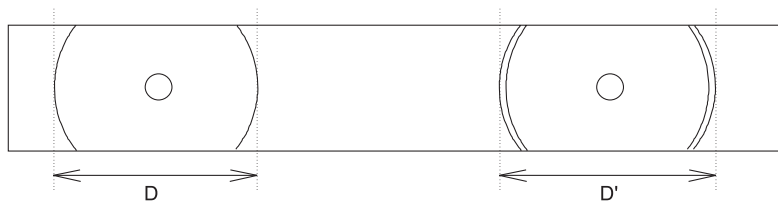


Figure 13.4

Pour $\lambda_{K\alpha Cu}$ on tire :

$$\frac{\lambda_{K\alpha 1}}{\lambda_{K\alpha 2}} = \frac{1,5406}{1,5443} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = 0,9976.$$

La séparation entre les anneaux est perceptible à partir des angles $\theta > 15^\circ$ et pour $\theta = 80^\circ$, l'écart $\Delta\theta$ vaut $0,8^\circ$. Lors des mesures il est préférable de pointer le bord intérieur de l'anneau pour le spectre direct (le doublet n'est pas résolu) et dans le retour de pointer le bord extérieur de l'anneau ou l'anneau extérieur quand le doublet est résolu. Dans ces conditions la longueur d'onde utilisée sera $\lambda_{K\alpha 1}$.

Lorsque le doublet n'est pas résolu, on peut aussi pointer le centre de la raie et utiliser comme longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1/3 \cdot (2 \cdot \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})$. Cette pondération tient compte des intensités relatives des deux composantes du doublet.

Dans le montage de Straumanis, pour un anneau du spectre direct ($0 \leq \theta \leq \pi/4$) de « diamètre » D , l'angle θ est donné par : $D/2\pi R = 4\theta/2\pi$.

Dans le retour ($\pi/4 < \theta < \pi/2$) : $D'/2\pi R = (2\pi - 4\theta)/2\pi$.

13.3 INDEXATION DES ANNEAUX

13.3.1 Mesure des d_{hkl}

On procède à la détermination la plus précise possible du diamètre des anneaux de diffraction en minimisant les causes d'erreurs systématiques. Le centrage de l'échantillon doit être particulièrement soigné ainsi que le pointé des anneaux. Pour des mesures très précises, on peut mélanger au produit étudié des substances étalons et affiner par des interpolations la mesure des d_{hkl} . En négligeant l'erreur sur λ , l'incertitude relative est :

$$\frac{\delta(d_{hkl})}{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}} \delta \left(\frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \right) = -\cotg \theta \cdot \delta\theta.$$

Elle diminue donc quand θ augmente : les mesures les plus précises sont en principe réalisées avec les derniers anneaux du retour, mais la largeur de ces anneaux (liée en outre à la largeur naturelle de la raie $K\alpha$) diminue la précision du pointé. Avec des mesures méthodiques et soignées, il est possible de déterminer les valeurs des d_{hkl} à environ $0,002 \text{ \AA}$ près.

13.3.2 Indexation des anneaux de diffraction

D'après la relation de Bragg on obtient pour chaque anneau une équation du type :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 \cdot A^{*2} + k^2 \cdot B^{*2} + l^2 \cdot C^{*2} + 2 \cdot h \cdot k \cdot A^* \cdot B^* + 2 \cdot h \cdot l \cdot A^* \cdot C^* + 2 \cdot k \cdot l \cdot B^* \cdot C^*$$

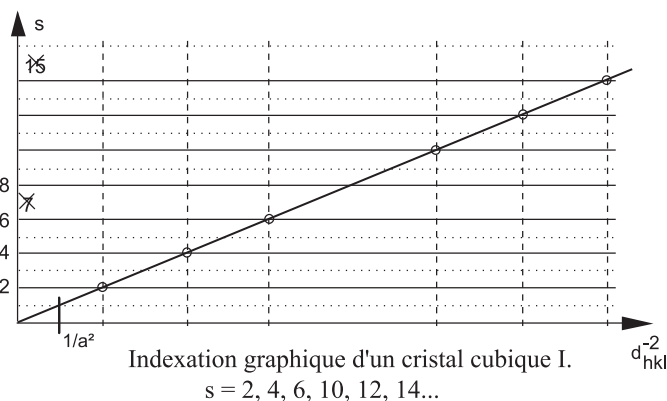
Les paramètres des vecteurs réciproques sont communs à toutes les équations et les indices h , k et l sont des *entiers* caractéristiques de chaque anneau. La résolution de ce système d'équations à 6 inconnues est *a priori* possible et il existe actuellement plusieurs programmes informatiques de calcul, capables de trouver une solution, même avec des composés de basse symétrie.

Lors d'une recherche manuelle, on peut tester les divers types de réseau possibles en commençant par les *réseaux cubiques*. Pour ces réseaux :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{s}}$$

($s = h^2 + k^2 + l^2$ est un nombre qui peut prendre toutes les valeurs positives entières à l'exception des valeurs $s = (8 \cdot p + 7)^{4q}$.)

L'indexation peut se faire rapidement en utilisant la méthode de la règle à calcul. On retourne la réglette mobile pour amener l'échelle des carrés face à l'échelle des nombres de la règle fixe. Si le l de l'échelle des carrés est en face du nombre a , au chiffre n de la réglette correspond la valeur $a/\sqrt{n}$ de la règle fixe. On marque sur la règle fixe les distances réticulaires mesurées et on déplace la réglette mobile jusqu'à ce que toutes les distances réticulaires obtenues soient en face d'un entier de la réglette. Alors en face du l de la réglette se trouve la valeur du paramètre de maille a . On peut aussi utiliser une méthode graphique : on trace les droites d'abscisses $Ox = 1/d^2$ et l'axe Oy est gradué avec les valeurs possibles de s . On recherche la droite passant par l'origine et les points ainsi définis. On obtient directement a^{-2} .



Si les indices sont quelconques, le réseau est de type **P**. Si pour tous les anneaux les hkl sont tels que la somme $h + k + l$ est paire, le réseau est de type **I** (cas de l'exemple de la figure ci-dessus). Si pour tous les anneaux les hkl sont tels que h , k , l sont simultanément pairs ou impairs, le réseau est de type **F**.

Avec une calculatrice, on peut calculer la suite des $K_i = 1/d_{i(hkl)}^2$ puis en déduire la suite $S_i = K_i/K_1$. Si le cristal est cubique primitif, S_i est la suite des entiers (sauf 7, 15, 23...). Si $2 \cdot S_i$ est une suite d'entiers pairs, le réseau est cubique I. Enfin, si $3 \cdot S_i$ donne la suite 3, 4, 8, 11, 12, 16... le réseau est cubique F.

Tableau 13.1 Valeurs de s possibles selon le mode du réseau

hkl	P	I $h + k + l = 2n$	F hkl même parité
100	1		
110	2	2	
111	3		3
200	4	4	4
210	5		
211	6	6	
220	8	8	8
300,221	9		
310	10	10	
311	11		11
222	12	12	12
320	13		
321	14	14	
400	16	16	16
410,322	17		
411,330	18	18	
331	19		19
420	20	20	
421	21		
332	22	22	
422	24	24	24

Remarques

- L'examen du tableau 13.1 montre que pour distinguer un réseau cubique **P** avec un paramètre a , d'un réseau cubique **I** avec un paramètre $a/\sqrt{2}$ il faut au moins 7 raies.

- Du fait des extinctions systématiques, des raies peuvent être absentes du diagramme.

Si la recherche échoue avec le réseau cubique, on teste les réseaux à axe principal (tétragonal, trigonal et hexagonal). Il existe des abaques (abaques de Hull et abaques de Bunn) qui facilitent la recherche. La recherche manuelle avec les réseaux de symétrie inférieure est très aléatoire.

On peut remarquer que plus la symétrie est basse plus le nombre de raies est important. Par exemple les 6 réflexions 100, 010, 001, $\bar{1}00$, $0\bar{1}0$, $00\bar{1}$ sont confondues pour un composé cubique mais donnent 2 raies distinctes avec un composé tétragonal et 3 raies distinctes avec un composé orthorhombique. *Il faut tenir compte de cette dégénérescence en hkl (multiplicité des raies) si on fait des mesures d'intensité sur les anneaux.*

La méthode de Debye-Scherrer classique permet donc de déterminer la métrique du réseau du composé mais pas sa symétrie.

13.4 CHAMBRES SPÉCIALES

13.4.1 Chambre à température variable

Pour permettre la régulation en température de l'échantillon, on perce les couvercles supérieur et inférieur de la chambre (figure 13.5) ; un cache en papier noir protège le film de la lumière ambiante. La régulation de la température de la poudre étudiée est assurée par une « soufflette » à gaz. Cette chambre permet de suivre l'évolution des valeurs des paramètres de la maille avec la température.

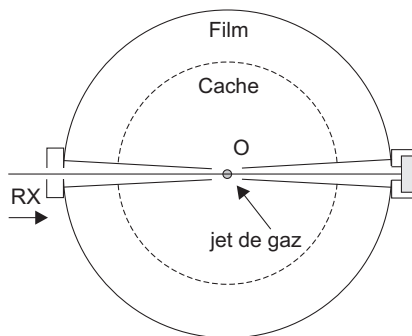


Figure 13.5

13.4.2 Chambres à focalisation

L'un des inconvénients majeurs de la chambre de Bragg est la largeur souvent excessive des anneaux qui limite la précision des pointés et des mesures d'intensité. Pour y remédier, on peut utiliser des chambres à focalisation qui donnent des raies très fines.

a) Chambre de Guinier

L'échantillon a la forme d'un arc du cercle C ; il est éclairé par un faisceau issu d'un monochromateur à cristal qui converge en F sur le cercle de focalisation C (figure 13.6). Le faisceau diffracté converge également sur le cercle C. Cette chambre permet de travailler en transmission mais uniquement pour de petits angles de diffraction.

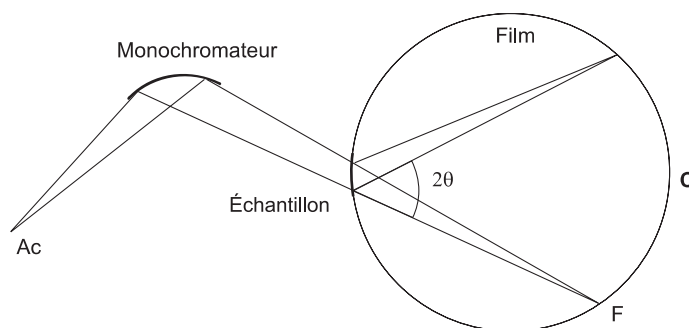


Figure 13.6

b) Chambre de Seeman-Bohlin

L'échantillon a la forme d'un arc du cercle C ; il est éclairé par un faisceau divergent à partir du point F du cercle de focalisation C (*figure 13.7*). Le faisceau diffracté converge également sur le cercle C au point G. Cette chambre permet de travailler en réflexion avec de grands angles de diffraction.

Avec ces chambres à focalisation, la durée des pauses est beaucoup faible qu'avec les chambres classiques et les anneaux sont très fins, mais comme leur réglage est délicat, ces chambres ne sont pratiquement plus utilisées.

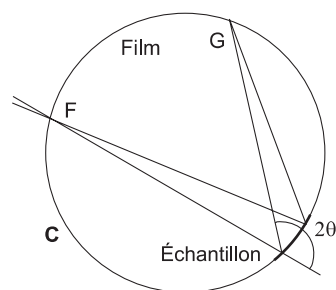


Figure 13.7

13.5 LES DIFFRACTOMÈTRES AUTOMATIQUES

La méthode classique de Debye-Scherrer nécessite des temps de pose souvent très longs, le développement du film et un dépouillement du cliché qui peut demander beaucoup de temps, aussi n'est elle plus guère utilisée. Elle a été remplacée par les méthodes utilisant les diffractomètres, plus rapides à mettre en oeuvre et dont l'exploitation des données peut être automatisée.

13.5.1 Diffractomètre à compteur proportionnel

L'échantillon (*figure 13.8.a*) est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon les appareils. Un compteur proportionnel est mobile autour du même axe de rotation. S est l'image de la source donnée par le monochromateur (montage en monochromateur *avant*). Si le support de l'échantillon tourne d'un angle θ , le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double : quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés. Pour éliminer la raie $\lambda_{K\alpha 2}$, on peut également utiliser un monochromateur à cristal, placé cette fois entre l'échantillon et le détecteur (monochromateur *arrière*).

Un système de fentes verticales (F1, F2, FD) et horizontales (fentes de Soler FS) permet d'utiliser un faisceau de hauteur importante (1 cm) donc de grande énergie.

La vitesse de rotation de l'échantillon est réglable entre environ $2^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$ et $0,125^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$.

Les valeurs des angles du goniomètre sont repérées à $0,01^\circ$ près. Des goniomètres munis de codeurs optiques permettent d'atteindre une résolution de un millième de degré.

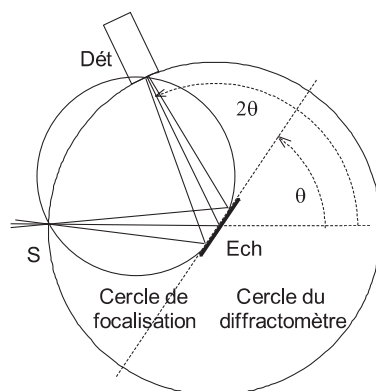


Figure 13.8.a

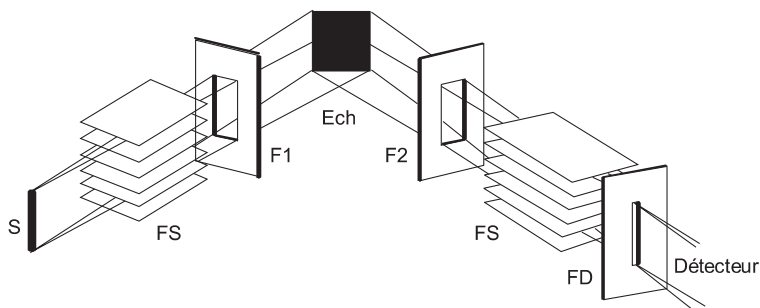


Figure 13.8.b

Avec une rotation continue de l'échantillon, il faut faire suivre le compteur d'un intégrateur dont la constante de temps lisse l'effet des fluctuations du signal enregistré, mais déforme les raies. Si la rotation est réalisée pas par pas, l'intégrateur n'est pas nécessaire et il est possible d'enregistrer correctement le profil des raies. Dans les deux cas, la vitesse de rotation doit être assez faible pour que les fluctuations aléatoires du taux de comptage soient négligeables, même pour les raies de faibles intensités. À la vitesse la plus faible, l'enregistrement complet d'un spectre demande une dizaine d'heures. Cette durée est comparable à celle exigée par un enregistrement sur un film.

Un système informatique d'acquisition de données commande le moteur d'entraînement du diffractomètre, enregistre l'intensité des rayons diffractés, détermine la position des raies et calcule les d_{hkl} . Pour les analyses de routine, on peut munir l'appareil d'un passe-échantillons automatique.

Avec les goniomètres à axe vertical, il est difficile de faire tenir la poudre sur son support. Il faut utiliser des liants et presser la poudre : les effets d'orientations préférentielles des grains de la poudre sont alors très difficiles à éviter. La condition d'orientation aléatoire des microcristaux n'est plus réalisée et les mesures d'intensité des raies sont erronées. Avec les goniomètres à axe horizontal, on peut se contenter de saupoudrer le porte-échantillon et les risques d'orientations préférentielles sont moins grands.

La figure 13.9 est un exemple de spectre de poudre enregistré avec un diffractomètre automatique en rayonnement monochromatique. L'enregistrement a été effectué en mode pas à pas, avec des pas de $0,03^\circ$. Le composé étudié est orthorhombique ce qui explique que le nombre de raies est assez important.

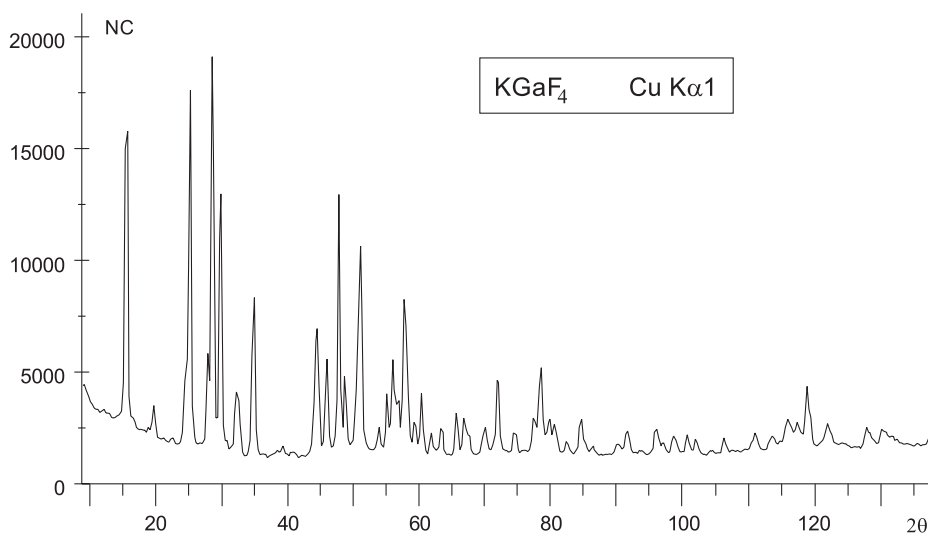


Figure 13.9

13.5.2 Diffractomètre à détecteur linéaire

Dans cette version de diffractomètre l'échantillon reste immobile et horizontal. L'anticathode, qui est suivie d'un monochromateur à cristal est placée sur un bras mobile tournant autour d'un axe horizontal. Le détecteur est également fixé sur un bras mobile autour du même axe. Les mouvements des deux bras mobiles sont couplés pour que l'angle entre le faisceau primaire et le faisceau diffracté soit égal à 2θ . Le détecteur (figure 13.10) qui a une ouverture angulaire voisine de 10° est couplé à un enregistreur multicanaux.

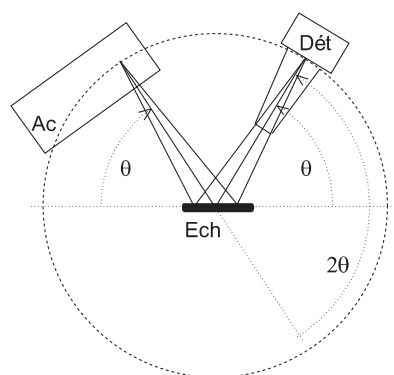


Figure 13.10

Ce détecteur qui est un compteur proportionnel dont la cathode est une grille résistante, possède une très bonne linéarité angulaire et une résolution maximale de l'ordre de $0,005^\circ$. La support d'échantillon est une lame de platine régulée en température. Si on peut utiliser cet appareil comme un diffractomètre classique, on peut

aussi l'employer en mode statique (sans mouvement de rotation). Le système permet alors de suivre de façon continue l'évolution de la petite zone du spectre de diffraction analysée par le détecteur. Ce dispositif est particulièrement adapté aux études de cinétique, d'évolution des paramètres de maille avec la température et de transitions de phases.

13.5.3 Diffractomètre à compteur courbe

Un échantillon, placé dans un tube capillaire (ou sur une plaquette), est interposé entre le faisceau et le détecteur D. On utilise le rayonnement issu d'un monochromateur à focalisation.

Le détecteur est un compteur courbe de 120° d'ouverture muni d'une lame métallique continue. Cette lame détecte les électrons de conversion produits dans un gaz d'échange par les photons diffractés par l'échantillon (figure 13.11). Les électrons créent sur la lame un courant électrique qui se sépare en deux courants i_1 et i_2 mettant les temps t_1 et t_2 pour parvenir aux extrémités du détecteur. ($T = t_1 + t_2$)

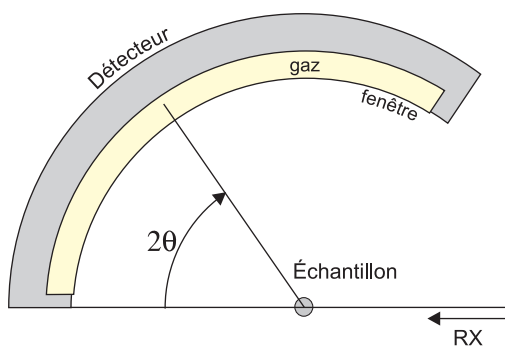


Figure 13.11

Comme T est connu, la mesure de $t_2 - t_1$ permet de déterminer t_1 et t_2 et de localiser sur la lame la position du photon diffracté (figure 13.12). La mémoire du canal correspondant est alors incrémentée. Avec un détecteur de 120° et une mémoire de 4096 canaux la précision sur les pointés est de l'ordre de $0,03^\circ$. Le temps mort du détecteur est comparable à celui d'un compteur proportionnel.

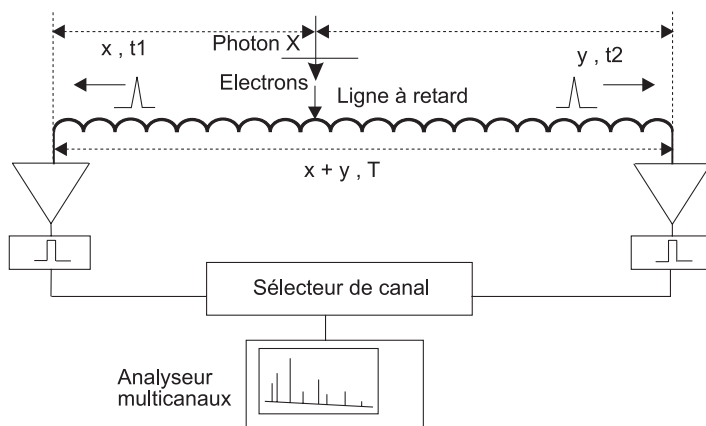


Figure 13.12

Le programme de gestion de l'analyseur permet d'afficher en permanence le contenu des mémoires sur l'écran et donc la visualisation de l'évolution du spectre. L'intérêt du détecteur courbe est qu'il permet l'acquisition d'un spectre sur 120° en un temps très court (inférieur à 10 mn) alors qu'il faut au minimum une dizaine d'heures, si l'on utilise une chambre de Debye-Scherrer ou un diffractomètre classique. Par contre, la linéarité de l'échelle angulaire n'est pas parfaite et il faut réaliser un étalonnage soigné.

13.6 APPLICATIONS DES MÉTHODES DE POUDRES

13.6.1 Identification des composées cristallisés

Chaque composé cristallin donne un diagramme de poudre unique qui constitue une sorte de « signature ».

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres constitue un puissant moyen d'identification. Dès les années 1930, on a commencé à constituer un fichier des données (Système de Hanawalt). Ce fichier a ensuite été repris vers 1940, puis développé par le groupement de l'« American Society for Testing and Materials » (A.S.T.M.) et publié sous forme de volumes puis de fiches cartonnées et enfin de microfiches.

27-1085

i

Cs ₂ NaAl ₃ F ₁₂		2CsF•NaF•3AlF ₃		dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Cesium Sodium Aluminium Fluoride				5.8	35	101			
				3.66	80	104			
				3.52	70	110			
Rad. CuKα ₁ λ 1.54051 Filter d-sp Cut off Int. I/I _{ref} Ref. Courbion G et al., <i>Mater. Res. Bull.</i> , 9 425 (1974)				3.14	55	015			
				3.05	100	113			
				3.01	85	021			
				2.887	16	202			
Sys. Rhombohedral (Hex) S.G. R $\bar{3}m$ (166) a 7.026(3) b c 18.244(5) A C 2.5966 α β γ Z 3 mp Ref. Ibid.				2.533	50	024			
				2.397	7	107			
D _h 3.818 D _m SS/FOM F _{1/2} =19(0040.24)				2.340	40	205			
				2.284	25	211			
				2.137	16	018			
				2.054	18	214			
Prepared by heating CsF, NaF and AlF ₃ in a closed system under Ar between 600 et 800 C for 12 hours, quenched to room temperature. Rhombohedral parameters: a=7.310, α=57.43° PSC: hR18.				2.028	30	300			
				1.980	3	027			
				1.946	10	125			
				1.924	50	303			
				1.824	30	208			

© 1994 JCPDS International Centre for Diffraction. All rights reserved.
Reproduction autorisée par « International Centre for Diffraction Data »

© 1994 JCPDS International Centre for Diffraction. All rights reserved.
Reproduction autorisée par « International Centre for Diffraction Data »

Figure 13.13 Reproduction d'une carte du fichier J.C.P.D.S.

- 6 – Constantes optiques : $\epsilon\alpha$, $\eta\omega\beta$, $\epsilon\gamma$ = indices de réfraction, Sign = Signe optique, $2V$ = angle entre les axes optiques.
- 7 – Informations complémentaires (analyse chimique, méthode de synthèse...).
- 8 – Marque de qualité. Une étoile $\star$ signale des données très précises, un **i** des données assez précises, un cercle $\bigcirc$ des données peu fiables, un C des données calculées à partir de la structure, un **R** signale le résultat d'un affinement par la méthode de Rietveld.
- 9 – Liste de l'ensemble des d_{hkl} , des intensités et des indices de Miller.

Avec les outils informatiques actuels, il est très facile de comparer le spectre d'une poudre, enregistré avec un diffractomètre automatique, avec ceux de la base de données et d'identifier ainsi un composé ou un mélange de composés.

13.6.2 Analyse quantitative de composées cristallisés

On considère un mélange d'espèces cristallines connues dont on veut déterminer les concentrations massiques c_i . Pour chaque espèce i on mesure l'intensité I_i d'une raie intense et on la compare à l'intensité I_i^0 de la même raie mesurée dans un mélange de concentration connue c_i^0 . En principe le rapport des concentrations c_i^0/c_i est égal au rapport des intensités I_i^0/I_i . En fait, la relation n'est en général pas vérifiée, à cause des effets d'absorption par l'échantillon.

Il faut ajouter au mélange un étalon de référence, pour lequel les intensités relatives des raies sont connues et effectuer ensuite la correction des effets de l'absorption. On peut déterminer la composition d'un mélange à quelques % près.

13.6.3 Détermination des paramètres de maille

Les principes de la détermination des paramètres de maille sont indiqués au paragraphe 13.3.2. La méthode est rapide à mettre en oeuvre et la précision des mesures des paramètres atteint 10^{-5} . Quand une telle précision est exigée, on mélange à l'échantillon étudié des poudres étalons (silicium, diamant...) dont les d_{hkl} sont connus avec une précision de 10^{-6} . Les positions des raies du composé étudié sont affinées par interpolation avec celles des étalons.

Si le porte-échantillon est muni d'un dispositif de régulation de température, il est possible d'étudier avec cette technique la variation des paramètres avec la température (thermodilatométrie). C'est la méthode la plus précise pour déterminer les coefficients de dilatation thermique des matériaux.

13.6.4 Étude de textures

Pour certains matériaux l'orientation des microcristaux n'est pas aléatoire et certaines orientations prédominent. Cette orientation préférentielle ou **texture** peut provenir de la géométrie des microcristaux ou des traitements subis.

Pour les *textures de fibres*, les cristallites ont une de leurs rangées [uvw] orientée dans une direction commune (axe de fibre). Le diagramme de diffraction obtenu est intermédiaire entre un diagramme de cristal tournant autour de la rangée [uvw] et un diagramme de poudre (anneaux d'intensité uniforme) : on observe des anneaux avec des renforcements en arcs, centrés sur les points où on observerait les taches de cristal tournant.

Pour les *textures en feuillets*, les cristallites ont tendance à avoir les normales aux plans des feuillets orientées dans la même direction : seules les réflexions qui correspondent aux plans des feuillets apparaissent sur le cliché [raies 00 ℓ pour des plans (001)]

13.6.5 Étude de transitions de phase

Si le porte-échantillon est muni d'un dispositif de régulation de température, il est possible d'étudier avec cette méthode les transitions de phase structurale.

S'il y a apparition dans le milieu cristallin d'une nouvelle périodicité, multiple de la périodicité initiale, il apparaît dans le diagramme des nouvelles raies de diffraction dites *raies de surstructure*. Si pour une famille de plans réticulaire (hkl) l'équidistance d_{hkl} devient $n \cdot d_{hkl}$ le paramètre réciproque N_{hkl}^* devient N_{hkl}^* / n .

Si la transition de phase se traduit par un abaissement de symétrie on peut observer une levée de dégénérescence pour certaines raies de diffraction. Par exemple, lors d'une transition cubique $\Leftrightarrow$ tétragonal une raie cubique (100) de multiplicité égale à 6 éclate en deux composantes : une raie (001) de multiplicité 2 et une raie (100) de multiplicité 4. L'analyse de ces éclatements permet de préciser la filiation entre les groupes des différentes phases.

La méthode permet également l'étude des *transitions ordre-désordre*.

Considérons, par exemple, l'alliage AuCu_3 qui présente une telle transition. Dans la phase désordonnée obtenue par une trempe du composé à une température supérieure à 425 °C, la répartition des atomes est aléatoire. La figure de diffraction est identique à celle d'un cristal ayant le même réseau (P en l'occurrence) et un seul type d'atome C. Si f_A et f_B désignent les facteurs de diffusion atomique des constituants A et B qui sont présents dans les proportions p_A et p_B ($p_A + p_B = 1$), le facteur de diffusion atomique de l'atome unique fictif C est ($p_A \cdot f_A + p_B \cdot f_B$).

Dans cette phase désordonnée, on peut considérer que des atomes fictifs $C = [1/4\text{Au} + 3/4\text{Cu}]$ occupent les sites 0, 0, 0 ; $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$ et 0, $1/2, 1/2$.

Dans la phase ordonnée, obtenue par recuit, les positions atomiques sont :

Au en 0, 0, 0 ; Cu en $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$ et 0, $1/2, 1/2$.

Les facteurs de structure des raies de diffraction sont donc :

pour h, k, l de même parité :

$$(F_{hkl})_{\text{Ord}} = f_{\text{Au}} + 3 \cdot f_{\text{Cu}}$$

$$(F_{hkl})_{\text{Des}} = f_{\text{Au}} + 3 \cdot f_{\text{Cu}}$$

et pour hkl de parités mixtes :

$$(F_{hkl})_{\text{Ord}} = f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}} \quad (\text{raies de surstructure}).$$

$$(F_{hkl})_{\text{Des}} = 0$$

Le diagramme de diffraction de la phase ordonnée présente les mêmes raies que la phase désordonnée avec en plus des raies, dites de « surstructure », dont l'intensité est beaucoup plus faible que celle des raies « normales ».

13.6.6 Détermination des structures

Certaines structures très simples dépendent seulement de quelques paramètres. (NaCl, CsCl, rutile...). Leur résolution par la méthode de Debye-Scherrer est très rapide. Mais dans le cas le plus général, pour déterminer la structure d'un cristal, il faut résoudre un système qui comporte 9 inconnues pour chaque atome du motif : les 3 coordonnées de position et les 6 paramètres d'agitation thermique. Or avec un diagramme de poudre on dispose seulement comme données des 20 à 40 intensités des raies du spectre.

Quand la synthèse de monocristaux de taille suffisante est impossible, la méthode des poudres est pourtant la seule utilisable. **Rietveld** a proposé en 1969 une méthode qui permet la résolution de structures de complexité moyenne à partir des spectres de poudres. Cette méthode est basée sur la *simulation du profil des raies* de diffraction. On se donne un modèle *a priori* de la structure et ce modèle est ensuite affiné par la comparaison, point par point, des profils calculés et mesurés. Le spectre est enregistré en mode pas à pas. Des positions des raies, on déduit les paramètres de maille. De l'indexation et des extinctions systématiques possibles, on essaie de déterminer un groupe d'espace. À partir de considérations physico-chimiques ou de règles d'isotypie avec d'autres composés voisins du composé étudié, on propose un modèle structural.

Pour chaque pas i , on calcule l'intensité I_i^c et on la compare à l'intensité mesurée I_i^{ob} . La méthode (moindres carrés) consiste à minimiser la quantité :

$$S = \sum_i \omega_i \cdot |I_i^{\text{ob}} - I_i^c|^2$$

(ω_i est un facteur de pondération fonction de la qualité de la mesure et I_i^c est la somme des contributions des raies de Bragg voisines du pas i étudié).

$$I_i^c = s \cdot \sum_k m_k \cdot LP_k \cdot |F_k|^2 \cdot G(\Delta\theta_{ik}) + I_i^{\text{fc}}$$

I_i^{fc} est l'intensité du fond continu, s un facteur d'échelle, m_k la multiplicité de la raie, LP_k la correction de Lorentz et de polarisation, F_k le facteur de structure, $\Delta\theta_{ik} = 2 \cdot (\theta_i - \theta_k)$ et $G(\Delta\theta_{ik})$ la fonction de profil des raies.

Il existe un grand nombre de fonctions analytiques G possibles. On peut utiliser des lorentziennes, des gaussiennes, des mélanges de lorentziennes et de gaussiennes

(pseudo-Voigt). Dans ce dernier cas, si L_k est la largeur à mi-hauteur on a après normalisation ($0 \leq x \leq 1$) :

$$G = x \frac{2}{\pi \cdot L_k} (1 + 4 \cdot X_{ik}^2)^{-1} + (1 - x) \cdot 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{L_k} e^{-4 \cdot \ln 2 \cdot X_{ik}^2}$$

On utilise également comme fonction G , la convolution d'une lorentzienne par une gaussienne (Voigt pure).

Les paramètres à ajuster dans la méthode de Rietveld sont : les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique, les paramètres de la fonction G et le fond continu. Plusieurs programmes informatiques performants sont maintenant disponibles pour l'exploitation en routine de cette méthode. Une bonne connaissance de la fonction d'appareil (tests sur des échantillons témoins) est toutefois indispensable. Il faut également veiller à obtenir une répartition parfaitement aléatoire des microcristaux dans l'échantillon.

Cette méthode est particulièrement utilisée en diffraction de neutrons. Il est en effet souvent impossible de réaliser la croissance de cristaux, possédant une taille suffisante, pour pouvoir être étudiés par les méthodes de diffraction des neutrons sur monocristaux.

Cette liste, non limitative, d'applications des méthodes de poudre montre l'intérêt de cette technique utilisée en routine dans de nombreux laboratoires.

Chapitre 14

Diffraction des neutrons et des électrons

Les techniques de diffraction des neutrons et des électrons par les cristaux sont complémentaires des méthodes de diffraction des rayons X. Le lecteur trouvera dans ce chapitre quelques idées générales sur ces méthodes particulières de diffraction, mais devra se reporter à des ouvrages spécialisés pour une étude plus approfondie.

14.1 DIFFRACTION DES NEUTRONS

14.1.1 Production et détection

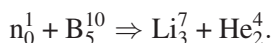
Les neutrons produits au cours des réactions de fission dans un réacteur nucléaire sont très rapides et possèdent une grande énergie. La longueur d'onde de De Broglie associée $\lambda = h/mv$ est très faible et peu adaptée aux expériences de diffraction. On fait donc passer le flux de neutrons dans un ralentisseur (eau lourde ou graphite) pour les « thermaliser » par collisions. Les neutrons, ayant subi un grand nombre de collisions avec les atomes du modérateur, sont en équilibre thermique avec ces atomes et leur énergie cinétique moyenne est liée à la température du milieu ralentisseur par la relation :

$$\frac{1}{2}m \cdot v^2 = \frac{3}{2}k \cdot T$$

La longueur d'onde moyenne est donc :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{h^2}{3m \cdot k \cdot T}} = \frac{25,14}{\sqrt{T}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, T \text{ en Kelvin})$$

Pour une température égale à 0 °C, la longueur d'onde est égale à 1,55 Å et donc adaptée à la diffraction par les cristaux. Comme la distribution des vitesses suit une loi de Maxwell, le rayonnement émis est polychromatique. On utilise un monochromateur à cristal (Ge, Cu, Zn, Pb) pour sélectionner une longueur d'onde particulière. La figure 14.1 représente le schéma de principe d'un diffractomètre à neutrons. Un collimateur en cadmium dirige le faisceau de neutrons primaires sur le cristal du monochromateur. Un second collimateur permet de sélectionner la radiation utile. Pour détecter les neutrons, on détecte les particules chargées, créées lors d'une réaction nucléaire qui intervient dans le détecteur. On utilise du bore qui présente une section efficace importante pour les neutrons thermiques.



Les rayons diffractés sont analysés par des compteurs proportionnels remplis de BF₃ ou par des scintillateurs enrichis en B¹⁰ qui détectent les particules chargées, formées lors de l'ionisation des atomes légers produits.

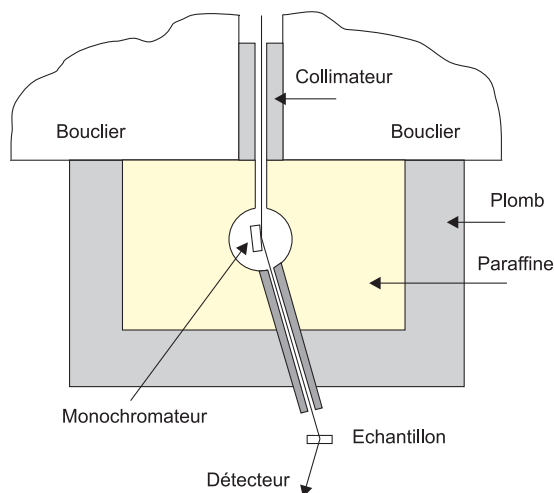


Figure 14.1

On peut également produire les neutrons par « spallation » : des protons de haute énergie (≈ 1 MeV) sont envoyés de manière pulsée sur une cible en uranium. Chaque proton génère environ 25 neutrons. Ces neutrons, de haute énergie, sont émis en un temps très bref (environ 0,4 μ s).

14.1.2 Diffusion des neutrons

L'interaction des neutrons avec la matière a deux origines, l'interaction avec les noyaux et l'interaction du moment magnétique associé au spin des neutrons avec les moments magnétiques des atomes de la cible.

L'interaction **neutron-noyau** dépend des forces nucléaires à courte distance. La dimension du noyau ($\approx 10^{-15}$ cm) est négligeable devant la longueur d'onde

associée au neutron incident ; le noyau se comporte comme un point et le facteur de diffusion b_0 est indépendant de l'angle de diffraction. L'interaction neutron-noyau se traduit par la formation d'un noyau instable qui se désexcite par émission d'un neutron. Pour certaines énergies, il peut y avoir un effet de résonance et le facteur de diffusion peut être négatif (H^1 , Ti^{48} , Mn^{55}) ou peut comporter une partie imaginaire (Cd^{113}). Le calcul des facteurs de diffusion est complexe et les valeurs utilisées sont des valeurs empiriques.

La section efficace est fonction de la configuration du noyau. Elle n'est pas liée au numéro atomique Z de l'atome et elle est très sensible à la configuration isotopique du noyau. Les amplitudes de diffraction des neutrons et des rayons X (pour $\theta = 0$) sont comparées pour quelques éléments dans le tableau 14.I. (unités en 10^{-12} cm).

Tableau 14.1 Coefficients de diffusion des rayons X et des neutrons.

Élément	Z	b Neutrons	f ($\theta = 0$) Rayons X
H ¹	1	-0,38	0,28
H ²	1	0,65	0,28
O	8	0,58	2,25
Si	14	0,40	3,95
Fe ⁵⁴	26	0,42	7,30
Fe ⁵⁶	26	1,01	7,30
Fe ⁵⁷	26	0,23	7,30
Pb	82	0,96	23,1

Le **moment magnétique** nucléaire I du noyau peut influencer sur le facteur de diffusion des neutrons. Le spin du neutron peut se coupler avec I en mode parallèle ou antiparallèle pour donner un spin total $J = I \pm \frac{1}{2}$ et des facteurs de diffusion b^+ et b^- . Il y a au total $\{2(I + \frac{1}{2}) + 1\} + \{2(I - \frac{1}{2}) + 1\} = 2(2I + 1)$ états possibles dont la fraction $\omega^+ = \frac{2(I + \frac{1}{2}) + 1}{2(2I + 1)} = \frac{I + 1}{2I + 1}$ pour les spins parallèles avec un facteur b^+ et la fraction $\omega^- = \frac{2(I - \frac{1}{2}) + 1}{2(2I + 1)} = \frac{I}{2I + 1}$ pour les spins antiparallèles avec un facteur b^- . Le facteur de diffusion $b_M = \omega^+ \cdot b^+ + \omega^- \cdot b^-$ donne la contribution cohérente des moments nucléaires.

Les atomes qui possèdent un moment magnétique lié à la présence d'électrons non appariés interagissent avec le moment magnétique du neutron et donne une diffusion additionnelle qui est fonction de $\sin \theta / \lambda$.

Les facteurs de diffusion nucléaires et magnétiques ont des ordres de grandeurs comparables. Dans le calcul des valeurs des facteurs de diffusion, il faut tenir compte des abondances isotopiques des noyaux de l'échantillon.

14.1.3 Particularités des méthodes de diffraction de neutrons

Les interactions sont 10^3 à 10^4 fois plus faibles qu'avec les rayons X : de hauts flux et de gros cristaux sont nécessaires pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.

Il n'y a pas de relation entre b et Z : il est possible de distinguer des atomes ayant des numéros atomiques voisins ($b_{\text{Mn}} = -0,36$ et $b_{\text{Fe}} = 0,96$) et de localiser précisément les atomes légers. Les atomes d'hydrogène qui sont pratiquement invisibles en diffraction de rayons X ont un coefficient de diffusion tel que leur localisation est aisée avec les neutrons.

Lors d'une détermination structurale par analyse de Fourier, on obtient la position des noyaux avec les coefficients nucléaires et la distribution de la densité des spins avec les coefficients magnétiques.

Les coefficients nucléaires sont indépendants de $\sin \theta/\lambda$: on peut obtenir pour la diffraction aux grands angles, une précision supérieure à celle obtenue en diffraction des rayons X.

L'énergie des neutrons de longueur d'onde voisine de $1 \text{ \AA}$ est de l'ordre de $0,08 \text{ eV}$. Cette énergie est comparable aux énergies des modes de vibration thermiques du cristal. Il y a **diffusion inélastique** des neutrons thermiques. Le rayonnement diffusé n'a plus la fréquence Ω du rayonnement incident mais une fréquence $\Omega' = \Omega \pm \omega$, ω étant la fréquence de l'onde élastique diffusante. Pour les rayons X, Ω et ω sont respectivement de l'ordre de 10^{18} et 10^{12} Hz ; par conséquent, le changement de fréquences est indécélable.

Au contraire, la différence entre l'énergie des neutrons incidents et celle des neutrons diffusés est facile à mesurer et représente le phonon $\hbar \omega$ responsable de la diffusion. Comme la géométrie de l'expérience détermine la valeur du vecteur d'onde du phonon, la diffusion inélastique des neutrons permet l'étude des courbes de dispersion des ondes élastiques dans le cristal.

14.1.4 Méthode du temps de vol

Avec les sources à spallation il est possible de faire une analyse temporelle de la figure de diffraction au lieu d'en faire une analyse angulaire. La technique des neutrons pulsés est maîtrisée depuis 1981. Les neutrons produits sont ralentis par un modérateur. Ils sont tous produits au même temps origine, mais ont des énergies et des vitesses différentes. Les neutrons de différentes longueurs d'onde sont détectés en fonction de leurs temps d'arrivée dans le détecteur (méthode du temps de vol). Soit L la distance totale parcourue avant le détecteur : $m \cdot v = m \cdot L/t = h/\lambda$. Le détecteur reçoit les neutrons diffusés à l'angle de diffraction fixe θ_0 . Une famille de plans (hkl) diffracte la longueur d'onde $\lambda_{hkl} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_0$. Pour cette famille le temps de vol sera :

$$t_{hkl} = \frac{m}{h} L \cdot \lambda_{hkl} = \frac{2m}{h} L \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_0$$

(Pour un $d_{hkl} \approx 1 \text{ \AA}$ et $L \cdot \sin \theta_0 \approx 14 \text{ m}$, le temps de vol est de l'ordre de 7 ms .)

14.1.5 Structures magnétiques

La diffraction des neutrons révèle directement la carte des orientations des moments magnétiques dans les cristaux.

Considérons comme exemple le composé MnO . Au-dessus de 120 K, les diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons sont identiques. Le composé possède une structure cubique (type NaCl) avec un paramètre de maille (maille chimique) $a = 4,43 \text{ \AA}$. Aux températures inférieures à 120 K, (température de Néel), le spectre de diffraction des neutrons présente des raies supplémentaires et son étude montre que le paramètre de maille (maille magnétique) vaut $8,86 \text{ \AA}$. L'analyse des spectres montre que dans un plan (111) les moments magnétiques des ions Mn^{2+} sont tous parallèles et que dans deux plans (111) successifs les moments sont antiparallèles. (composé antiferromagnétique)

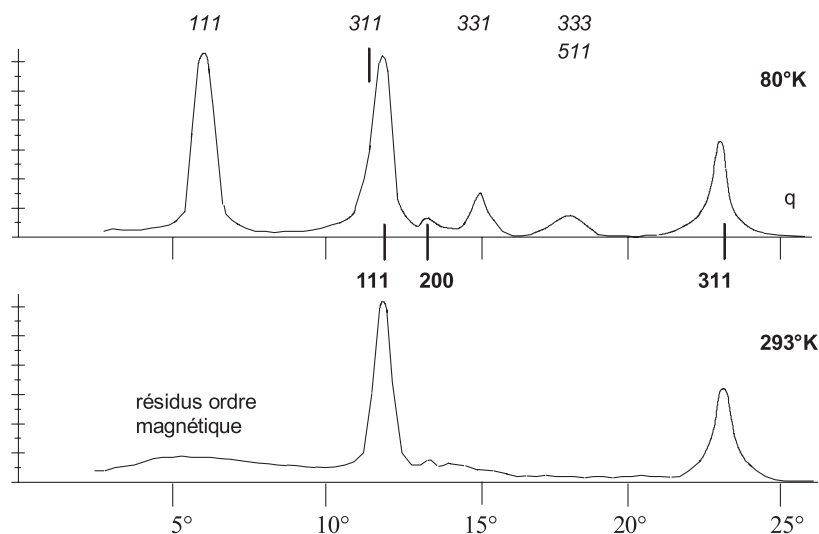


Figure 14.2 D'après Shull et Al Phys. Rev. 83, 1951.

Indices en gras : raies de la maille chimique. Indices en italique : maille magnétique.

La diffraction des neutrons est un outil puissant et très utilisé pour l'étude des structures magnétiques complexes (ferromagnétiques, antiferromagnétiques, héli-magnétiques...).

14.1.6 Absorption des neutrons

Pour les neutrons, on peut également définir un coefficient d'absorption massique. Les valeurs sont beaucoup plus faibles que pour les rayons X. Seuls quelques éléments (Bore, Cadmium, Gadolinium), présentent des coefficients d'absorption importants. Le tableau 14.2 indique à titre d'exemple les valeurs des coefficients μ

d'absorption massique (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et les épaisseurs e (en cm) de matériaux nécessaires pour produire une atténuation de 99 % du faisceau incident pour divers rayonnements.

Tableau 14.2 Coefficients d'absorption massique.

Rayonnement	Be	Al	Cu	Pb
RX $\text{CuK}\alpha$ (8 keV)	$\mu = 1,50$ $e = 1,67$	$\mu = 48,6$ $e = 0,035$	$\mu = 52,9$ $e = 0,01$	$\mu = 232$ $e = 0,0017$
RX $\text{MoK}\alpha$ (17 keV)	$\mu = 0,298$ $e = 8,3$	$\mu = 5,16$ $e = 0,33$	$\mu = 50,9$ $e = 0,01$	$\mu = 120$ $e = 0,0034$
Neutrons ($\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$) (0,035 eV)	$\mu = 0,0003$ $e = 8900$	$\mu = 0,003$ $e = 600$	$\mu = 0,021$ $e = 26$	$\mu = 0,0003$ $e = 1430$
Electrons (100 keV)	$39 \cdot 10^{-4}$	$42 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$

14.2 DIFFRACTION DES ÉLECTRONS

14.2.1 Production et détection

Les faisceaux d'électrons sont obtenus par l'émission d'un filament chauffé et sont accélérés par une haute tension V . Leur énergie cinétique est :

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot V$$

La longueur d'onde associée s'écrit donc : $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot V}}$

Si on tient compte de la correction relativiste de la masse, la longueur d'onde associée devient :

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{E(1 + 0,979 \cdot 10^{-6} \cdot E)}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, E \text{ en eV})$$

Pour les énergies inférieures à 100 keV on peut négliger la correction relativiste et utiliser la relation simplifiée :

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{E}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, E \text{ en eV})$$

Pour une tension de 100 kV la longueur d'onde est égale à 0,037 $\text{\AA}$.

Le faisceau obtenu est donc monochromatique. Des lentilles électromagnétiques réduisent la divergence du faisceau à 10^{-3} ou 10^{-4} radians. Deux gammes d'énergie sont utilisées : les électrons de haute énergie ($V \approx 50 - 120 \text{ kV}$, soit $\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$) et les électrons de basse énergie ($V \approx 10 - 300 \text{ V}$, $\lambda \approx 4 - 1 \text{ \AA}$).

L'absorption par la matière est considérable (tableau 14.2) et la diffraction en transmission n'est utilisable que pour des échantillons très minces ($e = 10^{-5}$ à 10^{-7} cm).

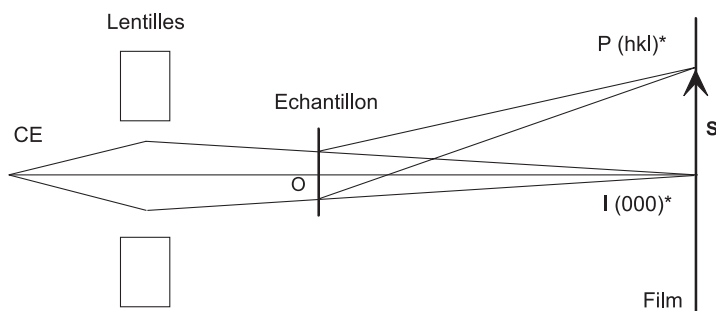


Figure 14.3

Les détecteurs doivent, du fait de l'importance de l'absorption, pouvoir travailler dans le vide et sans fenêtre. Les écrans fluorescents permettent l'observation directe de la figure de diffraction et permettent un positionnement dynamique de l'échantillon dans le faisceau. Les films sont également très sensibles aux électrons. On utilise également comme détecteurs des scintillateurs et des jonctions p-n au silicium reliées à des dispositifs à transfert de charges.

14.2.2 Facteur de diffusion pour les électrons

On peut décomposer l'interaction des électrons avec la matière en trois processus :

- Absence d'interaction.
- Diffusion élastique par le potentiel coulombien des noyaux.
Comme la masse du noyau est très supérieure à celle de l'électron, il n'y a pas de perte d'énergie pendant l'interaction.
- Diffusion inélastique par interaction avec les électrons de la cible.

On montre (formule de Mott) que le coefficient de diffusion des électrons f_S^e s'exprime en fonction du facteur de diffusion f_S^X des rayons X et du numéro atomique Z par la relation :

$$f_S^e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m \cdot e^2}{2 \cdot h^2} \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} (Z - f_S^X)$$

En exprimant f_S^e et λ en m, on tire : $f_S^e = 2,40 \cdot 10^8 \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} (Z - f_S^X)$

14.2.3 Particularités des méthodes de diffraction d'électrons

- Les facteurs de diffusion des électrons sont plus importants que ceux des rayons X : il est possible de travailler sur des échantillons de très petite taille.
- La dépendance de f avec le numéro atomique Z est moins marquée que pour les rayons X : les atomes légers, en présence d'atomes lourds, seront plus facile à localiser.

- Comme la longueur d'onde λ est très faible devant les distances interréticulaires, on peut assimiler $\sin \theta$ à θ . L'expression de la loi de Bragg devient :

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

Les angles de diffraction valent quelques degrés.

- Le rayon de la sphère d'Ewald (OI sur la *figure 14.3*) est très grand par rapport aux vecteurs de base de la maille réciproque. On peut assimiler la sphère à son plan tangent et utiliser un film *plan* comme détecteur.
- En transmission, l'épaisseur de l'échantillon doit être très faible à cause de l'absorption : il y a un relâchement important des conditions de Laue dans la direction normale au plan de l'échantillon. Si le faisceau est parallèle à la rangée directe $[uvw]$, le diagramme reproduit le plan réciproque $(uvw)^*$ qui passe par l'origine. Les taches de ce plan, caractérisées par le vecteur $\mathbf{S} = \mathbf{IP}$, correspondent aux réflexions h, k, l telles que : $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$.

La figure de diffraction est la projection gnomonique du plan réciproque contenant l'origine.

- Comme il est possible d'obtenir les diagrammes de diffraction de micro-cristaux, on peut utiliser cette technique pour analyser finement des échantillons polycristallins.
- À cause de l'absorption les techniques de diffraction des électrons à basse énergie sont uniquement utilisables pour les études de surfaces.

Le système de diffraction des électrons en lumière parallèle est en général couplé à un système d'imagerie (microscope électronique à transmission). On sélectionne en mode imagerie les microcristaux et on analyse ensuite leurs figures de diffraction (*figure 14.4*).

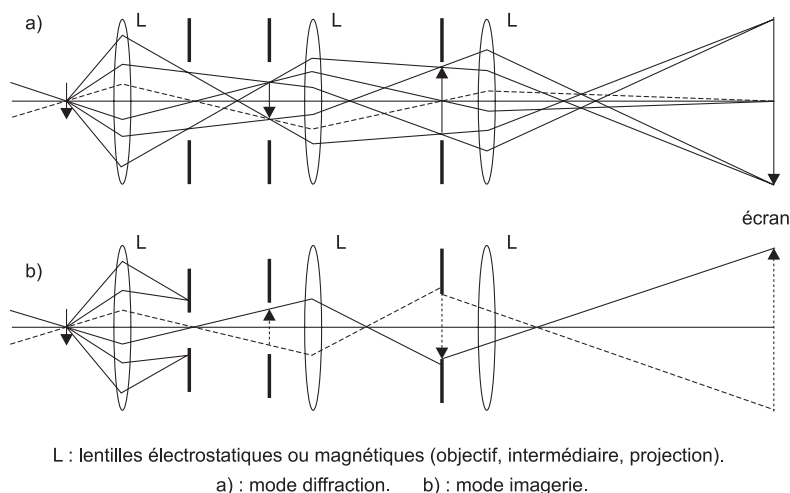


Figure 14.4 Schémas de principe d'un microscope électronique à transmission et du dispositif de diffraction.

Chapitre 15

Principes de la détermination des structures

Si la position des taches de la figure de diffraction d'un cristal dépend uniquement des paramètres de la maille, l'amplitude du rayonnement diffracté est fonction de la position des atomes dans cette maille. Pour une structure connue, il est aisé de déterminer *a priori* la figure de diffraction. Par contre, la résolution du problème inverse est beaucoup plus difficile : seule l'intensité (qui est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée) des taches de diffraction est accessible à l'expérience. Il faut trouver des artifices pour reconstituer, à partir des données expérimentales, la phase de l'onde diffractée. C'est un problème délicat dont la résolution est maintenant facilitée par la puissance des outils de calcul numérique.

Avant d'effectuer la détermination de la structure, le cristallographe doit procéder à un certain nombre d'études préliminaires : paramètres de la maille, contenu brut de la maille, groupe ponctuel et groupe spatial du cristal. Nous nous limiterons ici à la présentation des principes des méthodes de détermination des structures.

15.1 DÉTERMINATION DE LA MAILLE

15.1.1 Détermination des paramètres de maille

Les mesures optiques sur monocristal avec un goniomètre à deux cercles permettent la détermination des angles entre les vecteurs de base et les valeurs de leurs rapports. Elles facilitent l'orientation du cristal pour les études ultérieures. Plusieurs méthodes de diffraction sont utilisables pour déterminer les paramètres. Les méthodes de cristal

tournant donnent sans ambiguïté la valeur des paramètres des rangées mais supposent l'orientation fine d'un cristal. Les méthodes de poudre n'exigent pas la synthèse d'un monocristal et permettent d'obtenir une meilleure précision mais s'appliquent difficilement aux composés de basse symétrie. Les diffractomètres à 4 cercles donnent également une précision satisfaisante.

15.1.2 Contenu de la maille

La formule chimique brute est déterminée par analyse chimique ou par spectrométrie, ce qui permet la détermination de la masse molaire M . La connaissance des paramètres de maille permet le calcul du volume V de la maille élémentaire. On mesure la masse volumique μ du composé. Le nombre d'unités structurales z par maille est calculé par la relation : $z = \mu \cdot V \cdot N/M$ (N : nombre d'Avogadro). z est nécessairement entier. La masse volumique mesurée est en générale inférieure à la masse volumique théorique à cause des inclusions dans les échantillons.

15.2 DÉTERMINATION DU GROUPE D'ESPACE

15.2.1 Détermination du groupe de symétrie ponctuelle

Pour procéder à la détermination de la classe, on recoupe les informations obtenues par les méthodes suivantes :

a) *Étude morphologique*

En présence de formes propres à une classe ou d'association de formes, l'examen morphologique permet la détermination directe de la classe du cristal et l'orientation de ses axes. Pour éviter les ambiguïtés liées aux formes non modifiées par les mériédries (ainsi le cube est une forme possible dans toutes les classes cubiques), il faut étudier un grand nombre de cristaux obtenus par des méthodes de croissance différentes, car celles-ci peuvent avoir une influence considérable sur le faciès des échantillons. L'étude microscopique des germes de nucléation révèle, en particulier, des formes à grande vitesse de croissance qui disparaîtront ultérieurement et dont la présence peut indiquer la classe.

b) *Étude des figures de corrosion*

Lors de l'attaque du cristal par un solvant, on fait apparaître en négatif des formes à croissance rapide. La symétrie de ces figures de corrosion donne des indications sur la classe du cristal. Cette technique peut être utilisée sur des cristaux ne présentant pas de faces naturelles.

c) Examens en lumière polarisée

En lumière polarisée, les cristaux cubiques sont isotropes, les cristaux à axe principal sont uniaxes et les autres sont biaxes. Il faut toutefois tenir compte de possibles biréfringences accidentelles ou au contraire de biréfringences trop faibles pour pouvoir être observées.

d) Diagrammes de Laue

La méthode de Laue permet de déterminer la classe de Laue de l'échantillon. La symétrie du cliché indique en effet les éléments de symétrie en zone avec le faisceau incident. À cause de la loi de Friedel, il est impossible de préciser à partir des seuls clichés de Laue si l'échantillon étudié est ou non centrosymétrique. Pour tenter de lever cette indétermination on doit faire appel à diverses études physiques complémentaires.

e) Études physiques¹

Certains cristaux se polarisent sous l'effet d'un changement de température : c'est la *pyroélectricité*. Cet effet ne peut exister que dans les classes dont les opérations de symétrie laissent invariant le vecteur pyroélectrique. Les 10 classes possibles (classes polaires) sont :

- **1** : le vecteur peut avoir une direction quelconque.
- **m** : le vecteur est parallèle au miroir.
- **2, mm2, 3, 3 m, 4, 4mm, 6, 6mm** : le vecteur est parallèle à l'axe unique.

La *piézoélectricité* correspond à l'apparition d'un moment électrique sous l'effet d'une contrainte (effet direct) ou à une déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique (effet inverse). L'étude de l'action des opérations de symétrie sur les coefficients du tenseur piézoélectrique (de rang trois) montre que cet effet est possible dans toutes les classes non centrosymétriques, à l'exclusion de la classe 432.

Le *pouvoir rotatoire* ou activité optique correspond à la rotation, lors de la traversée d'un cristal, du plan de polarisation d'une lumière rectiligne. Ce phénomène peut être représenté par le tenseur giration (axial de rang deux). L'examen de l'effet des symétries cristallines sur les composantes du tenseur montre que le pouvoir rotatoire peut exister dans les classes énantiomorphes :

2, 222, 3, 32, 4, 422, 6, 622, 23, 432 ainsi que dans les classes :

1, m, mm2, $\bar{4}$, et $\bar{4}2m$

L'*effet électro-optique* résulte de phénomènes non linéaires lors de la traversée d'un cristal par une lumière intense. Les cristaux non centrosymétriques peuvent induire une lumière à fréquence double. Cet effet (auquel correspond un tenseur de rang trois), possible dans tous les groupes non centrosymétriques à l'exception du groupe 432, est très sensible et il est maintenant souvent utilisé pour détecter les cristaux non centrosymétriques.

1. Consulter par exemple : J. F. NYE *Propriétés physiques des cristaux*, Dunod, Paris (1961).

D’un point de vue conceptuel, l’examen des propriétés physiques des cristaux présente un intérêt évident. Mais ces phénomènes, bien que théoriquement possibles, peuvent ne pas être décelables expérimentalement. En pratique, les cristaux qui présentent des effets positifs sont peu nombreux.

15.2.2 Détermination du groupe spatial

Sa détermination repose sur l’étude des extinctions systématiques. On recueille, en utilisant une méthode appropriée comme celles de Weissenberg ou de Buerger, un maximum de taches de diffraction et on procède à l’indexation. On en déduit les règles d’extinctions systématiques qui sont fonction du mode de réseau et des opérations de symétrie translatrices du groupe. Si la classe est connue, on peut alors déduire le groupe spatial. On distingue trois types d’extinctions selon la dimension de leur périodicité dans l’espace réciproque :

a) Périodicité tridimensionnelle liée au mode de réseau

Dans le tableau 15.1 on rappelle les conditions de réflexion possibles pour les divers modes de réseau.

Tableau 15.1 Extinctions liées au mode de réseau

Type de maille	Conditions de réflexion	Translations
Primitive P	Aucune	a, b, c
Face centrée C	$h + k = 2n$	$\frac{1}{2}(a + b)$
Face centrée A	$k + \ell = 2n$	$\frac{1}{2}(b + c)$
Face centrée B	$h + \ell = 2n$	$\frac{1}{2}(a + c)$
Centrée I	$h + k + \ell = 2n$	$\frac{1}{2}(a + b + c)$
Faces centrées F	h, k, ℓ tous pairs ou tous impairs	$\frac{1}{2}(a + b), \frac{1}{2}(a + c),$ $\frac{1}{2}(b + c)$

b) Périodicité bidimensionnelle liée à un plan de symétrie translatrice

Considérons, comme exemple, un miroir de glissement de type *a* parallèle à (010). Il fait correspondre à un atome de coordonnées *x, y, z*, un atome de coordonnées *x + 1/2, -y, z*. En regroupant les atomes de la maille en paires, on peut exprimer le facteur de structure sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot (e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_m + k \cdot y_m + l \cdot z_m)} + e^{2j\pi \cdot (h \cdot (x_m + 1/2) - k \cdot y_m + l \cdot z_m)})$$

Donc :

$$F_{h0l} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_m + l \cdot z_m)} \cdot (1 + e^{j\pi \cdot h})$$

F_{h0l} est différent de zéro uniquement si *h* est pair.

Tableau 15.2 Extinctions liées aux miroirs de glissement

Type de miroir	Conditions de réflexion	Translations
Miroir a (001)	$hk0 : h = 2n$	$\frac{1}{2}a$
Miroir a (010)	$h0\ell : h = 2n$	$\frac{1}{2}a$
Miroir b (100)	$0k\ell : k = 2n$	$\frac{1}{2}b$
Miroir b (001)	$hk0 : k = 2n$	$\frac{1}{2}b$
Miroir c (100)	$0k\ell : \ell = 2n$	$\frac{1}{2}c$
Miroir c (010)	$h0\ell : \ell = 2n$	$\frac{1}{2}c$
Miroir n (001)	$hk0 : h + k = 2n$	$\frac{1}{2}(a + b)$
Miroir d (001)	$hk0 : h + k = 4n$	$\frac{1}{4}(a + b)$

c) Périodicité unidimensionnelle liée à un axe hélicoïdal

Considérons un axe binaire hélicoïdal parallèle à [010] et passant par $x = \frac{1}{4}$ et $z = 0$. Il fait correspondre à un atome de coordonnées x, y, z , un atome de coordonnées $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$. En regroupant les atomes de la maille en paires, on peut exprimer le facteur de structure sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot (e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_m + k \cdot y_m + l \cdot z_m)} + e^{2j\pi \cdot (h \cdot (-x_m + 1/2) + k \cdot (y_m + 1/2) - l \cdot z_m)})$$

Donc :

$$F_{0k0} = \sum_{m=1}^{n/2} f_m \cdot e^{2j\pi \cdot k \cdot y_m} \cdot (1 + e^{j\pi \cdot k})$$

F_{0k0} est différent de zéro uniquement si k est pair.

On peut noter que la position de l'axe dans la maille est sans importance et que seule sa direction importe. (Reprendre à titre d'exercice le calcul avec une autre position de l'axe.)

Tableau 15.3 Extinctions liées aux axes hélicoïdaux

Type d'axe	Conditions de réflexion	Translations
Axe 2_1 selon [001]	$00\ell : \ell = 2n$	$\frac{1}{2}c$
Axe 2_1 selon [010]	$0k0 : k = 2n$	$\frac{1}{2}b$
Axe 2_1 selon [100]	$h00 : h = 2n$	$\frac{1}{2}a$
Axe 4_1 selon [001]	$00\ell : \ell = 4n$	$\frac{1}{4}c$

Dans le cas où tous les atomes de la maille occupent des positions particulières, il peut exister, en plus, des extinctions particulières.

L'ensemble des extinctions systématiques et particulières est listé pour chaque groupe dans les Tables Internationales (Volume A).

Il n'est pas toujours possible de déterminer le groupe d'espace de manière univoque. L'indétermination est alors levée lors des étapes suivantes : les calculs sont effectués pour tous les groupes possibles et on ne retient que la solution la plus vraisemblable.

15.3 DÉTERMINATION DE LA POSITION DES ATOMES DANS LA MAILLE

Le problème est complexe : pour chaque atome, il faut déterminer les trois coordonnées et les six paramètres d'agitation thermique (modèle anisotrope) soit neuf paramètres par atome (quatre dans le cas d'un modèle d'agitation thermique isotrope).

15.3.1 Méthode par essais et erreurs

Pour les structures simples et de symétrie élevée, il est parfois possible de déterminer la structure sans aucun calcul. La donnée du groupe d'espace et du nombre d'atomes de chaque espèce dans la maille peuvent être des informations suffisantes pour déterminer la structure. Lors de cette recherche, on peut utiliser les listes des positions équivalentes des Tables Internationales. On doit aussi prendre en compte certaines considérations physico-chimiques comme la longueur typique des liaisons entre deux atomes, les valeurs des rayons atomiques ou ioniques ou utiliser les règles d'isotypies (des cristaux de formules chimiques semblables ont souvent la même structure).

Pour confirmer les hypothèses, il suffit de calculer les intensités des taches de diffraction (en effectuant les corrections liées à la technique employée) et de les comparer aux intensités mesurées. Comme exemples de structures entièrement déterminées par le groupe d'espace, on peut citer les types CsCl, NaCl, CaF₂ (fluorine), ZnS (blende), diamant, CaTiO₃ (pérovskite)...

Ainsi le diamant possède la structure cubique faces centrées (hkl de même parité) avec 8 atomes par maille. Seules les réflexions de type $h = 2n + 1$ ou $h + k + l = 4n$ sont présentes sur les diagrammes de diffraction. D'après les Tables internationales la seule possibilité est que le groupe d'espace du diamant soit $F4_1/d\bar{3}2/m$ avec les atomes placés dans les sites 8a.

Avec des moyens de calculs limités, on peut utiliser la méthode d'essais-erreurs si la structure ne dépend que de un ou deux paramètres. Un exemple classique est celui de la détermination des structures de type rutile (TiO₂) ; le groupe est $P4/mmm$ et les coordonnées des atomes sont :

$$\text{Ti} : 0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \quad \text{O} : \pm(x, x, 0 ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}).$$

Pour déterminer la structure, il suffit de trouver la valeur de x qui donne le meilleur accord entre les valeurs calculées et mesurées des intensités.

Quand la technique essais-erreurs ne peut être appliquée (impossibilité de proposer un modèle initial) ou donne des résultats incohérents, il faut utiliser les méthodes de l'analyse harmonique de Fourier.

15.3.2 Méthodes utilisant la transformation de Fourier

a) Problème des phases

La connaissance des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique permet le calcul des facteurs de structure et l'amplitude des ondes diffractées. On a montré que :

$$A_S = \sum_{\text{cristal}} \left(\int_{\text{maille}} \rho_i(\mathbf{r}) \cdot e^{j2\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{r} \right) \cdot e^{j2\pi \cdot (\mathbf{u} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{w} \cdot \mathbf{c}) \cdot \mathbf{S}} = \sum_{\text{cristal}} F_{hkl} \cdot e^{j2\pi \cdot (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{w})}$$

avec :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{maille}} (f_m)_t \cdot e^{2j\pi \cdot (\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_m + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y}_m + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z}_m)}$$

Si n est le nombre d'atomes dans la maille, on peut écrire également le facteur de structure sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^n (f_m)_t \cdot \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_m + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y}_m + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z}_m) + j \cdot \sum_{m=1}^n (f_m)_t \cdot \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_m + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y}_m + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z}_m) = V(A_{hkl} + j \cdot B_{hkl}) \quad (1)$$

L'intensité diffractée I_{hkl} est proportionnelle à $A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$.

La transformation de Fourier inverse permet le calcul de la densité électronique :

$$\rho_{xyz}^t = \int_{V^*} F(\mathbf{S}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2j\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z})} \quad (2)$$

or :

$$F_{hkl} = V \cdot (A_{hkl} + j \cdot B_{hkl}), \quad F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = V \cdot (A_{hkl} - j \cdot B_{hkl})$$

$$\rho_{xyz}^t = \left[A_{000} + 2 \sum_{h=1}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A_{hkl} \cdot \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z}) + B_{hkl} \cdot \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z})) \right] \quad (3)$$

Le coefficient $A_{000} = F_{000}/V$ de la série est égal au nombre total d'électrons ρ_0 de la maille. B_{000} est toujours nul et dans les composés centrosymétriques, tous les B_{hkl} sont nuls. Dans la pratique, les sommations sur les indices h , k et l sont limitées au domaine des taches mesurées. Il en découle une incertitude que l'on peut diminuer en travaillant avec une longueur d'onde plus faible, ce qui augmente le nombre de taches du diagramme.

La densité électronique peut encore s'écrire sous la forme :

$$\rho_{xyz}^t = \rho_0 + \sum_{h=1}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |C_{hkl}| \cdot \cos [2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{z}) + \alpha_{hkl}] \quad (4)$$

Si le module des coefficients est directement accessible à l'expérience par contre la phase α_{hkl} reste inconnue.

Pour les centrosymétriques, la phase est 0 ou π et le problème des phases est réduit à une indétermination sur le signe des coefficients.

Si la solution générale du problème des phases n'est pas connue, les diverses méthodes approchées qui sont utilisées donnent des résultats satisfaisants et permettent la détermination des structures même si elles sont très complexes.

b) Fonction de Patterson

On considère $P(\mathbf{U})$ la fonction d'auto-convolution de $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire le produit de convolution de $\rho(\mathbf{r})$ par $\rho(-\mathbf{r})$:

$$P(\mathbf{U}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})$$

$$P(\mathbf{U}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r} + \mathbf{U}) \cdot d\mathbf{r} = V \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz \cdot \rho(x, y, z) \cdot \rho(x+u, y+v, z+w)$$

La transformée de Fourier d'un produit de convolution est égale au produit des transformées de Fourier des fonctions convoluées. Les coefficients de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$ sont proportionnels aux F_{hkl} (relation 2). Mais comme :

$$F_{hkl} = F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}}^* \Rightarrow F_{hkl}^* = F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}}$$

les coefficients de Fourier de $\rho(-\mathbf{r})$ sont proportionnels aux F_{hkl}^* et les coefficients de Fourier de la fonction de Patterson $P(\mathbf{U})$ sont proportionnels aux intensités $I_{hkl} = k \cdot F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$ qui sont connues. Cette fonction est donc toujours centrosymétrique.

Pour interpréter la fonction de Patterson, on peut idéaliser la structure en remplaçant chaque atome de la maille par une charge ponctuelle égale à son nombre d'électrons $z(\mathbf{r}_i)$. La fonction devient :

$$P(\mathbf{U}) = \sum_{i=1}^n z(\mathbf{r}_i) \cdot z(\mathbf{r}_i + \mathbf{U})$$

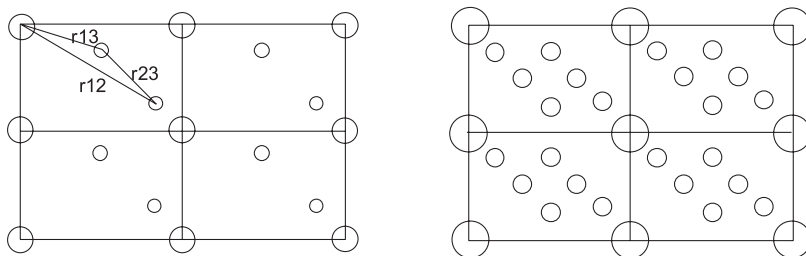
Cette fonction est nulle partout sauf si $\mathbf{U}$ est un vecteur interatomique. Dans une structure comportant des atomes lourds (p) et des atomes légers (ℓ) les valeurs de la fonction P en fonction des vecteurs $\mathbf{U}$ seront :

Vecteur $\mathbf{U}$	Fonction P
Atome lourd-atome lourd	$z_p \cdot z_p$ grande
Atome lourd-atome léger	$z_p \cdot z_\ell$ moyenne
Atome léger-atome léger	$z_\ell \cdot z_\ell$ petite

La périodicité de la fonction de Patterson est la même que celle du cristal et sa maille a les mêmes dimensions. Par contre le nombre de « pics » de cette fonction est très supérieur au nombre d'atomes n ; il y a n^2 pics dont n correspondent aux vecteurs $\mathbf{r}_{ii}$ de longueur nulle et $n(n-1)$, répartis dans la maille, qui correspondent aux vecteurs $\mathbf{r}_{ij}$.

La figure représente les projections d'une structure avec 3 atomes par maille et de la fonction de Patterson correspondante. Les pics de la fonction de Patterson sont

plus étalés que les nuages électroniques des atomes et si le nombre d'atomes dans la maille est important il y a superposition des ces pics.



Comme on ramène tous les vecteurs sur une origine commune, les éléments de symétrie de la maille de la fonction de Patterson doivent aussi être translatés sur cette origine et ils perdent ainsi leurs éventuelles parties translatatoires. Les 230 groupes d'espace conduisent seulement à 24 groupes de Patterson.

c) Méthode de l'atome lourd

Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres car les pics correspondants sont très intenses. On calcule alors le facteur de structure pour les atomes de ce type en admettant qu'ils déterminent la phase des réflexions les plus intenses. On affecte cette phase aux intensités correspondantes et on calcule la série de Fourier : on en déduit la position approximative d'un certain nombre d'atomes et par suite les phases d'autres réflexions. Par itérations successives, on déduit l'ensemble de la structure. Si le composé étudié ne contient pas naturellement d'atome lourd, on peut tenter la synthèse d'un composé isotype qui va en contenant un et dont on pourra déterminer la structure. Même si l'isotypie n'est pas rigoureuse, on obtiendra ainsi des informations importantes sur les positions atomiques.

d) Méthode des vecteurs

La position des pics de la fonction de Patterson d'une structure contenant les atomes 1, 2...N dans la maille élémentaire, peut être obtenue par la superposition des images $M_1, M_2 \dots M_N$ obtenues en plaçant successivement les atomes 1, 2...N sur l'origine. La résolution du problème inverse est beaucoup plus difficile, mais on peut l'envisager quand la stéréochimie et la structure de fragments, *a priori* rigides, de la structure est connue. À partir de cette base de départ, on procède ensuite par itérations successives.

L'inconvénient majeur de la méthode de Patterson est que le recouvrement entre les pics devient très important quand le nombre d'atomes de la maille augmente et que leur identification n'est plus possible.

15.3.3 Méthodes directes

Ces méthodes sont toutes basées sur le fait que la densité électronique est une grandeur strictement positive ce qui implique un certain nombre de relations entre les

facteurs de structure. L'étude statistique des amplitudes de ces facteurs permet de reconstituer partiellement les informations sur les phases et finalement une détermination approchée de la structure.

a) Bases de ces méthodes

En supposant une vibration thermique isotope et identique pour tous les atomes de la maille, on peut exprimer le facteur de structure sous la forme :

$$F_S^t = e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot F_S$$

avec le facteur de structure indépendant de la température :

$$F_S = \sum_{\text{maille}} f_i \cdot e^{2j\pi \cdot (h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)} = \sum_i f_i \cdot e^{j\phi_i}$$

On définit le facteur de structure unitaire par : $U_S = F_S / \sum_i f_i$ et le facteur de

structure normalisé par : $|E_S|^2 = \frac{|U_S|^2}{\langle |U_S|^2 \rangle} = \frac{|F_S|^2}{\langle |F_S|^2 \rangle}$

Dans un domaine $\Delta S = S - S'$ de l'espace réciproque ($\Delta \sin \theta$ dans le repère du laboratoire), on a : $\langle F_S \cdot F_S^* \rangle = \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \langle e^{j(\phi_p - \phi_q)} \rangle$.

Si la position des atomes dans la maille est aléatoire avec une distribution normale (toutes les positions sont équiprobables), les phases ϕ_p sont aussi aléatoires et donc $\langle \phi_p - \phi_q \rangle = 0$ si $p \neq q$.

On en déduit la relation de Wilson :

$$\langle |F_S|^2 \rangle = \sum_p f_p^2 ; |E_S|^2 = |F_S|^2 / \sum_p f_p^2.$$

À partir des hypothèses précédentes, il est possible de calculer les facteurs de structure généralisés. Les résultats sont différents si la structure est centrosymétrique ou non centrosymétrique.

	Centro	Non centro
$\langle E ^2 \rangle$	1	1
$\langle E \rangle$	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
% $ E > 1$	32	37
% $ E > 2$	5	1,8
% $ E > 3$	0,3	0,01

Comme les deux distributions sont assez différentes, l'analyse statistique de l'intensité des taches de diffraction doit permettre de trancher entre la présence ou l'absence d'un centre de symétrie dans la structure. On peut noter qu'il n'y a que trois facteurs sur mille pour lesquels $|E|$ est supérieur à trois dans le cas centrosymétrique.

Si la répartition des atomes est aléatoire dans la maille, la probabilité de trouver une direction pour laquelle un grand nombre d'atomes diffusent en phase est très faible.

Les premières relations statistiques sur les phases (inégalités de Harker et Kasper) furent établies en 1948. Les fondements de l'analyse statistique des données et les principes des méthodes directes ont été posés entre 1950 et 1960 par le mathématicien H. Hauptman et le physicien J. Karle.

b) Relation de Sayre

En 1953, Sayre a établi une relation statistique entre les phases et les amplitudes des réflexions intenses. Cette relation est établie à partir de la remarque suivante : pour une structure composée d'atomes dont les densités électroniques ne se recouvrent pas, la fonction densité électronique et son carré sont deux fonctions semblables. Pour ces deux fonctions, les positions des maxima (atomes) et des minima (entre les atomes) sont identiques. On peut écrire :

$$\rho_S = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N f_S^i \cdot e^{2j\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i} \quad ; \quad \rho_S^2 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N g_S^i \cdot e^{2j\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i}$$

La transformée de Fourier de ρ_S est F_S/V avec : $F_S = \sum_{i=1}^N f_S^i \cdot e^{2j\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i}$

En supposant tous les atomes de la maille identiques, on a :

$$F_S = f_S \sum_{i=1}^N e^{2j\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i} ; G_S = g_S \sum_{i=1}^N e^{2j\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i} \Rightarrow F_S = \frac{f_S}{g_S} G_S.$$

Pour des atomes différents ces relations deviennent :

$$F_S \approx \frac{\langle f_S \rangle}{\langle g_S \rangle} G_S = \gamma_S \cdot G_S.$$

La transformée de Fourier de ρ_S^2 est le produit de convolution $\frac{1}{V} F_S * \frac{1}{V} F_{S'}$. F_S étant seulement définie sur les nœuds du réseau réciproque, l'intégrale de convolution se réduit à la somme : $G_S = \frac{1}{V} \sum_{S'} F_{S'} \cdot F_{S-S'}$. On en déduit la relation de Sayre :

$$F_S = \frac{\gamma_S}{V} \sum_{S'} F_{S'} \cdot F_{S-S'}.$$

Comme pour les grandes valeurs de $\mathbf{S}$ (grands angles de diffraction) les valeurs de F tendent vers zéro, il est préférable de travailler avec les facteurs de structure unitaires.

Si U_S est grand, il est nécessaire que le signe des termes importants de la somme des $U_{S'} \cdot U_{S-S'}$ soit en majorité celui de U_S . On peut donc écrire :

$$\text{sig}(U_S) = \text{sig} \left(\sum_{S'} U_{S'} \cdot U_{S-S'} \right)$$

Sous cette forme déterministe, la relation est peu utile car il faut connaître les signes de tous les termes pour en obtenir un seul. Sa version probabiliste est beaucoup plus féconde. En effet, si U_S est grand, il est *probable* (mais pas certain) que les signes des termes de la somme sont corrects. Cette probabilité est d'autant plus grande que les produits $U_{S'} \cdot U_{S-S'}$ sont grands. Si l'on désigne par $\text{sig}(\mathbf{S})$ le signe de la réflexion de vecteur $\mathbf{S}$, cette remarque peut être traduite par la relation :

$$\text{sig}(\mathbf{S}) \simeq \text{sig}(\mathbf{S}') \cdot \text{sig}(\mathbf{S} - \mathbf{S}')$$

ou par la relation équivalente :

$$\text{sig}(\mathbf{S}) \cdot \text{sig}(\mathbf{S}') \cdot \text{sig}(\mathbf{S} - \mathbf{S}') \simeq +1.$$

Dans ces deux relations, le signe $\simeq$ indique que la relation est seulement probable.

Pour les structures non centrosymétriques, la relation de Sayre peut s'écrire après explicitation des phases :

$$|F_S| e^{i\phi_S} = \frac{\gamma_S}{V} \sum_{S'} |F_{S'}| \cdot |F_{S-S'}| e^{i(\phi_S + \phi_{S-S'})}$$

En faisant le rapport des parties réelles et imaginaires, on obtient la formule de la tangente qui permet d'obtenir la valeur de ϕ_S :

$$\text{tg}\phi_S = \frac{\sum_{S'} |F_{S'}| \cdot |F_{S-S'}| \sin(\phi_S + \phi_{S-S'})}{\sum_{S'} |F_{S'}| \cdot |F_{S-S'}| \cos(\phi_S + \phi_{S-S'})}.$$

L'analyse statistique des intensités diffractées, donne aussi des informations sur les éléments de symétrie et peut permettre la détection d'éléments non révélés par l'étude des extinctions systématiques.

c) Méthodes directes

Lorsque le développement des outils de calcul numérique a permis sa mise en œuvre, l'approche probabiliste du problème des phases de Karle et Hauptman c'est révélée extrêmement féconde.

Les méthodes directes utilisées actuellement dérivent de la méthode dite de l'addition symbolique de Karle. On génère, pour la structure centrosymétrique étudiée, le plus grand nombre possibles de signes à partir d'un ensemble initial de *signes connus* (par le choix de l'origine ou par les inégalités) et de *signes inconnus* auxquels sont attribués des symboles. Par itération, on arrive à obtenir tous les signes des termes les plus intenses.

L'expérience montre que le nombre de symboles qu'il est nécessaire d'introduire est faible (inférieur à 6), ce qui permet une étude exhaustive de toutes les possibilités. En effet dans une structure, le nombre de directions où beaucoup d'atomes diffusent en phase est petit.

Divers programmes informatiques (SHELX, XTAL, NRCVAX, MULTAN, CRYSTALS...), basés sur des algorithmes itératifs complexes, sont aujourd'hui à la disposition des cristallographes et permettent la détermination des structures par approximations successives.

Pour mémoire, on peut signaler une méthode analogique consistant en une *somation photographique* des termes de la série de Fourier. Avec des temps de pose proportionnels aux amplitudes F_{hkl} , on expose un film avec des franges sinusoïdales de pas et d'orientations fonction des valeurs de h, k et l . On est obligé de se limiter aux premiers termes du développement de Fourier, mais leur poids est prépondérant. Avant l'utilisation des méthodes numériques, cette méthode a permis la détermination de nombreuses structures.

15.3.4 Affinement des structures

Du fait des approximations effectuées et du nombre limité des taches prises en compte, les méthodes de détermination des structures conduisent à des résultats grossiers et imparfaits. Les structures brutes obtenues sont ensuite affinées pour minimiser l'écart entre les intensités mesurées et calculées de toutes les taches de diffraction.

Avant de procéder à l'affinement, il est nécessaire d'analyser les résultats obtenus. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et que les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins.

Des logiciels de dessin très puissants permettent la représentation des structures obtenues. Il est en particulier possible de tracer des vues stéréoscopiques (les deux projections sont calculées pour l'angle de vision de chaque œil) qui donnent une image en relief de la structure.

Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise le facteur de reliabilité R défini par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |\sqrt{I_m} - k \cdot \sqrt{I_c}|}{\sum_{hkl} \sqrt{I_m}} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sum_{hkl} \sqrt{I_m}}{\sum_{hkl} \sqrt{I_c}}.$$

Pour effectuer cet affinement, les cristallographes disposent de programmes (en général un module annexe du programme de détermination de structure) qui utilisent la méthode des moindres carrés pour ajuster au mieux les paramètres de chacun des atomes de la maille.

S'il existe un doute sur le groupe d'espace du composé étudié, la structure et le facteur de reliabilité correspondant sont déterminés pour chacun des groupes possibles et ce avec le maximum de taches indépendantes. On retient finalement la structure

donnant le facteur R le plus faible. En pratique, on obtient rarement des valeurs de R inférieures à 0,05.

La qualité d'une détermination structurale est liée à la qualité du cristal qui a été utilisé pour les mesures et la sélection de celui-ci doit être faite avec le plus grand soin.

Chapitre 16

Notions de cristallographie

16.1 GÉNÉRALITÉS

Du point de vue structural, on peut considérer deux types de cristaux : les cristaux moléculaires dans lesquels les molécules constitutantes restent individualisées et les cristaux macromoléculaires formés d'enchaînements périodiques tridimensionnels. Dans les cristaux moléculaires, la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes : l'intensité des liaisons est faible. Pour les cristaux macromoléculaires, on peut distinguer des réseaux tri, bi ou unidimensionnels. Dans les deux derniers cas, des liaisons de Van der Waals ou hydrogènes assurent la cohésion entre des feuillets ou des fibres. Les liaisons fortes dans ces cristaux sont soit localisées, et de caractères covalent ou ionique soit délocalisées, comme dans les métaux. La cristallographie essaie de prévoir les structures *a priori*. C'est un exercice difficile et l'on doit souvent se contenter de donner une interprétation *a posteriori*.

16.1.1 Liaison chimique dans les cristaux

Pour les atomes dont l'électronégativité est bien marquée on peut prévoir *a priori* la nature probable des liaisons qui vont s'établir entre eux.

a) Élément très électronégatif associé avec un élément très électropositif

L'électropositif (par exemple Na) a tendance à perdre son électron de valence qui est peu lié. L'électronégatif (par exemple Cl) a la tendance inverse : on aboutit à la formation d'ions (Na^+ et Cl^-) et à une structure à liaisons ioniques (hétéropolaire) avec des cations et des anions en équilibre électrostatique.

b) Association d'éléments très électronégatifs

Les deux atomes sont « avides » d'électrons. Pour des non métaux, on arrive à une mise en commun d'électrons de valence, par création d'orbitales moléculaires et des structures à liaison covalente ou homopolaire.

c) Association d'éléments très électropositifs

C'est le cas des métaux. Les électrons de valence sont peu liés et libres de circuler dans l'ensemble de la structure : dans cette approche simpliste on arrive au modèle du réseau de noyaux qui baignent dans une mer d'électrons de conduction.

d) Liaisons réelles

Les cas limites décrit ci-dessus sont rares et les liaisons sont souvent de types intermédiaires. D'autres phénomènes doivent être pris en compte (forces à grande distance, polarisabilité...) Par exemple de petits cations très chargés peuvent déformer le nuage électronique de gros anions et donner à une liaison en principe ionique, un caractère covalent marqué.

e) Relations entre structure et propriétés

La nature, l'intensité des liaisons, la situation des électrons dans le solide, influent beaucoup sur les propriétés physiques du matériau. En particulier l'énergie des liaisons conditionne la dureté, la température de fusion, la plasticité du matériau... La situation des électrons conditionne les propriétés électriques et optiques du matériau.

16.1.2 Liaison ionique

L'énergie d'un cristal ionique provient de deux termes : un terme négatif d'interaction coulombienne entre les ions et un terme positif de répulsion qui apparaît lorsque les nuages électroniques des différents ions commencent à se recouvrir et qui est responsable de ce que l'ion a un rayon déterminé. En négligeant les forces de Van der Waals, l'énergie peut s'écrire sous la forme :

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{r_{ij}} + \sum_j B_{ij} \cdot e^{-\alpha_{ij} \cdot r_{ij}}$$

On peut également écrire le terme répulsif sous la forme : $B' \cdot r^{-n}$ ($n \approx 9$).

Pour les cristaux constitués d'ions monoatomiques, comme NaCl, le calcul de l'énergie électrostatique est assez simple. Si on désigne par R la plus courte distance $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ dans le cristal de NaCl, l'énergie de Coulomb s'écrit :

$$E = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \sum_j \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{r_{ij}} = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R} \left(-\frac{6}{1} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} - \dots \right) = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R} M$$

(Il y a 6 Cl^- à R, 12 Na^+ à $R\sqrt{2} \dots$)

La somme de la série est la *constante de Madelung* M . Elle est fonction du type de la structure. Les valeurs de cette constante sont données pour quelques structures types dans le tableau 16.1 :

Tableau 16.1 Constante de Madelung pour des structures types

Type	M	Type	M
CsCl	1,76267	CaF ₂	2,5194
NaCl	1,74756	TiO ₂ (rutile)	2,408
ZnS (wurtzite)	1,64132	CdCl ₂	2,2445
ZnS (blende)	1,63806	CdI ₂	2,1915

Dans une structure ionique, les ions apparaissent comme des sphères chargées indéformables, entourés par le plus grand nombre possibles d'ions voisins de charge opposée, tout en respectant la neutralité globale de la structure.

16.1.3 Liaison covalente

C'est la mise en commun d'électrons et non plus un transfert d'électrons qui est responsable des forces attractives entre les atomes dans le cristal. Dans cette introduction à la cristallographie, il est impossible de résumer correctement en quelques paragraphes les notions relatives à ce type de liaison.

Signalons simplement la règle $8 - N$: un atome de la N^{e} colonne du tableau périodique des éléments acquiert une configuration de type gaz rare en établissant $8 - N$ liaisons covalentes ($4 \leq N \leq 7$) avec les « ligandes ». De plus, dans les modèles d'orbitales moléculaires utilisés, intervient l'hybridation des orbitales qui impose aux liaisons avec les ligandes des directions bien définies dans l'espace.

16.1.4 Autres types de liaisons

a) Liaison métallique

Le modèle de la mer d'électrons est par trop simpliste et il convient d'utiliser la théorie des bandes (modèle de Bloch) pour obtenir une interprétation correcte des propriétés des métaux.

b) Liaison de Van der Waals

Les forces de Van der Waals résultent des interactions entre des moments dipolaires intrinsèques ou induits (forces de Keesom et de Debye) ou de moments induits d'ordres supérieurs (forces de London). En première approximation l'ensemble de ces forces produit une force attractive en r^{-7} . Aux très courtes distances la force de London devient très grande et répulsive, ce qui se traduit par un domaine d'impénétrabilité. Pour les atomes, ce domaine est une sphère dont le rayon est le rayon de Van der Waals.

c) Liaison hydrogène

Elle résulte de l'association entre une molécule $A - H$ ($A = O, N, S, C \dots$) et un groupement B ($O, N, Cl, F \dots$) porteur d'une paire d'électrons. La stabilité de la liaison, notée $A - H \dots B$, provient de l'attraction électrostatique entre la liaison polaire $A - H$ et la paire libre de B et aussi de la polarisation de cette paire sous l'action du dipôle $A - H$. Les énergies mises en jeu sont faibles.

16.1.5 Les modèles de sphères rigides

Dans une structure, les atomes occupent des positions qui correspondent à l'équilibre entre les forces attractives et les forces répulsives ; ceci donne l'impression que les atomes sont des sphères de rayons bien déterminés. De fait, dans de très nombreux cas, on peut considérer l'atome comme une sphère dure et incompressible. Comme les forces attractives entre les atomes sont fonction de la nature des liaisons, on doit considérer pour un même atome plusieurs rayons : un rayon de Van der Waals, un rayon métallique, plusieurs rayons ioniques fonction de la charge de l'ion, des rayons covalents, fonction de la nature de la liaison.

Différentes tables existent pour ces rayons. À titre d'exemple le tableau 16.2 contient des valeurs de rayons ioniques, sélectionnées dans la table de Shannon et Prewitt¹ et le tableau 16.3 quelques valeurs de rayons métalliques.

Tableau 16.2 Rayon ioniques

Li^+	0,74	Mg	0,72	Al^{3+}	0,53	F^-	1,33
Na^+	1,02	Ca^{2+}	1,00	Ga^{3+}	0,62	Cl^-	1,81
K^+	1,38	Ba^{2+}	1,36	Cr^{3+}	0,61	Br^-	1,96
Rb^+	1,49	Zn^{2+}	0,75	Fe^{3+}	0,64	I^-	2,20
Cs^+	1,70	Cu^{2+}	0,73	Ti^{4+}	0,60	O^{2-}	1,40

Valeurs en Å, basées sur un rayon de $O^{2-} = 1,40$ Å et pour une coordinence égale à 6. Ces valeurs sont affectées par la coordinence, l'état de spin et la polarisabilité de l'atome.

Tableau 16.3 Rayon métalliques

Li	1,52	Mg	1,60	Al	1,43	Ag	1,44
Na	1,86	Ca	1,97	Ga	1,35	Au	1,44
K	2,30	Ba	2,22	Cr	1,28	Cd	1,51
Rb	2,47	Zn	1,34	Fe	1,26	Hg	1,51
Cs	2,67	Cu	1,28	Ti	1,46	Pb	1,75

Rayons métalliques pour une coordinence 12 ou 8 pour les alcalins (valeurs en Å).

1. SHANNON R. D., PREWITT C. T. – *Acta Cryst.*, B25, 925, (1969) et B26, 1046, (1970)
SHANNON R. D. – *Acta Cryst.*, A32, 751, (1976)

16.1.6 Notion de coordinence

Le nombre de coordination (coordinence) et le polyèdre de coordination servent à caractériser l'entourage immédiat d'un atome. La coordinence est le **nombre des plus proches voisins** d'un atome. Dans les structures simples, tous les premiers voisins d'un atome sont à une distance nettement différente de celle des second voisins : la définition de la coordinence est aisée. Elle est plus ambiguë pour les structures plus complexes où l'environnement de l'atome est hétérogène (nature et (ou) distances des atomes).

Sauf indication contraire, on considère que l'ion central est un cation *M* entouré d'anions *X*. Le polyèdre de coordination est obtenu en joignant les centres des anions. Les polyèdres les plus simples sont représentés sur la *figure 16.1*. Sur cette figure, les atomes coordonnés sont représentés en mode « compact » (rayons atomiques à l'échelle du dessin) ou en mode « éclaté » (rayons des atomes réduits et matérialisation des liaisons). Sur la projection des polyèdres, la cote des cations centraux figure en italique.

L'intérêt de ces polyèdres est double : ils peuvent traduire la présence d'entités chimiques (tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$, octaèdres $(\text{MF}_6)^{4-}$...) ou ils peuvent permettre la description de la structure par un assemblage de polyèdres pouvant être connectés par les sommets, les arêtes ou les faces.

16.2 STRUCTURES IONIQUES

16.2.1 Conditions de stabilité

a) Relation entre les rayons et la coordinence

Considérons une structure où un cation de petite dimension est entouré par un certain nombre d'anions. La coordinence maximum possible dépend des dimensions relatives des deux ions. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'atome central. Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite, les anions se repoussent et ne sont plus au contact de l'ion central : l'énergie potentielle augmente et le système est instable. Un nouvel assemblage (avec une coordinence différente) est réalisé.

► Coordinence 4

Les 4 anions sont placés aux sommets d'un tétraèdre d'arête $2a$, dont le centre est occupé par le cation. Le cas limite (anions tangents entre eux) se produit quand :

$$2R^- = 2a ; \quad 2 \cdot (R^+ + R^-) = a\sqrt{6} \text{ (diagonale du tétraèdre)} ; \quad R^+ = a(\sqrt{3/2} - 1).$$

$$R^+/R^- = \sqrt{3/2} - 1 = 0,2247.$$

Polyèdres de coordination

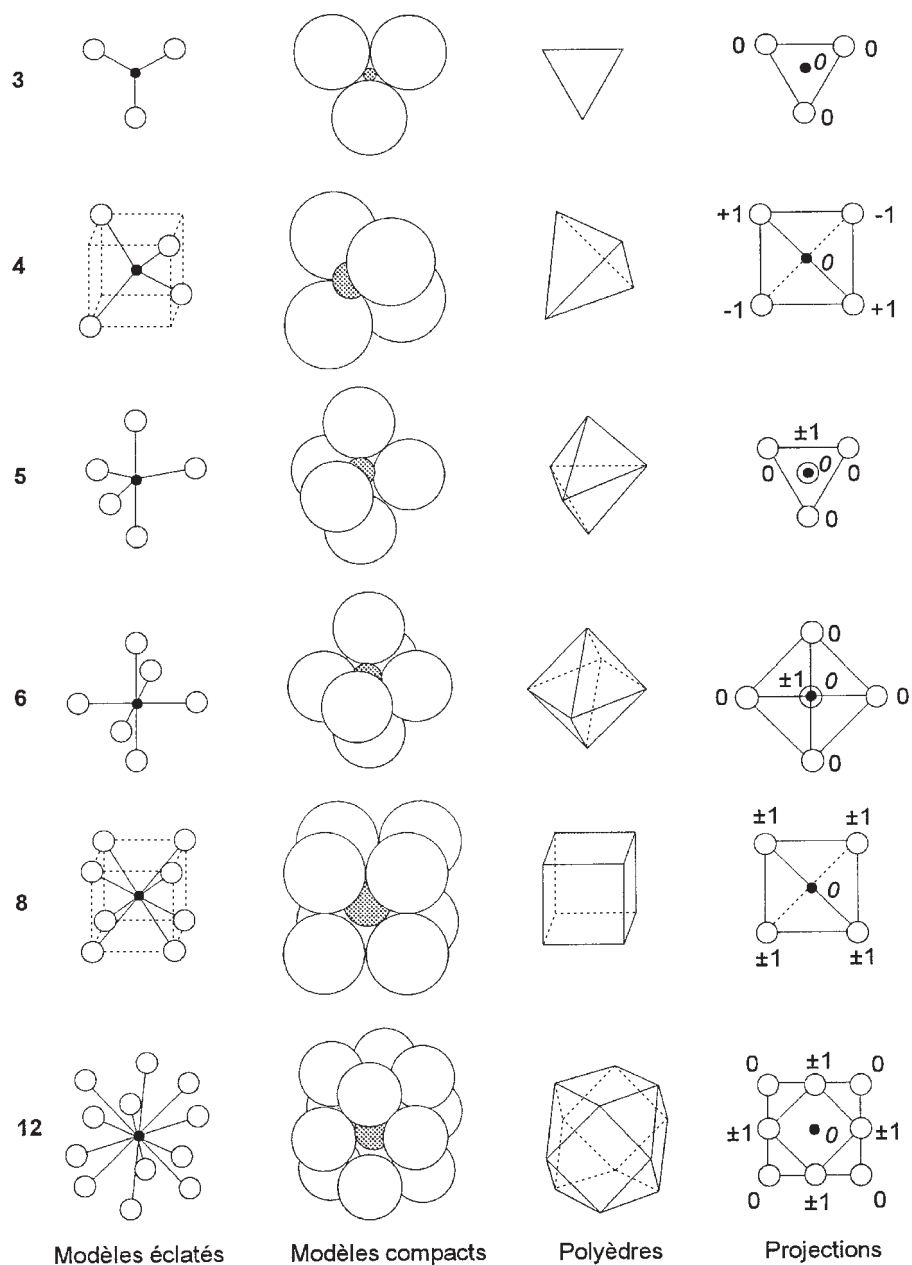


Figure 16.1

► Coordinance 6 (NaCl)

Les 6 anions sont placés aux sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par le cation. Le cas limite se produit quand :

$$2R^- = a\sqrt{2}/2 \text{ soit pour } R^- = a\sqrt{2}/4 ; \text{ or } R^+ + R^- = a/2.$$

$$R^+ = a(2 - \sqrt{2})/4. \quad R^+/R^- = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

► Coordinance 8 (CsCl)

Les 8 anions sont placés aux sommets d'un cube. Le cation est placé au centre de la lacune octaédrique. Le cas limite se produit quand :

$$R^- = a/2 ; \quad R^+ + R^- = a\sqrt{3}/2 \quad \text{donc : } R^+ = a(\sqrt{3} - 1)/2.$$

$$R^+/R^- = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

► Coordinance 12 (BaTiO₃)

La cation Ba²⁺ est au centre d'une cage de 12 O²⁻ qui est un cubeoctaèdre (voir la figure 16.1).

$$2R^- = a\sqrt{2}/2 ; \quad R^+ + R^- = a\sqrt{2}/2 ; \quad R^+ = a\sqrt{2}/4 \quad \text{donc : } R^+/R^- = 1.$$

Si le rapport est inférieur à cette limite, le cation n'est plus en contact avec les anions : seule une diminution de la coordinance pourra diminuer l'énergie du système. Les conditions de stabilité déduites de ces considérations purement géométriques sont résumées dans le tableau 16.4.

Tableau 16.4 Valeurs limites du rapport entre les rayons

Coordinance	$a = R^+/R^-$	Exemples	
12	≥ 1	BaO ₁₂ : 1,08	Pérovskite
8	$0,732 \leq a \leq 1,000$	CaF ₈ : 0,80	Fluorine
6	$0,414 \leq a \leq 0,732$	TiO ₆ : 0,50	Rutile
4	$0,224 \leq a \leq 0,414$	SiO ₄ : 0,30	Quartz
3	$0,155 \leq a \leq 0,224$		

Les contraintes géométriques du modèle de sphères rigides ne permettent pas à elles seules de préciser le type de la structure.

b) Règles de Pauling

Partant de considérations énergétiques, Pauling a énoncé un certain nombre de règles concernant les cristaux ioniques, les trois plus importantes sont les suivantes :

- Un polyèdre de coordination est formé autour de chaque cation. La distance anion-cation est déterminée par la somme des rayons ioniques et la coordinance du cation par la valeur du rapport des rayons.

- Dans une structure ionique stable, l'opposé de la valence (ou charge ionique) de chaque anion est égale ou très voisine de la somme des valences électrostatiques avec les cations adjacents. La valence électrostatique v du cation est le quotient de sa charge par sa coordinence.

Exemple : La structure pérovskite

- LaAlO_3 (Chaque La^{3+} est entouré par 12 O^{2-} et chaque Al^{3+} est entouré par 6 O^{2-})

$$v_{\text{La}} - \text{O} = 3/12 ; \quad v_{\text{Al}} - \text{O} = 3/6$$

L'oxygène a un entourage de 2 Al et 4 La, soit : $2 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 2$.

- KNbO_3 (Chaque K^+ est entouré par 12 O^{2-} et chaque ion Nb^{5+} est entouré par 6 O^{2-})

$$v_{\text{K}} - \text{O} = 1/12 ; \quad v_{\text{Nb}} - \text{O} = 5/6$$

L'oxygène a un entourage de 4 K et 2 Nb soit : $2.5/6 + 4.1/12 = 2$.

- La liaison des polyèdres de coordination par des arêtes ou plus encore par des faces diminue la stabilité d'une structure. L'effet est d'autant plus marqué que le cation porte une charge importante et que sa coordinence est faible.

16.2.2 Exemple de structures binaires

a) Structure CsCl

Cette structure est observée quand : $0,732 < R^+/R^- < 1$. Il y a un seul motif par maille (Cl : 0,0,0 ; Cs : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Le réseau est cubique primitif ($a = 4,123 \text{ \AA}$).

Exemple : CsCl , CsBr , CsI , RbF , TlCl , NH_4Cl , AgI

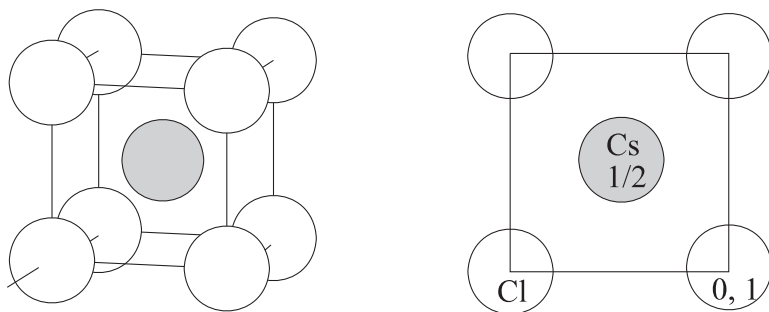


Figure 16.2 CsCl

b) Structure NaCl

Cette structure est observée quand : $0,414 < R^+/R^- < 0,732$.

Le réseau est cubique F. Il y a 4 motifs par maille ($a = 5,64 \text{ \AA}$).

C'est la structure de nombreux halogénures et oxydes (SrO , MgO , BaO , CaO ...)

Tableau 16.5 Rapport R^+/R^- pour les halogénures alcalins

R^+/R^-	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,57	0,77	1,022	1,13	1,25
Cl	0,42	0,56	0,76	0,84	0,92
Br	0,39	0,52	0,70	0,78	0,85
I	0,35	0,46	0,63	0,69	0,76

Ombre  : Structure type NaCl Gris  : Type CsCl

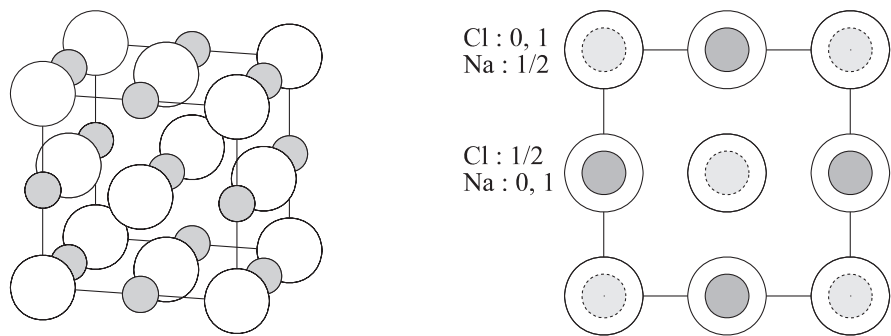


Figure 16.3 NaCl

c) Structure CaF_2 (Fluorine)

Le groupe d'espace est $Fm3m$ ($a = 5,463 \text{ \AA}$). Les coordonnées réduites sont :

Ca : 0, 0, 0 + cubique faces centrées.

F : $1/4, 1/4, 1/4$; $1/4, 1/4, 3/4$ + cubique faces centrées.

La coordinnence de l'anion est 4 et celle du cation 8.

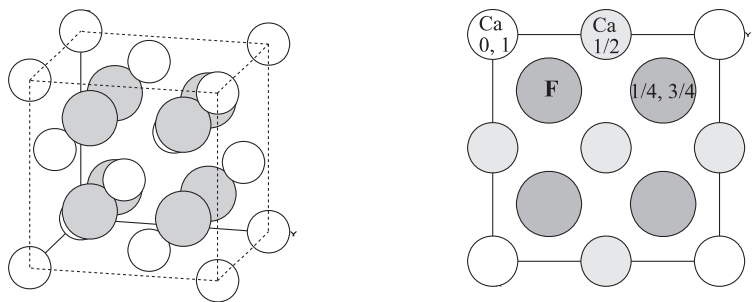


Figure 16.4 Fluorine

Cette structure est observée quand : $0,732 < R^+/R^- < 1$. Comme exemples on a :

Composé	CdF ₂	CaF ₂	HgF ₂	SrF ₂	PbF ₂	BaF ₂
a (Å)	5,39	5,45	5,54	5,81	5,94	6,18
R A ⁺ (Å)	0,97	0,99	1,10	1,13	1,21	1,35
R _C /R _A	0,73	0,744	0,827	0,849	0,909	1,015

C'est aussi la structure de certains oxydes comme ThO₂, UO₂, ZnO₂...

d) Structure TiO₂ (Rutile)

Le groupe d'espace est P4₂/mm (a = 4,594 Å, c = 2,958 Å). Il y a 2 motifs par maille.

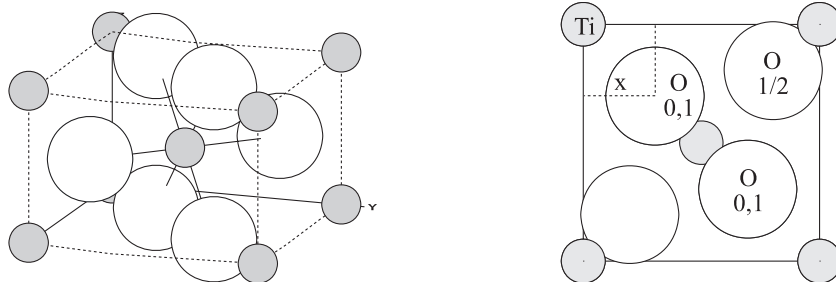


Figure 16.5 Rutile

Les coordonnées réduites sont :

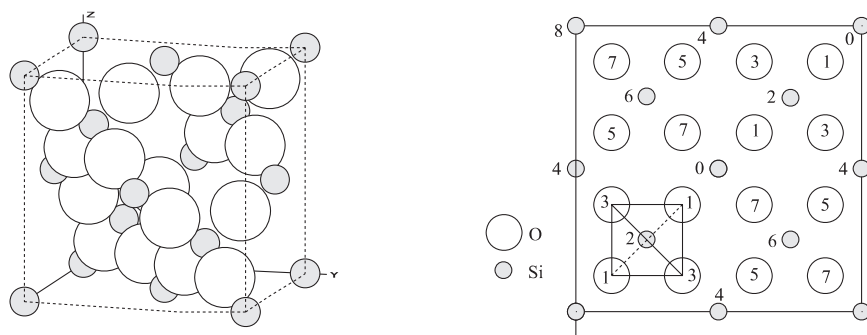
$$\text{Ti} : 0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \quad \text{O} : \pm(x, x, 0 ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}). \quad (x = 0,305).$$

La coordinence du titane est 6 et celle de l'oxygène est 3.

Cette structure, qui est observée pour $0,41 < R^+/R^- < 0,73$, est celle de nombreux oxydes (SnO₂, PbO₂, MnO₂, MoO₂...) et également de fluorures (FeF₂, CoF₂, ZnF₂, NiF₂, MnF₂...)

e) Structure SiO₂ (Cristobalite)

C'est une forme stable uniquement à haute température ($T > 1470^\circ\text{C}$). Le groupe d'espace est Fd3m (a = 7,06 Å). Il y a 8 motifs par maille. Dans la projection de la structure sur le plan (001) de la figure 16.6, les cotes sont indiquées en 1/8 du paramètre de maille. Chaque silicium est au centre d'un tétraèdre d'oxygène : on peut décrire cette structure par des chaînes de tétraèdres SiO₄, liés par un sommet. Ce composé présente un caractère covalent très marqué.

Figure 16.6 SiO_2

16.2.3 Composés ternaires

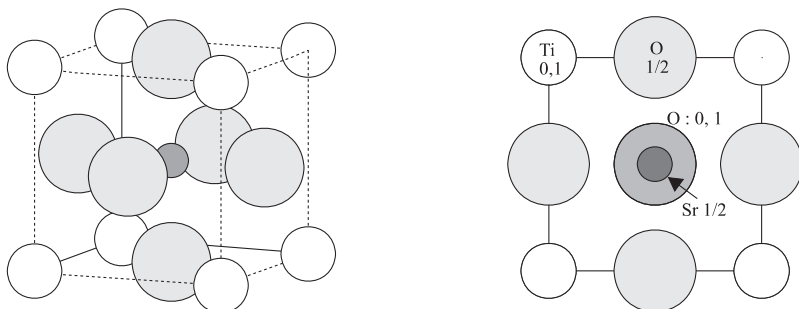
a) Structure BaTiO_3 (Pérovskite)

Le groupe d'espace est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Il y a un baryum en centre de maille, un titane en sommet de maille et 3 oxygènes en centres de faces (figure 16.7).

On trouve ce type de structure ABX_3 dans des associations II–IV (BaTiO_3), III–III (LaAlO_3) et I–V (KNbO_3). La structure est formée par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 liés par leurs sommets. L'ion Ba^{2+} se place au centre de l'octaèdre d'oxygène. Si la cavité est trop petite la structure est déformée. Si on suppose que les ions B (Ti) et X (O) sont en contact, le paramètre de maille a est tel que : $a/2 = R_B + R_X$. S'il y a également contact entre les ions A (Ba) et X, on a : $a\sqrt{2}/2 = R_A + R_X$.

On peut définir le coefficient de Goldsmidt g tel que :

$$R_A + R_X = g \cdot \sqrt{2} \cdot (R_B + R_X).$$

Figure 16.7 SrTiO_3

Pour une pérovskite idéale, ce coefficient est égal à 1. Si $0,8 \leq g \leq 1$ la pérovskite est distordue, si $g > 1$ la structure sera d'un autre type.

Cette structure est également celle de nombreux fluorures. (KZnF_3 , KMgF_3 ...)

b) Structure spinelle $MgAl_2O_4$

Les spinelles sont des oxydes doubles de formule générale $MO \cdot M'_2O_3$ ou MM'_2O_4 . ($M = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni$; $M' = Al, Fe, Cr$). La structure de $MgAl_2O_4$ est cubique (groupe $Fd\bar{3}m$, $a = 8,08 \text{ \AA}$) avec 8 motifs par maille. La figure 16.8 représente les projections sur le plan (001) des différents types d'atomes avec leurs cotes indiquées en $1/8$ du paramètre de maille.

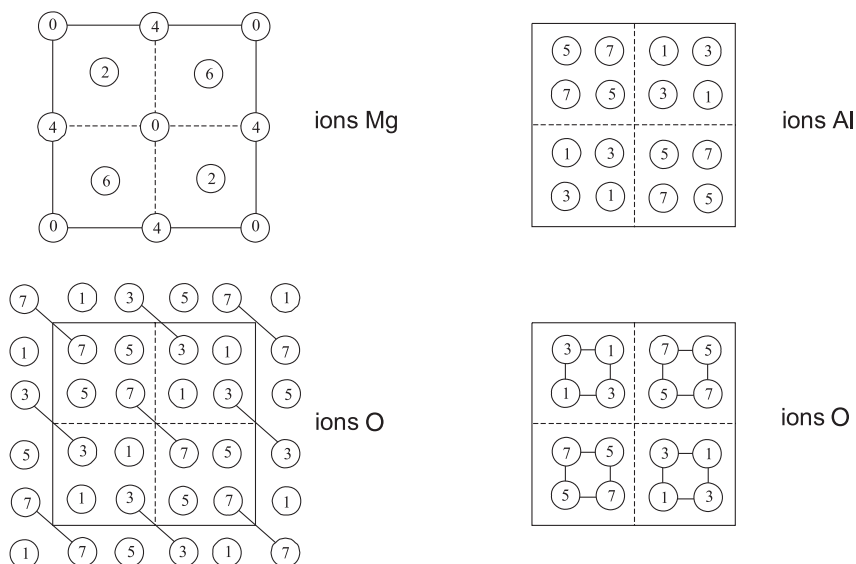


Figure 16.8 Spinelle

Les anions, plus gros que les cations métalliques, s'organisent sensiblement en un empilement cubique compact. Les cations se placent dans les lacunes tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B). Pour 32 oxygènes il existe 64 sites A et 32 sites B. Dans les *spinelles normales* 8 sites A sont occupés par le divalent et 16 sites B par le trivalent ($FeAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$...). Dans les *spinelles inverses*, les sites A sont occupés par la moitié des trivalents et les sites B par les divalents et le reste des trivalents ($FeNiFeO_4$, $ZnSnZnO_4$...). On considère en magnétisme que chaque type de site correspond à un sous-réseau dont tous les occupants ont un spin parallèle et que les deux sous-réseaux sont antiparallèles (ferrimagnétisme des spinelles). Les composés définis sont rares dans la nature, mais il existe un grand nombre de solutions solides entre ces composés.

16.2.4 Assemblages d'ions complexes : la calcite

Dans de nombreux cas, les structures ayant des ions complexes peuvent se déduire de structures ne possédant que des ions simples.

Par exemple, la structure de la calcite CO_3Ca peut être dérivée de la structure NaCl par le remplacement des ions Na^+ par des ions Ca^{++} et des ions Cl^- par l'ion $(\text{CO}_3)^{2-}$ suivi d'un étirement le long d'un axe ternaire.

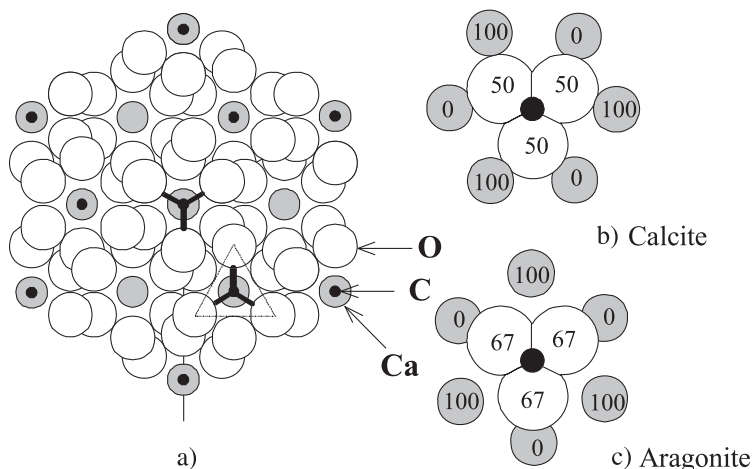


Figure 16.9

La maille est trigonale ($a = 6,361 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 6'$) avec deux motifs par maille. Le groupe d'espace est $R\bar{3}c$. La figure 16.9.a est une projection en mode pseudo-compact de la structure sur le plan (001) de la maille multiple hexagonale. Les figures 16.9.b et 16.9.c précisent l'arrangement des ions carbonate et calcium dans la calcite et dans l'aragonite qui est une autre variété (système orthorhombique, groupe $P6_3/m$) du carbonate de calcium. Dans les deux structures l'ion carbonate est plan avec le carbone placé au centre d'un triangle équilatéral d'oxygènes. Dans la calcite chaque ion calcium est coordonné à 6 oxygènes et chaque oxygène à deux ions calcium. Les plans (001) de la maille hexagonale (plans (111) trigonaux) sont alternativement des plans d'ions calcium ou des plans d'ions carbonates.

On trouve également ce type de structure pour des nitrates, (AgNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 , $\text{NaNO}_3 \dots$) des borates (InBO_3 , $\text{AlBO}_3 \dots$) et pour des carbonates (FeCO_3 , MgCO_3 , NiCO_3 , $\text{ZnCO}_3 \dots$).

16.3 STRUCTURES COMPACTES

La plupart des métaux cristallisent dans les systèmes suivants : cubique faces centrées, hexagonal compact, cubique centré.

Les deux premiers systèmes correspondent aux deux façons d'assembler dans l'espace des sphères identiques, de manière à occuper un minimum de volume. Ceci est valable pour tous les alcalins, les alcalino-terreux, les métaux de transition, le béryllium, le magnésium, le cuivre, l'or et l'argent. La coordinence élevée qui caractérise

les structures métalliques est en relation avec les propriétés physiques des métaux et en particulier avec leur isotropie. La maléabilité des composés qui cristallisent dans le système cubique compact est plus importante que pour ceux qui cristallisent dans les deux autres systèmes. Elle résulte du glissement entre des plans réticulaires denses. Dans les alliages l'introduction d'atomes différents modifie la régularité du réseau et gêne ces glissements.

16.3.1 Plan compact

On envisage les possibilités de remplissage de l'espace avec des sphères identiques, tangentes entre elles, avec un maximum de compacité. On cherche à construire des plans réticulaires ayant le maximum de densité. On obtient dans le plan une compacité maximum en plaçant les centres des sphères sur les nœuds d'un réseau hexagonal : chaque sphère du plan est tangente à six autres sphères (*figure 16.10.a*). Pour placer le plan suivant on peut remarquer qu'entre les sphères de chaque plan il peut exister 1, 2 ou 3 points de tangence (*figure 16.10.b*). La compacité est évidemment maximum quand chaque sphère **B** du plan supérieur est tangente à 3 sphères **A** du plan initial. Selon la position du troisième plan, deux assemblages sont possibles qui conduisent à des assemblages de grande compacité et donnent les structures « Cubique compact » et « Hexagonal compact ».

16.3.2 Cubique compact

Le troisième plan se projette sur les sites C (*figure 16.10.a*), le quatrième se superpose au premier. On obtient alors la séquence : ABCABC... (*figure 16.10.c*).

a) Symétrie du réseau obtenu

La maille est hexagonale (losange grisé de la *figure 16.10.a*) Les coordonnées réduites des atomes sont : A = 0, 0, 0 ; B = 1/3, 2/3, 1/3 ; C = 2/3, 1/3, 2/3. Soit D le diamètre des sphères. Les paramètres de maille sont : a = D, b = D et c = 3 · D√2/3 (c est égal à 3 fois la hauteur du tétraèdre d'arête D). Le rapport c/a vaut 3√2/3 = 2,4495.

Ce réseau peut être décrit par une maille de symétrie plus élevée : le quadrilatère grisé AB₁CB₂ ayant ses diagonales orthogonales et égales à 2 · D est un carré de côté 2 · R√2. Cet assemblage est en fait un *réseau cubique faces centrées* (maille en traits gras sur la *figure 16.10.a*).

b) Compacité de l'assemblage

L'examen de la *figure 16.10.a* montre qu'il existe :

- 12 premiers voisins à la distance D (6 de type A dans le plan, 3 de type B₃ dans le plan inférieur et 3 de type B₃ dans le plan supérieur).
- 6 seconds voisins à la distance D · √2 (type B₁).

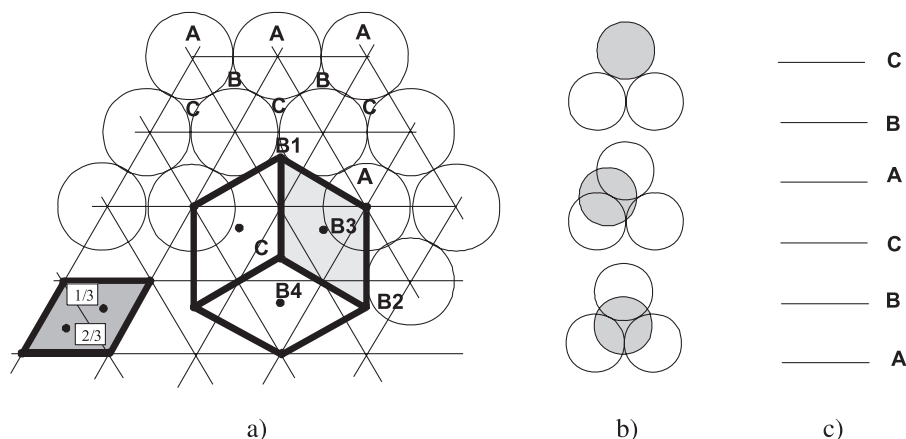


Figure 16.10

- 24 troisièmes voisins à la distance $D \cdot \sqrt{3}$ (6 de type A, 6 de type C, 6 du type B_4 dans le plan supérieur et 6 du type B_4 dans le plan inférieur).

Il existe 4 directions de compacité maximale (axes ternaires du cube).

c) Lacunes

L'empilage des sphères laisse des interstices que l'on nomme **lacunes**. Dans la structure cubique compacte, il existe deux types de lacunes (tétraédriques et octaédriques). Dans un repère cubique, les lacunes tétraédriques sont centrées en $1/4, 1/4, 1/4...$ Les lacunes octaédriques sont centrées en $1/2, 1/2, 1/2...$ Les repères A, B, C de la figure 16.11 correspondent aux différents sites de l'empilage.

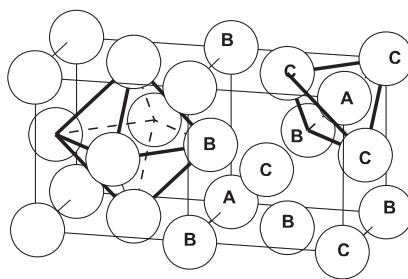


Figure 16.11

16.3.3 Hexagonal compact

Le troisième plan se projette sur le premier. On obtient une séquence A B A B (figure 16.12.b). Cette séquence est identique à la séquence A C A C...

La maille est hexagonale (figure 16.12.c) et elle contient deux atomes : A en $0, 0, 0$ et B en $1/3, 2/3, 1/2$. Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ (atomes dans les sites $2c$).

L'examen de la figure 16.12.a montre qu'il existe :

- 12 premiers voisins à la distance D (6 de type A dans le plan, 3 de type B_1 dans le plan inférieur et 3 de type B_1 dans le plan supérieur).
- 6 seconds voisins à la distance $D \cdot \sqrt{2}$ (type B_2).
- 18 troisièmes voisins à la distance $D \cdot \sqrt{3}$ (6 de type A et 12 du type B_3).

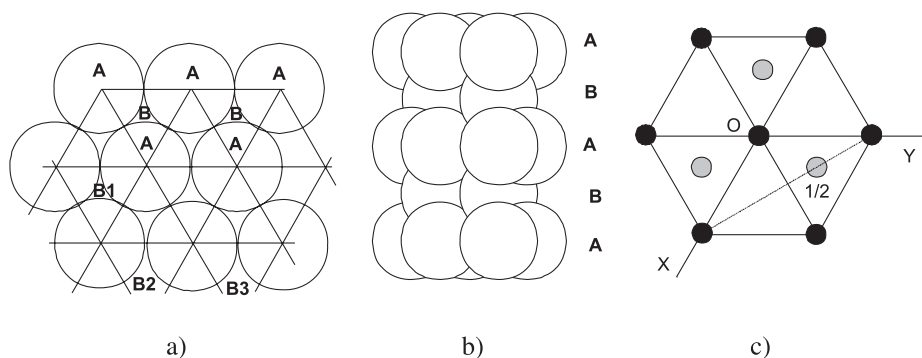


Figure 16.12

Cette structure est donc légèrement moins compacte que la structure cubique compacte et comporte une seule direction (l'axe $[001]$) de compacité maximum au lieu de quatre.

Dans l'hypothèse des sphères indéformables on a : $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,63299...$ Par suite de la déformation des nuages électroniques, on trouve pour les corps simples ayant cette structure des valeurs légèrement différentes. Les valeurs du rapport c/a pour différents métaux sont les suivantes :

$$\text{Zn} \rightarrow 1,86 ; \quad \text{Co} \rightarrow 1,633 ; \quad \text{Mg} \rightarrow 1,6235 ; \quad \text{Zr} \rightarrow 1,59.$$

Remarques

- D'autres séquences d'ordonnement des plans sont également possibles. Par exemple on trouve pour les lanthanides La, Nd, Pm et Pr la séquence de plans ... ABAC ... et pour Sm la séquence ... ABACACBCB ...
- Pour toutes ces variantes d'assemblages compacts de sphères tangentes, le taux de remplissage de l'espace est le même et vaut $\pi/(3\sqrt{2})$ soit 74 %.

16.3.4 Cubique centré

Dans l'assemblage cubique centré de sphères identiques, le taux de remplissage de l'espace vaut $\frac{\pi}{8}\sqrt{3}$ soit 68 %.

La différence avec les assemblages compacts est faible mais par contre la coordination passe de 12 à 8.

La figure 16.13 montre les 8 premiers voisins et les 6 seconds voisins.

Un certain nombre de corps simples présente ce type de structure :

Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ta, et W.

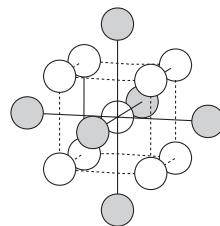


Figure 16.13

16.3.5 Structures dérivées des assemblages compacts

Les assemblages compacts existent également pour des composés constitués d'éléments voisins comme certains alliages métalliques. Des solutions solides sont obtenues par trempe du mélange liquide. Dans les alliages désordonnés obtenus, on observe une distribution aléatoire des atomes. Lors de refroidissements lents, on peut observer une ségrégation totale ou partielle ou encore la cristallisation d'un alliage ordonné de composition spécifique. Ainsi l'or et l'argent sont miscibles en toutes proportions et forment des solutions solides avec une répartition aléatoire des atomes.

a) Alliages AuCu et AuCu₃

L'or et le cuivre sont miscibles en toutes proportions mais pour les compositions AuCu et AuCu₃, il est possible d'obtenir des phases ordonnées. L'alliage AuCu est tétragonal et dans l'état ordonné, on observe dans la direction de l'axe tétragonal une succession de plans d'or et de cuivre. AuCu₃ est cubique faces centrées dans l'état désordonné. Dans l'état ordonné les coordonnées réduites des atomes sont :

$$\text{Au} : 0, 0, 0 ; \quad \text{Cu} : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

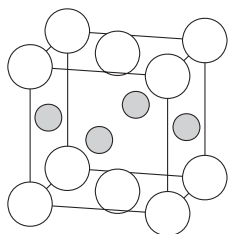
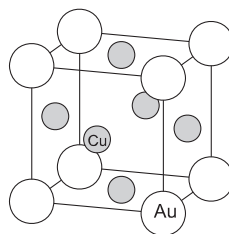


Figure 16.14 AuCu

Figure 16.15 AuCu₃

b) Assemblages de type CsCl

C'est une structure que l'on rencontre souvent pour les composés binaires de composition 1 : 1 comme MgAg, AlFe et CuZn.

On rencontre également des « superstructures » du type CsCl avec une maille qui est multiple de la maille CsCl et des sites occupés par différents types d'atomes. Par exemple, on peut considérer la supermaille composée de 8 mailles avec 4 types de sites A, B, C et D dont les projections cotées sont portées sur la figure 16.16.

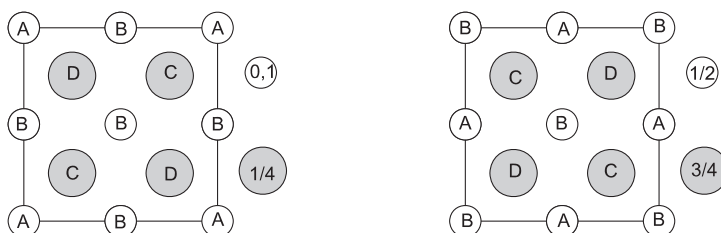


Figure 16.16 Type CsCl

Selon la nature des sites occupés, on peut décrire les structures suivantes :

A	B	C	D	Type	Exemples
Al	Fe	Fe	Fe	Fe_3Al	Li_3Bi , Fe_3Si
Al	Mn	Cu	Cu	MnCu_2Al	
Tl	Na	Tl	Na	NaTl	LiAl , LiZn
As		Mg	Ag	MgAgAs	LiMgAs
Ca		F	F	CaF_2	CuF_2 , $\text{BaCl}_2\text{Li}_2\text{O}$
Zn		S		ZnS (blende)	SiC , GaAs , CuCl
C		C		Diamant	Si
Na	Cl			NaCl	LiH , AgF , MgO

16.4 STRUCTURES COVALENTES

16.4.1 Structure du diamant

Le diamant, le silicium et le germanium possèdent la même structure. Le groupe d'espace est $Fd3m$ et la maille contient 8 atomes (le motif est formé d'atomes en $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ + cubique faces centrées). Le paramètre de maille est $a = 3,5668 \text{ \AA}$. Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre régulier de carbones. La longueur de la liaison C – C est égale à $1,54 \text{ \AA}$. L'angle des liaisons vaut $109^\circ 28'$.

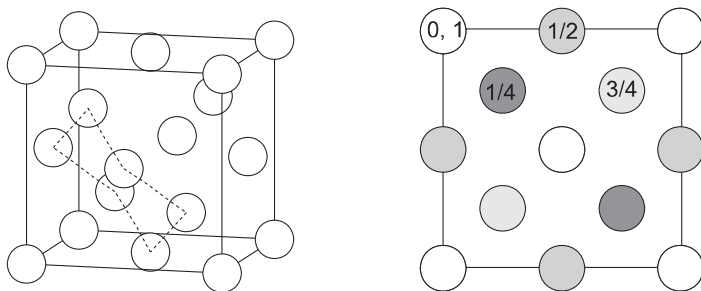


Figure 16.17 Diamant

Si on examine la structure selon les axes ternaires on obtient un réseau constitué d'hexagones déformés du type « chaise ».

16.4.2 Structure de type blende (ZnS)

En remplaçant alternativement les atomes de carbone, dans la structure diamant, par des atomes de soufre et par des atomes de zinc, on obtient la structure de la sphalérite ou blende. Dans ce type de structure, le nombre total d'électrons de valence est égal à 4 fois le nombre d'atomes.

Comme autres exemples, on trouve pour les IV–IV : βSiC , pour les III–V : BP, GaAs, InSb, pour les II–VI : BeS, CdS, HgS, ZnSe et pour les I–VII : CuCl, AgI.

Pour la blende, le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$, le paramètre de maille vaut 5,409 Å et la distance Zn–S est égale à 2,34 Å.

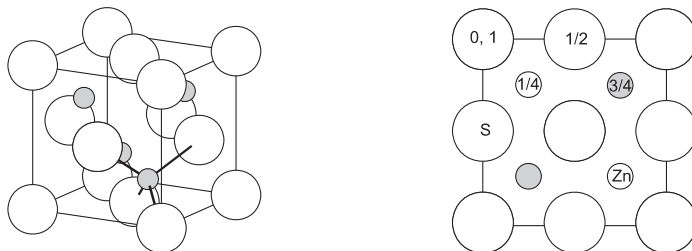


Figure 16.18 Blende

Pour chaque type d'atome, la coordinence est égale à 4 (*figure 16.18*) avec un tétraèdre de coordination régulier. Si on observe la structure suivant un axe ternaire, on constate qu'elle correspond à un empilement du type cubique compact (séquence ABCABC...) avec une alternance de plans de soufre et de plans de zinc.

16.4.3 Structure de type wurtzite (ZnS)

Dans le cas de la wurtzite, l'empilement est du type hexagonal compact (séquence ABAB...) avec une alternance de plans de soufre et de plans de zinc.

Le groupe d'espace est $P6_3 mc$. Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 \quad 1/3, 2/3, 1/2 ;$$

$$\text{S} : 0, 0, 0,375 \quad 1/3, 2/3, 0,875.$$

Les paramètres de maille sont $a = 3,81 \text{ Å}$ et $c = 6,23 \text{ Å}$. ($c/a = 1,635$). La longueur des liaisons Zn–S parallèles à $[001]$ ($2,336 \text{ Å}$) est légèrement supérieure à celles des liaisons parallèles au plan (001). Ici encore, la coordinence est égale à 4 pour les deux types d'atomes, mais le tétraèdre de coordination n'est plus régulier. La *figure 16.19.b* représente la projection de la maille hexagonale sur le plan (001) et la *figure 16.19.a* un modèle semi-compact obtenu par l'assemblage de trois mailles.

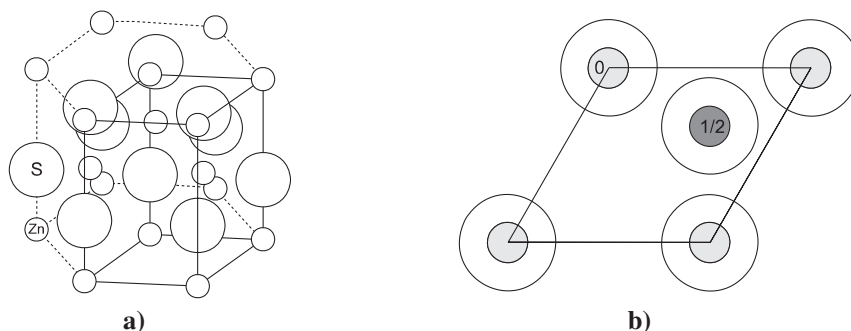


Figure 16.19 Wurtzite

16.4.4 Structure du graphite

La structure est hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mc$. Les paramètres sont : $a = 2,456 \text{ \AA}$ et $c = 6,696 \text{ \AA}$. Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$0, 0, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}.$$

Cette structure est constituée d'un empilement de feuillets. Les feuillets de cotes entières sont du type AB, ceux de cotes demi-entières de type AC. Dans le plan des feuillets, il y a de fortes liaisons covalentes : chaque carbone est relié à trois autres carbones ($C - C = 1,42 \text{ \AA}$). Les feuillets sont reliés par des forces de Van der Waals (la distance entre feuillets vaut $3,35 \text{ \AA}$). Dans les plans la conductivité est grande et elle est très faible dans la direction perpendiculaire.

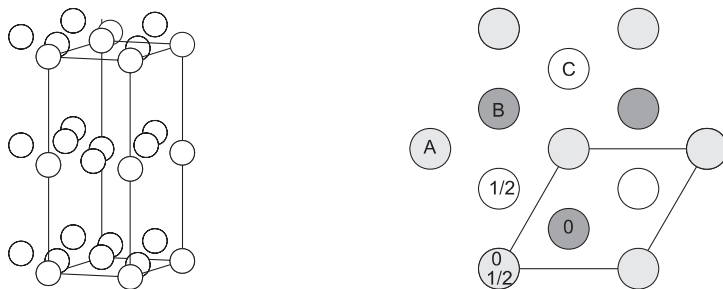


Figure 16.20 Graphite

16.4.5 Structure de la cuprite Cu_2O

Le réseau des oxygènes est du type cubique centré et le réseau des cuivres est cubique faces centrées. Le paramètre de maille vaut $4,27 \text{ \AA}$. Chaque oxygène est le centre d'un tétraèdre de cuivre. La distance cuivre-oxygène vaut $1,849 \text{ \AA}$. On pourrait considérer cette structure comme une solution interstitielle d'atomes d'oxygène dans un réseau de cuivre métallique, mais les atomes d'oxygène sont trop gros pour la taille des lacunes du réseau des cuivres. Les liaisons ne sont pas réellement covalentes et le système présente un caractère métallique marqué, confirmé par la conduction notable de la cuprite.

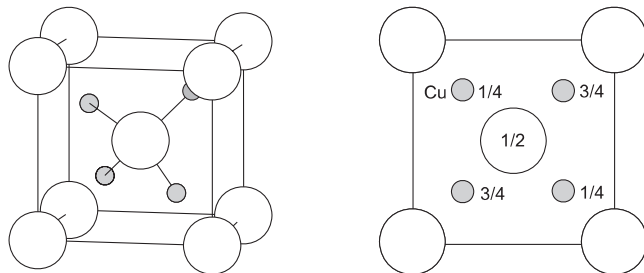


Figure 16.21 Cuprite

16.5 ASSEMBLAGE DE POLYÈDRES

Les cristallogues travaillent sur des composés de plus en plus complexes et la description structurale basée sur les seules positions atomiques est inadaptée. De nombreuses structures peuvent être décrites en termes d'assemblages de polyèdres, liés de diverses manières. Une telle approche facilite la description des structures et permet la mise en évidence de certaines propriétés des matériaux étudiés comme l'existence de cages, de canaux, d'orientations privilégiées... Dans cette introduction à la cristallogie, on se bornera à la présentation succincte de quelques types d'assemblages d'octaèdres MX_6 . Vu le nombre et la complexité des assemblages des tétraèdres SiO_4 dans les silicates, nous renvoyons les lecteurs intéressés vers des ouvrages spécialisés.

16.5.1 Octaèdres liés par les sommets

a) Structure pérovskite (ABX_3)

La structure des pérovskites cubiques normales ($CaTiO_3$, $KZnF_3$. . .) peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets, chaque X appartenant à deux octaèdres. Les ions A occupent les lacunes séparant les octaèdres. On obtient ainsi un assemblage tridimensionnel d'octaèdres dont les axes tétragonaux sont confondus avec ceux de la maille. Si les dimensions relatives des octaèdres et des ions A sont incompatibles avec cette configuration, on observe des distorsions de cette structure type (rotation(s) des octaèdres autour de un deux ou trois axes, déformation des octaèdres...) qui se traduisent par un abaissement de la symétrie.

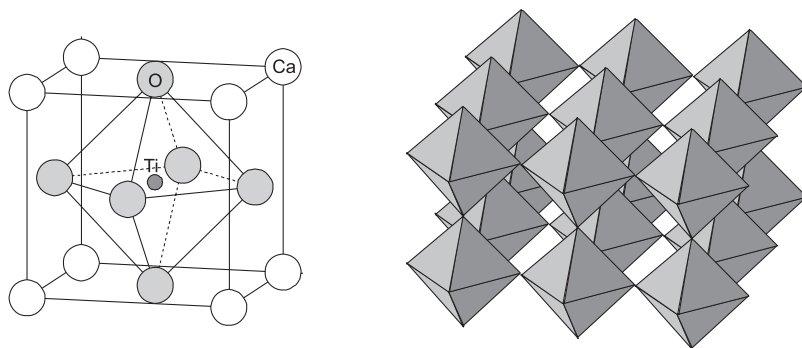
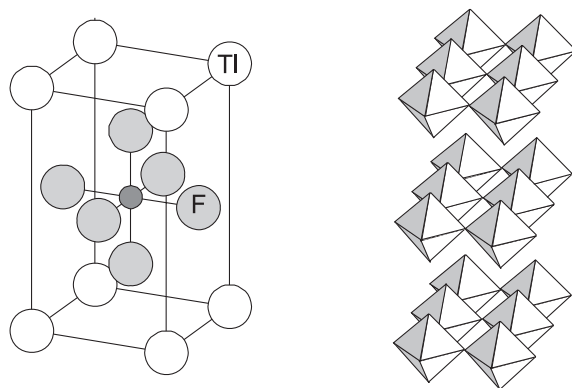


Figure 16.22 $CaTiO_3$

b) Structure des tétrafluoroaluminates (ABF_4)

Dans la structure type ($TlAlF_4$, figure 16.23) on observe des plans d'octaèdres AlF_6 liés par les sommets et séparés par des plans d'ions thallium. Les octaèdres ont la symétrie tétragonale et leurs axes de symétrie sont parallèles à ceux de la maille.

Figure 16.23 TlAlF_4

Les liaisons sont très fortes dans les plans et plus faibles dans la direction de l'axe 4 (structure lamellaire avec un clivage très facile dans le plan des feuillet). Il existe de nombreuses variantes de cette structure type (rotation(s) des octaèdres autour de un deux ou trois axes, décalage des plans...)

c) Structure type rutile (RX_2)

Cette structure qui a déjà été présentée peut être décrite, soit comme un assemblage compact d'oxygènes avec les ions titane qui occupent la moitié des lacunes octaédriques, soit comme un assemblage d'octaèdres TiO_6 liés par les sommets. Dans ce cas chaque oxygène appartient à trois octaèdres.

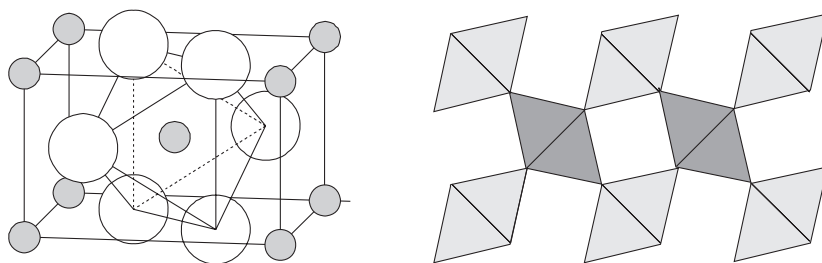


Figure 16.24 Rutile

16.5.2 Octaèdres liés par une arête

a) Chaînes de type MX_4

Deux octaèdres liés par une arête correspondent à une composition $(\text{MX}_5)_2$ qui est celle des pentahalogénures. Si l'on constitue une chaîne d'octaèdres liés par une arête, la composition résultante est MX_4 .

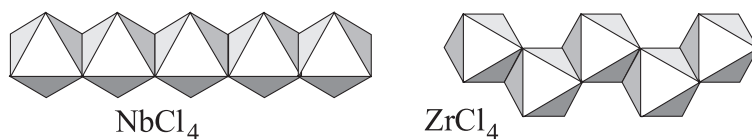


Figure 16.25

On obtient soit des chaînes linéaires comme dans NbCl_4 ou NbI_4 soit des chaînes de conformations plus complexes comme la configuration zigzag de ZnCl_4 .

b) Plans de type MX_3

L'assemblage d'octaèdres par une arête permet également de constituer des couches de composition MX_3 . Les couches s'empilent de manière à ce que les atomes X forment un assemblage compact. On trouve ce type de structure pour de nombreux trihalogénures comme AlCl_3 , CrCl_3 .

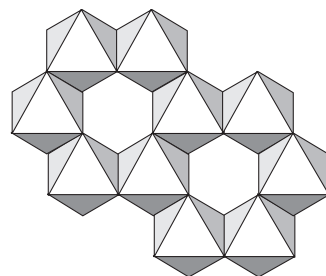
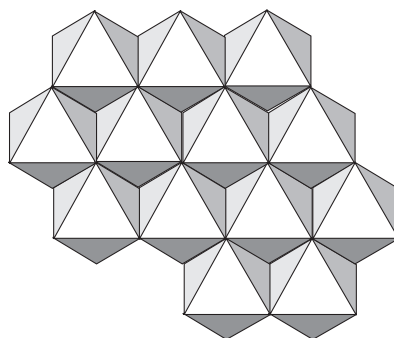
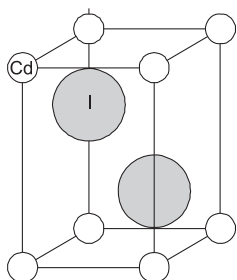


Figure 16.26

c) Plans de type MX_2

Figure 16.27 CdI_2

Dans ce type d'arrangement (figure 16.27) chaque octaèdre du plan est lié à 6 voisins. Chaque halogène appartient à trois octaèdres de la couche. L'assemblage des halogènes est soit du type hexagonal compact comme dans CdI_2 , PbI_2 , MgBr_2 , CrBr_2 , Mg(OH)_2 , Fe(OH)_2 , SnS_2 , $\text{Ag}_2\text{F...}$, soit de type cubique compact comme dans CdCl_2 , MgCl_2 , $\text{FeCl}_2...$

16.5.3 Assemblage de polyèdres par une face (NiAs)

Le composé est hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) avec deux motifs par maille :

Ni : 0, 0, 0 ; 0, 0, $\frac{1}{2}$;

As : $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, u ; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $u + \frac{1}{2}$; $u = \frac{1}{4}$.

De nombreux composés RX présentent ce type de structure : AuSn, CrS, CrSb, FeS, FeSb, MnAs, MnBi, NiSb...

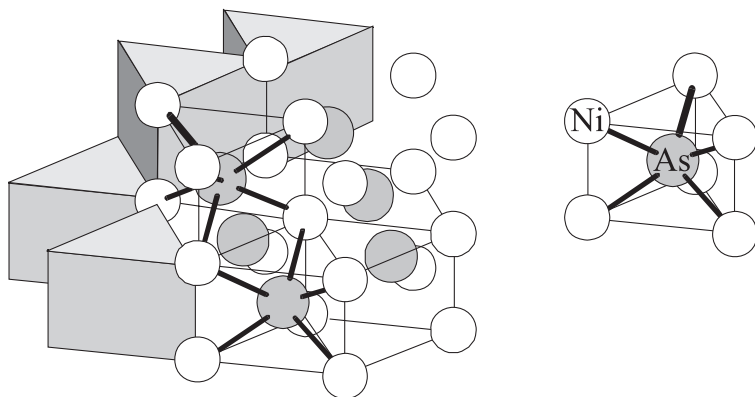


Figure 16.28 NiAs

Chaque atome X est au centre d'un prisme droit à base triangulaire d'atomes R. (exemple de coordination 6 non octaédrique). Chaque atome R a 8 proches voisins (6 X et 2R). On peut considérer la structure comme un assemblage de prismes accolés par une face.

Chapitre 17

Techniques spéciales

Dans la seconde partie du manuel, nous avons exposé de façon détaillée les techniques classiques de la radiocristallographie. Nous présentons ici à titre d'information et de manière succincte des techniques qui supposent l'utilisation d'un appareillage spécial ou qui concernent des échantillons qui ne sont pas *stricto sensu* des cristaux.

17.1 DIFFRACTION PAR DES STRUCTURES QUELCONQUES

Nous allons indiquer les principes de l'étude de la diffraction par les structures quelconques. Pour une étude détaillée de ce problème, qui sort du cadre de ce manuel, on peut consulter par exemple « Théorie et technique de la radiocristallographie » de A. Guinier.

17.1.1 Pouvoir diffusant

L'amplitude diffractée, dans une direction caractérisée par le vecteur $\mathbf{S} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}$, est la transformée de Fourier ($\mathcal{TF}$) de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$A(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot dV_r = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n}$$

(l'intégrale est étendue à tout l'espace objet.)

L'observable est toujours l'intensité qui est le carré du module de l'amplitude : $I_N(\mathbf{S}) = |A(\mathbf{S})|^2$. Pour un diffracteur composé de N objets (atomes, mailles) identiques, on définit un *pouvoir diffusant unitaire* : $I(\mathbf{S}) = I_N(\mathbf{S})/N$.

Si F est le facteur de structure des objets élémentaires (facteur de diffusion atomique, facteur de structure), on peut introduire la *fonction d'interférence* :

$$\mathfrak{S}(\mathbf{S}) = \frac{I(\mathbf{S})}{F^2} = \frac{I_N(\mathbf{S})}{N \cdot F^2}$$

17.1.2 Intensité diffractée

L'intensité diffusée totale est égale au produit du pouvoir diffusant unitaire par le nombre d'objet (après correction de l'absorption) et par l'intensité diffusée par un électron isolé. On peut l'exprimer :

a) *En fonction des facteurs de diffusion atomiques :*

$$I_N(\mathbf{S}) = A(\mathbf{S}) \cdot A^*(\mathbf{S}) = \sum_1^N f_n \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n} \cdot \sum_1^N f_{n'} \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{n'}} \\ I_N(\mathbf{S}) = \sum \sum f_n \cdot f_{n'} \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'})}$$

Pour $n = n'$, il y a N termes, dont la somme est : $\sum f_n^2$.

Pour $n \neq n'$, il y a $N(N-1)/2$ couples de termes conjugués qui valent :

$$f_n \cdot f_{n'} \cdot [\cos 2\pi \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) + \cos 2\pi \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n)]$$

En posant $\mathbf{r}_{nn'} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}$, on tire :

$$I_N(\mathbf{S}) = \sum_1^N f_n^2 + \sum_{n \neq n'} \sum f_n \cdot f_{n'} \cdot \cos 2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}$$

b) *En fonction de la densité électronique :*

$$I_N(\mathbf{S}) = A(\mathbf{S}) \cdot A^*(\mathbf{S}) = \iint \rho(\mathbf{u}) \cdot \rho(\mathbf{v}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{u})} \cdot d\mathbf{v}_u \cdot d\mathbf{v}_v$$

En posant $\mathbf{r} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ on obtient :

$$I_N(\mathbf{S}) = \iint \rho(\mathbf{u}) \cdot \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{v}_u \cdot d\mathbf{v}_r$$

En utilisant la fonction de Patterson généralisée $P(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u}) \cdot \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \cdot d\mathbf{v}_u$, l'expression de l'intensité devient :

$$I_N(\mathbf{S}) = \int P(\mathbf{r}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{v}_r \quad \Leftrightarrow \quad P(\mathbf{r}) = \int I_N(\mathbf{S}) \cdot e^{2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{v}_S$$

L'intensité dans l'espace réciproque est la transformée de Fourier de la fonction de Patterson de l'espace direct. En fait, l'observable est une intensité moyenne qui est fonction de la statistique de répartition dans l'espace direct des objets diffractants.

$$\overline{I_N(\mathbf{S})} = \text{Tr} \mathcal{F}(\overline{P(\mathbf{r})}).$$

17.1.3 Intensité diffractée par un objet homogène illimité

Soit un volume V qui contient en moyenne $\bar{N}$ objets (N est grand). Le volume moyen offert à un objet est $v_0 = V/\bar{N}$. La probabilité de trouver un atome dans le volume dv , distant de $\mathbf{r}$ de l'objet choisi comme origine, est :

$$dp(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r}) \cdot dv/v_0$$

$p(\mathbf{r})$ est la fonction de répartition des atomes. Dans un cristal, cette fonction est nulle si $\mathbf{r}$ n'est pas un vecteur de réseau. Dans les substances désordonnées, l'influence d'un atome n'excède pas quelques distances atomiques, aussi à grande distance les positions des atomes ne sont pas corrélées et pour $\mathbf{r}$ grand, $p(\mathbf{r}) = 1$; les fluctuations de $p(\mathbf{r})$ autour de 1 correspondent à l'ordre à courte distance. Dans la fonction donnant la probabilité de trouver un atome à la distance r de l'atome origine, pour tenir compte de celui-ci, on peut introduire un pic de Dirac : $\pi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + p(\mathbf{r})/v_0$.

On peut, pour mettre en évidence la partie variable à courte distance, l'écrire sous la forme :

$$\pi(\mathbf{r}) = 1/v_0 + \delta(\mathbf{r}) + (p(\mathbf{r}) - 1)/v_0.$$

Cette probabilité est liée à la valeur moyenne $Pa(\mathbf{r})$ de la fonction de Patterson ramenée au volume étudié. Dans le calcul de $Pa(\mathbf{r})$, les termes $\rho(\mathbf{u}) \cdot dv_{\mathbf{u}}$, qui contiennent un atome, valent 1 et les autres sont nuls. L'intégrale se résume à la somme de $1/v_0$ termes $\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})$ dont la valeur moyenne est $\pi(\mathbf{r})$: $Pa(\mathbf{r}) = \pi(\mathbf{r})/v_0$.

La transformée de Fourier de $\pi(\mathbf{r})$ est :

$$\Pi(\mathbf{S}) = 1 + \delta(\mathbf{S})/v_0 + 1/v_0 \cdot \text{Tr}\mathcal{F}(p(\mathbf{r}) - 1).$$

Pour un cristal parfait formé de N mailles de volume V_c , la fonction de répartition est une série de pic de Dirac centrés sur les nœuds du réseau. La transformée de Fourier s'écrit alors : $\Pi(\mathbf{S}) = \frac{1}{V_c} \sum_{hkl} \delta(\mathbf{S} - \mathbf{N}_{hkl}^*)$.

17.1.4 Intensité diffractée par un objet homogène limité

Soit $\varphi(\mathbf{r})$ une fonction (facteur de forme) égale à 1 à l'intérieur de l'échantillon et nulle en dehors. Si $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique de l'objet illimité, celle de l'objet limité devient $\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \cdot \varphi(\mathbf{r})$. La transformée de Fourier de $\varphi(\mathbf{r})$ est :

$$\Phi(\mathbf{S}) = \int \varphi(\mathbf{r}) \cdot e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot dv_{\mathbf{r}}$$

La transformée de Fourier de $\rho'(\mathbf{r})$, qui est l'amplitude diffusée par l'objet limité est le produit de convolution des transformées de $\rho(\mathbf{r})$ et de $\varphi(\mathbf{r})$ soit :

$$A'(\mathbf{S}) = \int A(\mathbf{S}) \cdot \Phi(\mathbf{S} - \mathbf{u}) \cdot dv_{\mathbf{u}}$$

On montre que la fonction d'interférence s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathfrak{I}(\mathbf{S}) &= \frac{1}{V} \int \Pi(\mathbf{u}) \cdot |\Phi(\mathbf{S} - \mathbf{u})|^2 \cdot d\mathbf{v}_u = \frac{1}{V} \Pi(\mathbf{u}) * |\Phi(\mathbf{S})|^2 \\ \mathfrak{I}(\mathbf{S}) &= \frac{1}{V} \left[\left(1 + \frac{1}{v_0} \int (p(\mathbf{r}) - 1) e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{v} \right) * |\Phi(\mathbf{S})|^2 + \frac{1}{v_0} \delta(\mathbf{S}) * |\Phi(\mathbf{S})|^2 \right]\end{aligned}$$

Le second terme vaut :

$$\frac{1}{v_0} \delta(\mathbf{S}) * |\Phi(\mathbf{S})|^2 = \frac{1}{v_0} \int \delta(\mathbf{u}) \cdot |\Phi(\mathbf{S} - \mathbf{u})|^2 \cdot d\mathbf{v}_u = \frac{|\Phi(\mathbf{S})|^2}{V \cdot v_0}$$

Le premier facteur du premier produit varie lentement avec $\mathbf{S}$ dans un objet ne présentant pas un ordre à grande distance, par contre la fonction $\Phi(\mathbf{S})$ présente, sauf pour les très petits objets, un maximum très aigu pour $\mathbf{S} = 0$. On peut assimiler ce produit de convolution au produit du premier facteur, par l'intégrale de $|\Phi(\mathbf{S})|^2$ au voisinage de l'origine, soit V .

$$\mathfrak{I}(\mathbf{S}) = 1 + \frac{1}{v_0} \int (p(\mathbf{r}) - 1) e^{-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{v} + \frac{|\Phi(\mathbf{S})|^2}{v_0 \cdot V}$$

Dans cette expression générale de la fonction d'interférence, le second terme représente le pic de la fonction de forme $\Phi(\mathbf{S})$. Il correspond physiquement aux *très* petits angles de diffraction et il n'est décelable que pour les objets diffractants de *très* petites dimensions pour lesquels l'étalement de la fonction de forme dans l'espace réciproque n'est pas négligeable. Le premier terme n'est fonction que de la répartition statistique des objets dans l'échantillon.

Pour un cristal parfait, la fonction d'interférence $\mathfrak{I}(\mathbf{S}) = \frac{1}{V} \Pi(\mathbf{u}) * |\Phi(\mathbf{S})|^2$ vaut :

$$\mathfrak{I}(\mathbf{S}) = \frac{1}{V \cdot V_c} \sum_{hkl} \delta(\mathbf{S} - \mathbf{N}_{hkl}^*) * |\Phi(\mathbf{S})|^2 = \frac{1}{V \cdot V_c} \sum_{hkl} |\Phi(\mathbf{S} - \mathbf{N}_{hkl}^*)|^2$$

Le domaine de réflexion autour des nœuds rigoureux du réseau réciproque est fonction de la taille et de la forme de l'échantillon. Sur les nœuds du réseau réciproque ($\mathbf{S} = \mathbf{N}_{hkl}^*$), on a $\mathfrak{I}(\mathbf{S}) = V^2 / V \cdot V_c = N$ soit :

$$I_N = N^2 f^2.$$

17.1.5 Formule de Debye

Un objet animé de mouvements, tels que toutes les orientations par rapport au faisceau incident sont équiprobables, est équivalent à une poudre parfaite (ou à un gaz, une solution diluée). Pour une orientation donnée du diffracteur, on a :

$$I_N(\mathbf{S}) = \sum_1^N f_n^2 + \sum_{n \neq n'} \sum f_n \cdot f_{n'} \cdot \cos 2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}$$

Le pouvoir diffusant moyen est la somme des moyennes :

$$\overline{I_N(\mathbf{S})} = \sum_1^N f_n^2 + \sum_{n \neq n'} \sum f_n \cdot f_{n'} \cdot \overline{\cos 2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}}$$

Pour calculer la valeur moyenne on peut poser $\alpha = \{\mathbf{S}, \mathbf{r}_{nn'}\}$ et β l'angle entre les normales à un plan de référence arbitraire et au plan $\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}$

$$\overline{\cos 2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}} = \int_0^{2\pi} \frac{d\beta}{2\pi} \int_0^\pi \cos(2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'} \cdot \cos \alpha) \cdot 2\pi \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = \frac{\sin(2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'})}{2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}}$$

$$\overline{I_N(\mathbf{S})} = \sum_1^N \sum_1^N f_n \cdot f_{n'} \frac{\sin(2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'})}{2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'}}.$$

Dans cette relation, seules interviennent les *longueurs* des vecteurs interatomiques. Le maximum se produit pour $\mathbf{S}^* = 0$ et on trouve des maxima secondaires pour $\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nn'} = 1, 2295 ; 2, 2387 ; 3, 242 \dots$ (zéros de $\text{tg}(u) - u$.)

Le calcul de cette série donne l'intensité des raies du diagramme de poudre mais il n'est pas trivial de montrer qu'elle est formellement équivalente, pour un cristal, à l'expression classique de l'intensité diffractée.

17.1.6 Diffraction des rayons X par les corps amorphes

a) Gaz parfaits

► Gaz monoatomiques

La fonction de répartition $p(\mathbf{r})$ est toujours égale à 1 car la probabilité de trouver un atome en un point donné est constante par hypothèse : $\pi(\mathbf{r}) = 1/v_0 + \delta(\mathbf{r})$. La fonction d'interférence est toujours égale à 1 et le pouvoir diffusant est égal au carré du facteur de diffusion atomique. Il n'y a aucun effet d'interférence. Il faut aussi tenir compte de la diffusion incohérente (Compton). Pour un gaz, les deux effets sont du même ordre de grandeur mais si pour la diffusion cohérente, l'intensité décroît avec θ , c'est l'inverse qui se produit pour la diffusion incohérente.

► Gaz polyatomiques

Pour un gaz diatomique avec des atomes distants de a et dont le facteur de diffusion atomique est f , la formule de Debye donne :

$$\overline{I_N(\mathbf{S})} = 2 \cdot f^2 \cdot \left(1 + \frac{\sin(2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot a)}{2\pi \cdot \mathbf{S} \cdot a} \right).$$

Aux petits angles, l'intensité vaut $4 f^2$ (effet d'interférence) et tend pour les grands angles vers $2 f^2$, ce qui correspond aux molécules dissociées. On devrait observer sur la courbe $I(\theta)$ des oscillations, avec un premier maximum pour un angle θ_0 tel que $2 a \cdot \sin \theta_0 \approx 1, 23\lambda$. En fait, les oscillations sont amorties et déplacées par la décroissance de f avec θ et par la diffusion incohérente. Pour les gaz polyatomiques, la courbe d'intensité de diffraction s'obtient en sommant les contributions de chaque

type de paires d'atomes. Les maxima se superposent et la courbe de diffraction est difficilement exploitable.

La diffraction des rayons X n'est donc pas un outil adapté à l'étude des gaz. L'intensité n'est pas négligeable et dans les expériences de diffraction sur les solides, la diffraction par l'air constitue un phénomène parasite parfois important.

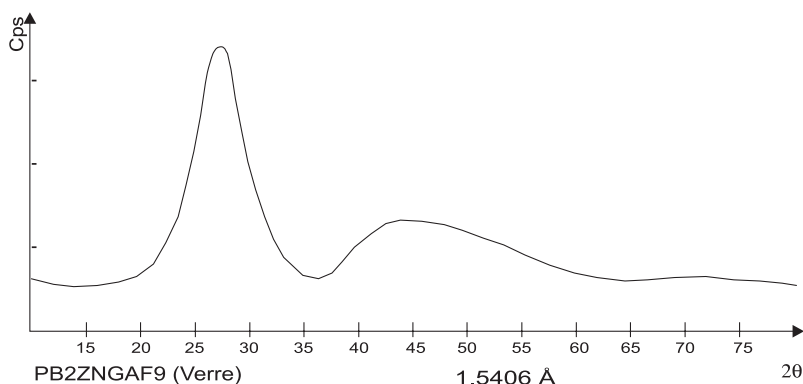
b) États amorphes condensés

Les états amorphes condensés de la matière (gaz comprimés, liquides, verres) sont des états intermédiaires entre les gaz parfaits sans aucun ordre et l'état cristallin où l'ordre est parfait. La figure de diffraction obtenue évolue avec la répartition des atomes $p(\mathbf{r})$. On peut pour un liquide, calculer $p(\mathbf{r})$ avec un modèle de sphères dures impénétrables de diamètre a . La courbe d'intensité déduite de ce modèle est caractérisée par une intensité très faible aux petits angles, par un premier maximum pour une valeur $S = 1/a$ suivi d'oscillations atténuées avec une fonction d'interférence qui tend vers 1 pour les grandes valeurs de S . En l'absence d'ordre à longue distance, les fluctuations des distances interatomiques moyennent complètement le terme de phase $2\pi \cdot S \cdot r$ de la relation de Debye.

Le diagramme de diffraction d'un corps amorphe sera caractérisé par *un ou plusieurs anneaux diffus*. Si, dans le composé étudié, existent un grand nombre de paires d'atomes distants de x_0 , il leur correspond dans la relation de Debye, le même terme $\sin(2\pi \cdot Sx_0)/2\pi \cdot Sx_0$, terme qui présente un premier maximum pour $S_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda \approx 1,23/x_0$.

À partir du diamètre du premier anneau, il est possible de déterminer un *ordre de grandeur* de la distance moyenne entre les premiers voisins. Pour une analyse rigoureuse des spectres, il est nécessaire de calculer la transformée de Fourier de la courbe de diffraction (corrigée des phénomènes parasites) pour obtenir dans l'espace direct la fonction de distribution radiale des atomes.

Par un traitement thermique approprié, il est parfois possible de faire cristalliser un verre. On constate alors que les anneaux diffus du spectre du matériau amorphe sont l'enveloppe des raies de diffraction du matériau cristallisé.

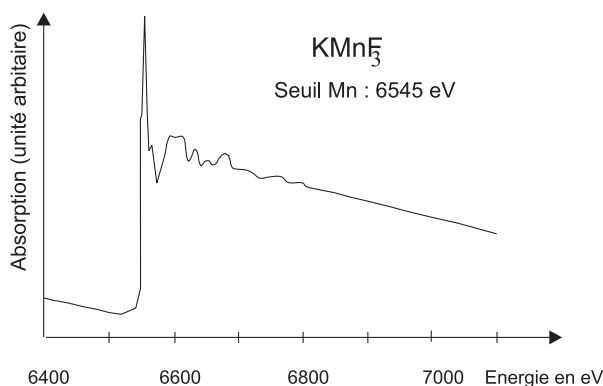


Spectre DS d'un verre fluoré

17.2 EXAFS

17.2.1 Principe

Les photons X peuvent arracher un électron à un atome si leur énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de liaison E_i de l'électron. La courbe de variation de l'absorption, en fonction de l'énergie, présente des seuils K, L... qui correspondent à des excitations d'électrons 1s, 2s et 2p... Au-delà du seuil de l'élément étudié, l'absorption diminue de manière régulière dans un gaz, mais présente des oscillations dans un solide. Ces oscillations peuvent s'étaler sur 600 à 1000 eV et les périodes qui sont de l'ordre de 50 à 100 eV dépendent de l'entourage de l'atome photo-excité.



L'interprétation de ces oscillations est que le photo-électron éjecté de l'atome se propage sous forme d'une onde sphérique qui est rétrodiffusée par les atomes voisins. Ce phénomène constitue l'EXAFS (acronyme de « *Extended X-ray Absorption Fine Structure* »).

Connu depuis 1930, cet effet qui donne des informations sur la symétrie de l'environnement local et sur les distances avec les voisins immédiats, n'est exploité que depuis l'apparition des générateurs à rayonnement synchrotron qui permettent de disposer de sources « blanches » d'intensité suffisante.

17.2.2 Formule de Stern

Les oscillations des spectres sont caractérisés par : $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu(k)}$

$\mu_0(k)$ correspondant à l'absorption de l'atome isolé.

Stern, Lytle et Sayers ont établi la formule suivante qui est maintenant utilisée pour l'interprétation des spectres :

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j 3 \cos^2(\mathbf{R}_j, \mathbf{E}) \frac{|f_j(\pi, k)|}{R_j^2} \cdot \sin(2k \cdot \mathbf{R}_j + 2\delta + \vartheta_j) \cdot e^{-2\sigma^2 k^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\Lambda(k)}}$$

j : indice des voisins situés à la distance R_j .

$|f_j(\pi, k)|$: amplitude de rétrodiffusion pour l'atome j .

ϑ_j : phase de rétrodiffusion pour l'atome j .

$3 \cos^2(\mathbf{R}_j, \mathbf{E})$: terme de polarisation lié à l'angle entre le champ électrique $\mathbf{E}$ et $\mathbf{R}_j$.

δ : terme de phase caractérisant l'atome excité.

Dans le terme de type Debye-Waller, qui rend compte des variations des R_j , σ est l'écart type de la distribution des R_j . La dernière exponentielle correspond à l'amortissement par les effets inélastiques ; le libre parcours moyen des électrons $\Lambda(k)$ est voisin de $k/4$ (en eV). Le nombre d'onde (en $\text{\AA}^{-1}$) s'écrit :

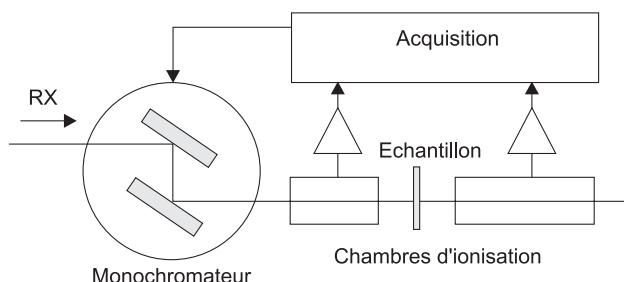
$$k = \frac{1}{0,529} \left[\frac{E - E_0}{13,605} \right]^{1/2} \quad (\text{énergies en eV}).$$

L'énergie de seuil E_0 dépend légèrement de l'environnement de l'atome excité et constitue un paramètre ajustable. Les déphasages ϑ_j et δ ainsi que les amplitudes de rétrodiffusion ont été calculées pour la plupart des atomes. On préfère souvent déterminer les phases dans un composé aussi voisin que possible du composé étudié et dont la structure est connue. Le transfert des déphasages ainsi obtenus, dans des structures voisines, conduit en général à de bons résultats.

17.2.3 Dispositif expérimental

Le faisceau incident traverse un monochromateur à double cristal qui permet de maintenir constante la direction du faisceau émergent. L'intensité est mesurée, avant et après traversée de l'échantillon, avec des chambres d'ionisation. Les échantillons solides (poudre tamisée) sont collés, en faible épaisseur, sur un ruban adhésif et placés dans le faisceau.

Un système d'acquisition pilote la rotation du monochromateur, permet le calcul de l'absorption et le tracé de la courbe $\mu(k)$.

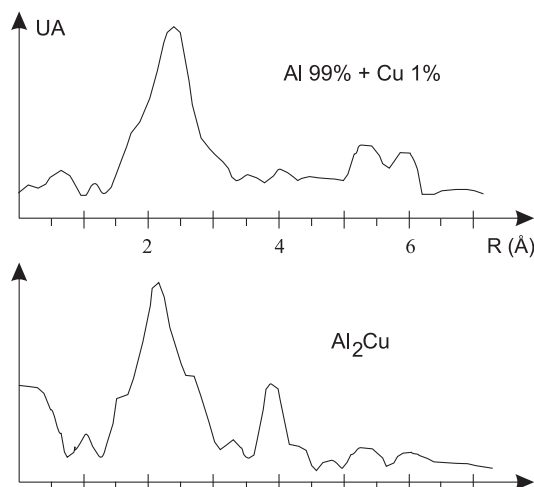


17.2.4 Analyse des spectres EXAFS

On commence par extraire la modulation $\chi(k)$ de la courbe $\mu(k)$ en procédant à un lissage du spectre qui donne la courbe $\mu_0(k)$. Si possible, on étudie un échantillon témoin de structures chimiques et cristallographiques aussi voisines que possible du composé étudié afin de pouvoir effectuer le transfert des phases de manière fiable.

Comme la formule de Stern montre que $k \cdot \chi(k) \propto \sin(2kR + \varphi(k))$, on est conduit à faire une transformation de Fourier qui va donner dans l'espace réel les pics d'une fonction de distributions des distances entre paires d'atomes. Les pics de la distribution sont souvent déplacés par rapport aux valeurs réelles.

Si l'on admet que $\varphi(k) = \alpha k + \beta$, les pics de la transformée donnent des distances $R_a = R + \alpha/2$.



L'exemple présenté correspond à l'étude d'une solution solide de 1 % de cuivre dans une matrice d'aluminium. Le composé de référence est l'alliage Al_2Cu . Sur les transformées de Fourier obtenues, les pics principaux correspondent aux couches des premiers et seconds voisins. Dans l'alliage, le pic Al – Cu est situé à 2,13 Å alors que la valeur obtenue par diffraction est 2,487 Å. Pour la solution solide, le pic Al – Cu est à 2,37 Å = 2,13 Å + 0,24 Å. Dans la solution solide la distance Al – Cu est donc voisine de 2,49 Å + 0,24 Å soit 2,73 Å.

Dans les cas plus complexes (avec par exemple plusieurs atomes différents dans la première couche) ou si l'on désire utiliser les amplitudes du spectre (mesure de N , de σ), il faut utiliser une stratégie différente : on tente alors la reconstitution du spectre à partir de la formule théorique. Afin de limiter le nombre des variables, on filtre le pic étudié dans la transformée de Fourier, on l'inverse pour obtenir le signal EXAFS spécifique et on essaie la reconstitution, en ajustant les paramètres relatifs à la couche étudiée.

17.2.5 Applications

C'est une technique locale car on ne distingue que les premiers voisins. L'EXAFS est très sélective car on excite séparément les seuils des différents éléments du composé étudié. Dans un composé binaire AB les paires BB ne jouent aucun rôle dans une étude sur le seuil de A. Elle permet l'étude de systèmes dilués et en particulier des impuretés chimiques. L'EXAFS s'applique s'il existe un *ordre local radial* mais n'exige pas un ordre à longue distance : cette technique est utilisable a priori avec les

liquides, les amorphes et les verres. Toutefois les fluctuations de l'ordre radial amortissent fortement le signal et dans les milieux désordonnés seule la première couche est en générale visible.

À partir d'un spectre EXAFS bien résolu on peut obtenir :

- Les distances entre l'atome excité et ses voisins ($\Delta r \approx 0,01 \text{ \AA}$).
- Le nombre N de diffuseurs premiers voisins ($\Delta N \approx 0,2 \text{ à } 0,5$).
- Une estimation des fluctuations des Ri ($\Delta \sigma^2 \approx 0,01 \text{ \AA}^2$).

Cette technique est maintenant largement utilisée pour l'étude d'amorphes, de verres, de solutions salines et de défauts dans les cristaux.

17.3 SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION, FLUORESCENCE X

17.3.1 Principe et appareillage

Un élément soumis à une excitation appropriée émet des radiations caractéristiques. L'excitation peut être provoquée par l'impact de particules accélérées ou par des photons de haute énergie émis par une anticathode ou par une source radioactive. En analyse, on utilise principalement les électrons (le spectromètre étant couplé avec un microscope à balayage) et les rayons X. Nous nous limiterons ici à une description succincte de la fluorescence X et des problèmes posés par sa mise en oeuvre ¹

En fluorescence X, on analyse en énergie le spectre d'émission d'un échantillon soumis à un bombardement de photons primaires. Ces photons ionisent les atomes de la cible qui retournent dans leur état fondamental par émission d'un spectre de raies dont les longueurs d'onde sont caractéristiques. Les spectres comportent peu de raies et sont plus simples à interpréter que ceux de la spectrométrie d'émission classique.

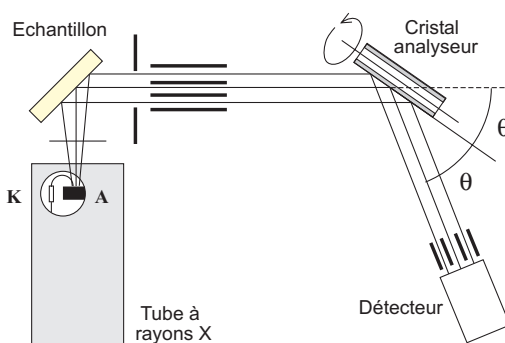
L'intensité d'une raie d'émission est fonction de :

- la probabilité d'ionisation du niveau de départ,
- la probabilité que le trou soit comblé par un électron du niveau d'arrivée,
- la probabilité que ce photon quitte l'atome sans être auto-absorbé.

Cette dernière probabilité est caractérisée par le rendement de fluorescence défini par : $\eta = n_f/n$; n est le nombre de photons primaires provoquant l'ionisation d'un niveau donné, n_f le nombre de photons secondaires émis par l'atome ; $n - n_f$ est le nombre de photons auto-absorbés (effet Auger). Ce rendement est fonction de la couche de départ ionisée et de l'élément. Très faible pour Z petit (0,018 pour C) il tend vers 1 pour Z grand (0,859 pour Sn).

1. Pour une étude détaillée, consulter par exemple : R. Tertian et F. Claisse, *Principles of quantitative X – rays fluorescence analysis*, Heyden, Londres (1982).

Dans ce type de spectromètre, on utilise des anticathodes, souvent en rhodium, à haut rendement et à anode frontale. Les électrons, émis par une cathode annulaire, sont focalisés sur l'anode par une optique électronique. Les photons émis traversent une fenêtre de béryllium puis un filtre primaire. Les photons secondaires, émis par l'échantillon, traversent un diaphragme puis un collimateur avant de parvenir sur le cristal analyseur qui sépare les différentes longueurs d'onde selon la loi de Bragg $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Le détecteur, dont la rotation est couplée à celle du cristal analyseur par un train d'engrenages $\theta - 2\theta$, mesure l'intensité $I(\lambda)$ du faisceau. Les spectromètres sont munis de plusieurs cristaux analyseurs montés sur un barillet. Le cristal est sélectionné en fonction de la gamme des longueurs d'onde étudiées. Les cristaux les plus utilisés sont le LiF en tailles (100) ou (110) utilisé dans les ordres 1 et 2, et le PET (pentaérythritol $C(CH_2OH)_4$). Le détecteur (compteur à scintillation ou compteur à flux de gaz pour les éléments légers) est suivi d'une électronique de mise en forme et de discriminateurs en énergie. Pour éviter la fluorescence de l'air, tout le système peut être placé sous vide. Les échantillons en poudre sont pastillés sous une presse ou frittés. Les liants utilisés ne contiennent que des éléments légers et invisibles en fluorescence (borax, tétraborate de lithium). On utilise aussi la technique de la perle : par fusion avec un fondant (borax), on obtient une solution solide très homogène.



En *analyse quantitative*, l'analyseur et le détecteur sont positionnés sur la réflexion d'une raie de l'élément étudié. Les intensités, mesurées sur une série d'échantillons, peuvent être converties en concentrations de l'élément.

En *analyse qualitative*, on donne à l'analyseur et au détecteur une rotation uniforme et on enregistre les intensités diffusées. Il suffit d'identifier les raies caractéristiques pour identifier les éléments contenus dans l'échantillon.

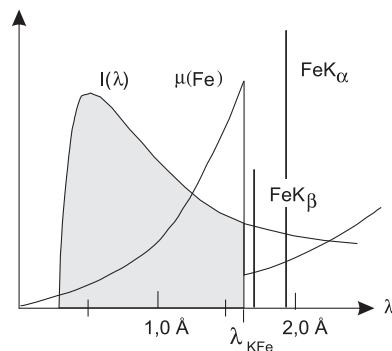
En *analyse quantitative*, l'analyseur et le détecteur sont positionnés sur la réflexion d'une raie de l'élément étudié. Les intensités, mesurées sur une série d'échantillons, peuvent être converties en concentrations de l'élément.

En *analyse qualitative*, on donne à l'analyseur et au détecteur une rotation uniforme et on enregistre les intensités diffusées. Il suffit d'identifier les raies caractéristiques pour identifier les éléments contenus dans l'échantillon.

17.3.2 Fluorescences primaires et secondaires

a) Fluorescence primaire

Sur la figure est représentée la courbe d'absorption μ du fer qui présente une discontinuité λ_{KFe} et les raies $K\alpha_{Fe}$ et $K\beta_{Fe}$ ainsi que la courbe d'émission du générateur. Seuls les photons ayant une longueur d'onde inférieure à λ_{KFe} peuvent ioniser le niveau K du fer. Ceci correspond à la fluorescence primaire qui est la seule à considérer pour un corps pur.



b) Fluorescences secondaire et tertiaire

Elle se produit quand l'élément étudié est associé dans l'échantillon à un autre élément de numéro atomique plus élevé. Par exemple, dans un acier inoxydable (Fe – Ni – Cr) la fluorescence du nickel est également excitée et provoque l'émission de la raie $K_{\alpha Ni}$ (dont la longueur d'onde est inférieure à $K_{\alpha Fe}$) qui induit une fluorescence secondaire du fer laquelle peut provoquer une fluorescence tertiaire du chrome ($\lambda_{K_{\alpha Ni}} < \lambda_{K_{\alpha Fe}} < \lambda_{K_{\alpha Cr}}$).

c) Intensité du rayonnement de fluorescence

Soient φ_1 et φ_2 les angles d'incidence et d'émergence des faisceaux sur l'échantillon, $A = \sin \varphi_1 / \sin \varphi_2$, I_0^λ l'intensité incidente et E_i le facteur d'excitation (égal au produit des probabilités d'ionisation du niveau de départ, d'émission de la raie étudiée et du rendement de fluorescence).

C_i est la concentration de l'élément i dans l'échantillon, μ_i^λ son coefficient d'absorption et $\mu_t^\lambda = \sum_i C_i \cdot \mu_i^\lambda$ celui de l'échantillon.

Dans le calcul de l'intensité de fluorescence, il faut tenir compte de l'absorption par l'échantillon, des radiations incidentes et émergentes, selon une loi de Beer.

On montre que pour un échantillon épais, l'intensité du rayonnement primaire de fluorescence de l'élément i est :

$$I_i \propto E_i \cdot C_i \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\mu_i^\lambda \cdot I_0^\lambda \cdot d\lambda}{\mu_t^\lambda + A \cdot \mu_i^\lambda}.$$

Pour une excitation monochromatique d'intensité J^λ , la formule devient :

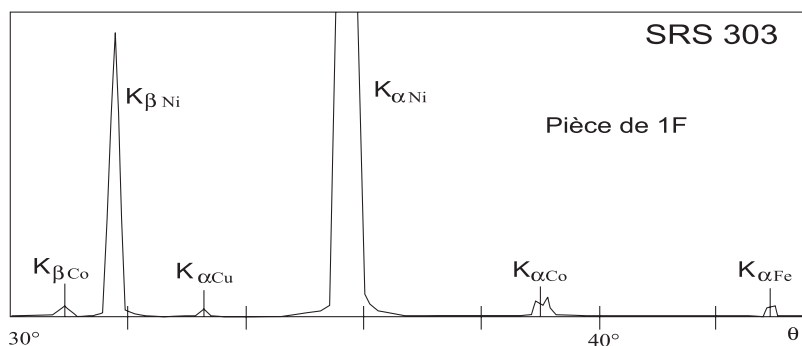
$$I_i \propto E_i \cdot C_i \frac{\mu_i^\lambda \cdot J^\lambda}{\mu_t^\lambda + A \cdot \mu_i^\lambda} = B_i \frac{C_i}{\mu_t^*} \quad \text{avec :} \quad \mu_t^* = \mu_t^\lambda + A \cdot \mu_i^\lambda$$

L'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'élément *et* à l'inverse du coefficient d'atténuation effectif μ^* du composé qui est fonction de C_i . *L'intensité de fluorescence n'est pas une fonction linéaire de la concentration.* Les autres éléments du composé augmentent ou diminuent la contribution de l'élément i selon des processus compliqués par des effets de matrice. La situation est encore rendue plus complexe si on prend en compte les rayonnements secondaires et tertiaires et si l'on utilise une lumière excitatrice polychromatique.

17.3.3 Analyse quantitative

Le paragraphe précédant donne un aperçu de la complexité du problème et montre la nécessité de faire appel à des calibrations externes pour tenir compte des effets inter-éléments. Après optimisation des conditions expérimentales en fonction de l'élément à étudier, on procède à l'acquisition des données de référence et du composé étudié. On met ensuite en oeuvre l'une des nombreuses méthodes de correction qui ont été développées pour tenir compte des effets interéléments. La qualité globale d'un spectromètre de fluorescence X dépend autant de la qualité des matériels que de celle des

logiciels de traitement des données. Cette méthode de contrôle non destructif est un outil puissant en métallurgie, car elle permet de déterminer rapidement (1/4 d'heure) et précisément (quelques %) la composition d'un alliage. Si on peut l'utiliser avec des liquides, son domaine d'application privilégiée est l'étude et l'analyse des solides divisés (poudres et poussières). La sensibilité est élevée et il est possible de détecter des traces (quelques dizaines de ppm) d'un élément dans l'échantillon.



À titre d'exemple la figure est la reproduction d'une partie ($30^\circ < \theta < 45^\circ$) du spectre d'une pièce de 1F. L'analyse semi-quantitative donne la composition suivante : nickel 97 %, magnésium 0,4 %, silicium 0,4 %, fer 0,13 %, cobalt 0,5 %, cuivre 0,1 %, fluor 0,5 %, brome 0,1 %, rubidium 0,2 %, tantale 0,2 %, thallium 0,2 %.

Chapitre 18

Calculs en cristallographie

Les progrès de la cristallographie sont étroitement liés à l'accroissement des capacités de calcul numérique. Les cristallographes disposent aujourd'hui d'outils informatiques performants qui ont été développés et améliorés au cours des quarante dernières années.

Si la puissance des ordinateurs personnels actuels permet d'envisager le traitement de problèmes comme la représentation de structure simples ou la simulation de la position des taches de diffraction d'un cristal de structure connue, la complexité et la durée des calculs, le volume des données à traiter pour effectuer la détermination d'une structure suppose l'utilisation de logiciels complexes implantés sur des machines performantes.

Les constructeurs de systèmes de diffraction fournissent avec leurs appareils un ensemble de logiciels qui doivent assurer de manière cohérente :

- le pilotage de l'instrument (positionnements précis de l'échantillon et du détecteur),
- la saisie et le stockage des données,
- le traitement des données,
- la présentation des résultats (fichiers, projections 2D et 3D de la structure, vues stéréoscopiques, ellipsoïdes d'agitation thermique...).

Les logiciels de traitement et de présentation ont souvent été développés dans les centres de recherche attachés aux « grands instruments » par des équipes pluridisciplinaires comprenant mathématiciens, informaticiens et cristallographes.

Après une présentation rapide des notions de base¹, nous examinerons le principe de l'affinement des structures par les techniques de moindres carrés et nous donnerons quelques exemples simples de programmes.

18.1 LES NOTIONS DE BASE

18.1.1 Les repères cristallographiques

a) Réseau direct

Le repère « naturel » est celui des vecteurs de base dans lequel les translations de réseau sont représentées par des triplets de nombres entiers ou demi entiers. Pour les mailles de basse symétrie, le choix des vecteurs de base n'est pas unique. Il existe une maille (dite maille réduite de Niggli) qui permet une description univoque du réseau. C'est une maille simple construite sur les trois translations de réseau les plus courtes. Divers programmes permettent de déterminer cette maille.

Les grandeurs caractéristiques du réseau direct sont : a , b , c (longueurs des vecteurs de base) α , β et γ (angles entre ces vecteurs) et le volume de la maille :

$$V = abc [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma]^{\frac{1}{2}}$$

Dans ce repère, une rangée directe $[uvw]$ est représentée par le vecteur :

$$\mathbf{r}_{uvw} = \mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$$

En programmation, on utilise souvent la représentation matricielle des vecteurs :

$$\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c} = (u, v, w) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

La formulation matricielle du produit scalaire est :

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (u_1, v_1, w_1) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^2 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b}^2 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c}^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = (\mathbf{u}_1^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{u}_2)$$

b) Réseau réciproque

Les grandeurs caractéristiques du réseau réciproque s'expriment en fonction des grandeurs directes par les relations suivantes (cf. § 2.2.3) :

$$A^* = \|\mathbf{A}^*\| = b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot V^{-1}; \quad B^* = a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot V^{-1}; \quad C^* = a \cdot b \cdot \sin \gamma \cdot V^{-1}$$

1. Pour une étude approfondie des méthodes de programmation en cristallographie, consulter par exemple les articles de synthèse qui figurent dans les volumes B et C des Tables internationales.

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \gamma \cdot \cos \beta} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}$$

c) Calculs dans les réseaux

Le produit scalaire permet le calcul de la norme des rangées et de l'angle entre celles-ci. Pour le réseau direct, la norme d'une rangée est la racine carrée du produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$; l'inverse de cette norme est égal à l'équidistance D_{uvw}^* entre les plans $(uvw)^*$ du réseau réciproque auxquels est normale la rangée $[uvw]$.

La norme d'une rangée réciproque est la racine carrée du produit scalaire $\mathbf{N}_{hkl}^* \cdot \mathbf{N}_{hkl}^*$; l'inverse de cette norme est égal à l'équidistance d_{hkl} entre les plans de la famille $(h \ k \ l)$ du réseau direct. Pour déterminer les angles entre des rangées, on fait également appel au produit scalaire. Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons atomiques sont calculés de la même manière.

d) Changements de repère

La description d'une structure dans le repère choisi selon les normes des cristallographes n'est pas toujours la mieux adaptée. Ainsi le physicien qui étudie la transition entre une phase monoclinique $2/m$ et une phase tétragonale $4/m$, préfère décrire la phase monoclinique avec l'axe binaire orienté suivant Oz plutôt que selon Oy qui est le choix conventionnel.

Les changements de repère interviennent de manière fréquente lors des calculs car on travaille au minimum avec deux repères : celui de la figure de diffraction lié au laboratoire et celui du cristal (positions des atomes).

Dans le cas général, le repère des vecteurs de base lié au cristal n'est pas orthonormé et n'est donc pas adapté au calcul numérique. Par exemple dans ce repère, la distance entre deux atomes de coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) est :

$$D^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 + 2XY \cos \gamma + 2YZ \cos \alpha + 2XZ \cos \beta$$

avec : $X = a(x_1 - x_2)$; $Y = b(y_1 - y_2)$; $Z = c(z_1 - z_2)$

Les calculs seront donc conduits dans un repère orthonormé lié au cristal. Il existe une infinité de manière pour orthogonaliser le repère du cristal mais très souvent, on utilise le repère « international » noté RI.

e) Repère international

Ce repère orthonormé direct $(O, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ est défini par ² :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} \quad \mathbf{i} = \frac{\mathbf{a}}{a} \quad \mathbf{j} = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{C}^*}{a \cdot \mathbf{C}^* \cdot \sin(\mathbf{a}, \mathbf{C}^*)} \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{C}^*}{C^*}$$

2. Il existe une autre définition du RI dans laquelle $\mathbf{k}$ est parallèle à $\mathbf{c}$

La matrice (M) du changement de repère $I = (M) \cdot A$ et son inverse sont respectivement (cf. § 2.6.1) :

$$(M) = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ -\cos \gamma / (a \cdot \sin \gamma) & 1/b \cdot \sin \gamma & 0 \\ A^* \cdot \cos \beta^* & B^* \cdot \cos \alpha^* & C^* \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cdot \cos \gamma & b \cdot \sin \gamma & 0 \\ c \cdot \cos \beta & -c \sin \beta \cdot \cos \alpha^* & 1/C^* \end{pmatrix} \cdot I = (M^{-1}) \cdot I$$

Pour la mise en œuvre de cette transformation, il faut tenir compte du caractère covariant des indices de Miller des plans réticulaires et du caractère contravariant des indices des rangées.

Soit une rangée **OD** = $u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$ du réseau direct. Les coordonnées du point D dans RI sont :

$$\begin{aligned} x &= u \cdot a + v \cdot b \cdot \cos \gamma + w \cdot c \cdot \cos \beta \\ y &= v \cdot b \cdot \sin \gamma - w \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \cos \alpha^* \\ z &= w \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \alpha^* \end{aligned}$$

Soit la rangée réciproque **OE** : $N_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{A}^* + k \cdot \mathbf{B}^* + l \cdot \mathbf{C}^*$. Les coordonnées de E dans RI sont :

$$\begin{aligned} x &= h \cdot A^* \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma \\ y &= -h \cdot A^* \cdot \sin \beta^* \cdot \cos \gamma + k \cdot B^* \cdot \sin \alpha^* \\ z &= h \cdot A^* \cdot \cos \beta^* + k \cdot B^* \cdot \cos \alpha^* + l \cdot C^* \end{aligned}$$

Dans RI, la distance entre deux atomes de coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) est simplement (norme cartésienne) :

$$D^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 \quad \text{avec : } X = (x_1 - x_2) ; \quad Y = (y_1 - y_2) ; \quad Z = (z_1 - z_2)$$

f) Réseau trigonal

Pour ce réseau, il est préférable de procéder à la transformation trigonal hexagonal avant de passer dans RI. On rappelle que les vecteurs de base de la maille hexagonale s'expriment en fonction de ceux de la maille trigonale par :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

S'il est nécessaire d'exprimer les résultats dans le repère trigonal, il suffit d'effectuer les transformations inverses.

18.1.2 Représentation des rotations

Rappel. Les matrices rotation donnent les coordonnées de l'image de l'objet qui a subi la rotation en fonction de celles de l'objet. Les vecteurs de base restent inchangés.

a) Rotations dans un repère orthonormé

Dans un repère orthonormé $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, des rotations d'angle φ d'un vecteur $\mathbf{r}$ autour d'axes dirigés selon $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, génèrent des vecteurs $\mathbf{t}^i = \mathbf{R}_\varphi^i \cdot \mathbf{r}$, $\mathbf{t}^j = \mathbf{R}_\varphi^j \cdot \mathbf{r}$, $\mathbf{t}^k = \mathbf{R}_\varphi^k \cdot \mathbf{r}$ avec (les rotations dans le sens trigonométrique sont positives) :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\varphi^i &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}_\varphi^j &= \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}_\varphi^k &= \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Pour les rotations inversions, il faut remplacer les termes égaux à 1 par des -1 .

Ces relations ne sont valides que si le repère est orthonormé et que si l'axe de rotation est un vecteur de base.

Si l'axe de la rotation est quelconque, on peut, pour un repère orthonormé, utiliser l'expression générale de la matrice rotation donnée au paragraphe 4.2.1.

b) Rotation dans le repère du cristal

La manière la plus simple de représenter une rotation d'angle φ autour d'une direction $\mathbf{OS}$ du cristal (repère $A = 0, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) est de choisir un repère orthonormé ($I = 0, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$) dont le vecteur de base $\mathbf{i}$ est parallèle à $\mathbf{OS}$: $I = (M) \cdot A$.

La rotation autour de $\mathbf{i}$ est représentée par la matrice $\mathbf{R}_\varphi^i$. Dans le repère A , cette rotation sera caractérisée par : $R = (M^T) \cdot \mathbf{R}_\varphi^i \cdot (M^T)^{-1}$.

c) Rotations composées

– Autour d'un même axe :

Il suffit de faire le produit des matrices représentatives des rotation (en respectant l'ordre !)

– Autour d'axes différents :

Si les axes sont orthogonaux, il est possible de faire le produit des matrices $\mathbf{R}_\varphi^i$ qui

représentent les rotations. Si les axes sont quelconques, il faut utiliser les formules de Rodrigues (4.1.5) ou les angles d'Euler.

d) Angles d'Euler

On décompose une rotation quelconque en une série de trois rotations.

Soient deux repères orthonormés : $I(0, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ et $I'(0, \mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$. On peut les amener en coïncidence par une succession des trois rotations :

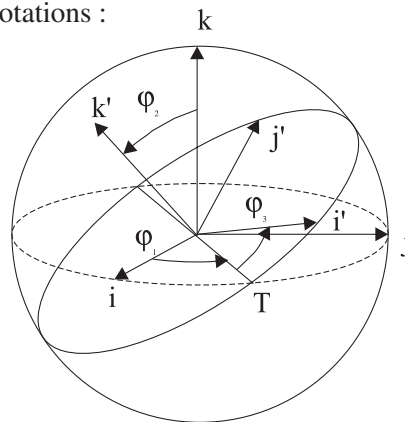
- 1 – Rotation de φ_1 autour de $\mathbf{k}$ ($\mathbf{i} \equiv \mathbf{OT}$)
- 2 – Rotation de φ_2 autour de $\mathbf{OT}$ ($\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}'$)
- 3 – Rotation de φ_3 autour de $\mathbf{k}'$ ($\mathbf{i} \equiv \mathbf{i}'$)

Les coordonnées $X(x, y, z)$ et $X'(x', y', z')$ dans les deux repères sont liées par :

$$X' = R_E \cdot X$$

avec R_E qui est la matrice d'Euler :

$$R_E = R_{\varphi_3}^{k'} \cdot R_{\varphi_2}^i \cdot R_{\varphi_1}^k$$



18.1.3 Génération des positions équivalentes

Pour obtenir les coordonnées de tous les atomes de la maille, il suffit de connaître la position des atomes du motif et d'appliquer les opérations de symétrie des générateurs du groupe.

On peut représenter les opérations de symétrie du groupe par des applications affines du type :

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

Les éléments r_{ij} de la matrice représentent une rotation propre ou impropre et les t_i une translation. On utilise également les matrices homogènes (matrices de Seitz). Ces 4×4 matrices, permettent de calculer les nouvelles coordonnées en fonction des anciennes, selon la relation :

$$(x'_1, x'_2, x'_3, 1) = (x_1, x_2, x_3, 1) \cdot \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & 0 \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & 0 \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & 0 \\ t_1 & t_2 & t_3 & 1 \end{pmatrix}$$

À un axe d'ordre n correspondent n matrices homogènes (dont la matrice identité).
Exemples de matrices homogènes :

Axe $2_1 \parallel [001]$ en $(\frac{1}{4}, 0, z)$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}$$

Axe $2_1 \parallel [010]$ en $(0, y, 0)$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Miroir $n \parallel (010)$ $y = \frac{1}{4}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}$$

18.1.4 Calcul des facteurs de structure

L'expression analytique du facteur de structure qui est :

$$F_S = F_{hkl} = \sum_{i=1}^n (f_i)_t e^{2j\pi \cdot \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}} = \sum_{i=1}^n (f_i)_t \cdot e^{2j\pi(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)}$$

sera transformée en $F_S = A_S + i \cdot B_S$ avec :

$$A_S = \sum_{i=1}^n (f_i)_t \cdot \cos 2\pi(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i) ; \quad B_S = \sum_{i=1}^n (f_i)_t \cdot \sin 2\pi(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)$$

Si g est l'ordre du groupe d'espace du cristal et m le nombre d'atomes du motif, le nombre total d'atomes dans la maille est $N = m \cdot g$, si tous les atomes sont en position générale. Pour tenir compte des atomes en positions particulières, on pose p_j le nombre de positions équivalentes de l'atome j et $d_j = p_j/g$.

Si (β_{ij}^k) est la 3×3 matrice d'agitation thermique anisotrope de l'atome k , on pose : $\lambda_k = (\mathbf{S}^T) \cdot (\beta_{ij}^k) \cdot (\mathbf{S})$ avec : $(\mathbf{S}^T) = h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*$.

Avec ces conventions, on tire la relation générale :

$$A_S = \sum_{j=1}^m d_j \cdot f_j^S \cdot \sum_{i=1}^g e^{-\lambda_k} \cdot \cos 2\pi(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)$$

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont tabulées pour tous les éléments en fonction de $\sin \theta/\lambda$. Pour obtenir la valeur de f_j pour une valeur particulière du vecteur $\mathbf{S}$, on procède à une interpolation. Comme ces tables occupent un espace mémoire non négligeable, on préfère souvent représenter la variation de f avec $\sin \theta/\lambda$ par une somme de gaussiennes : $f(\sin \theta) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot e^{-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} + c_i$ et calculer f_S à partir de ces relations. Pour des calculs très précis, on travaille avec $n = 4$. Il suffit de stocker 12 données pour chaque type d'atome.

La détermination d'une structure par les méthodes numériques suppose des puissances de calcul assez importantes. Par exemple considérons une structure cubique avec une maille de $4 \text{ \AA}$ et une résolution souhaitée de $0,05 \text{ \AA}$ sur la position des atomes. Il faut déterminer la densité électronique en $(4/0,05)^3 = 512\,000$ points ;

si le nombre des réflexions retenues est de l'ordre de 750, il faut en chaque point calculer une série de Fourier à 750 termes soit environ $4 \cdot 10^8$ valeurs.

18.2 AFFINEMENT DES STRUCTURES

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

$$R = \sum_S \omega_S (|F_S^{\text{Obs}}| - k |F_S^{\text{Cal}}|)^2 = \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S^2$$

ω_S est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

18.2.1 Méthode des moindres carrés

R est une fonction des N paramètres x_i (9 paramètres par atome dans un modèle d'agitation thermique anisotrope et 4 avec un modèle isotrope) :

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N).$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées $\partial R / \partial x_i$ sont nulles et :

$$\sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \frac{\partial \Delta F_S}{\partial x_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial x_i} = 0.$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées x'_i des paramètres x_i . Il faut trouver l'ensemble des meilleurs $\Delta x_i = x_i - x'_i$.

Pour les valeurs initiales, on a :

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = - \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial x_i} \neq 0.$$

Au premier ordre, on peut écrire :

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial x_j} \right) \right] \cdot \Delta x_i$$

Les meilleurs x_i sont les solutions du système de N équations linéaires (équations normales) :

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_S \omega_S \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial u_j} = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{\text{Cal}}|}{\partial u_j}.$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_s \omega_s \frac{\partial |k \cdot F_s^{\text{Cal}}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |F_s^{\text{Cal}}|}{\partial u_j}; \quad y_j = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{\text{Cal}}|}{\partial u_j},$$

le système des équations normales s'écrit : $\alpha_{ij} \cdot \Delta x_i = y_j$.

La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice α_{ij} qui est symétrique :

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot y_j.$$

L'opération n'est pas triviale. Considérons, par exemple, une structure avec 30 atomes dans le motif. Dans un modèle d'agitation thermique anisotrope, il y a 30×9 paramètres plus 1 (la valeur de k) à affiner. La matrice d'ordre 271 contient $271 \times 135 = 36\,585$ termes et chaque terme est la somme de plusieurs centaines d'éléments !

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice α_{ij} est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires. Si i est différent de j , la somme sera *a priori* petite. En revanche, si $i = j$ tous les produits sont positifs : il est donc possible de ne prendre en compte que les termes de la diagonale principale de la matrice ce qui simplifie les calculs d'une manière très importante. Cette méthode est mise en défaut s'il existe des interactions entre les éléments de matrice. Il existe nécessairement des couplages entre les valeurs des coordonnées et les paramètres d'agitation thermique d'un atome donné. C'est pourquoi on choisit souvent un moyen terme entre le calcul de la matrice complète (*full matrix*) et la méthode de la diagonale principale (diagonal least squares approximation).

Avec les termes relatifs à un même atome, on constitue des blocs 9×9 ou 4×4 selon le modèle d'agitation thermique retenu. Ces blocs se répartissent le long de la diagonale principale. Les autres éléments sont supposés être nuls (block diagonal approximation). Pour tenir compte des interactions entre atomes (cas de molécules, on peut prendre des blocs de dimensions supérieures. On diminue ainsi beaucoup le nombre de terme à calculer ; de plus, il existe des méthodes d'inversion spécifiques pour ce type de matrices.

Récemment de nouveaux algorithmes utilisant les méthodes de transformée de Fourier rapide (FFT) ont été mis en œuvre avec succès et permettent une diminution notable des temps de calcul.

18.2.2 Les programmes de détermination des structures

Aujourd'hui, il existe des systèmes complets de détermination des structures. Ces logiciels modulaires permettent la recherche de la structure brute et son affinement. L'analyse des articles parus dans la revue *Acta Crystallographica* indique que les programmes les plus utilisés sont SHELX (1/3 des structures), OAK RIDGE Program (1/3) et XRAY (1/6). Ces programmes dont les versions initiales ont été conçues à la fin des années soixante, sont en permanence revus et mis à jour pour tenir compte des progrès théoriques et technologiques.

18.2.3 Le programme SHELX

Développé par l'équipe de Sheldrick, ce programme a été implémenté sur des machines de taille modeste, ce qui explique sa large diffusion.

Il se compose de deux modules : SHELXS pour la résolution des structures et SHELXL pour l'affinement. Chaque module comporte environ 6 000 lignes de code écrit en Fortran.

Le module SHELXS effectue le calcul des facteurs de structure normalisés E_s , l'interprétation des Patterson et utilise les méthodes directes de calcul des structures. Les facteurs de structures de tous les éléments (mais pas des ions) sont stockés en interne. À partir du nom du groupe, le programme contrôle les données sur les symétries introduites par l'utilisateur. À cause de la présence des éléments de symétrie, il existe dans le domaine réciproque étudié des taches équivalentes : un contrôle des données expérimentales est effectué et permet de sélectionner un jeu de réflexions indépendantes.

Le module SHELXL prend en compte de manière automatique les contraintes sur la valeurs des paramètres U_{ij} imposées par la symétrie. Il permet de choisir entre la méthode « full matrix » et la méthode « block cascade ». Il permet également de prendre en compte le fait que le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités est une macle. Il existe maintenant une version utilisable sur PC.

Comme illustration voici un exemple de fichier de données exploité par ce programme. Le cristal étudié (NaCaCrF_6 , trigonal groupe P321) était maculé. Les commentaires sont en italiques, = est un caractère de suite.

```
TITL NACACRF6 STOE
CELL 0.70926 9.103 9.103 5.120 90. 90. 120.     $\lambda$ , a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 
ZERR 3 0.002 0.002 0.0015 0 0 0             écarts types
LATT -1                                       Centrosymétrique
SYMM -Y,X-Y,Z                               Eléments de symétrie
SYMM Y-X,-X,Z
SYMM Y,X,-Z
SYMM -X,Y-X,-Z
SYMM X-Y,-Y,-Z                               Calcul des Fhkl (ions)
SFAC NA 3.2565,2.6671,3.9362,6.1153,1.3998,0.2001,1.0032,14.039 =
      0.4040,0.030,0.025,112.2,1.02 22.9898
SFAC CA 15.6348 -0.00740 7.9518 0.6089 8.4372 10.3116 0.8537 =
      25.9905 -14.875 0.203 0.306 1264 1.00 40.08
SFAC CR 9.6809,5.59463,7.81136,0.334393,2.87603,12.8288 =
      0.113575,32.8761,0.518275,0.284,0.624,2526,0.615 51.996
SFAC F 3.632,5.27756,3.51057,14.7353,1.26064,0.442258,0.940706 =
      47.3437,0.653396,0.014,0.010,49.99,1.30 18.9984
UNIT 3 3 3 18
L.S. 5
ACTA
TWIN 1 1 0 -1 0 0 0 0 1 2                   Macle (type et nombre)
WGHT 0.010300 0.0190
EXTI 0.106090
```

```

BASF      0.43138
FVAR      0.68620
CA        2    0.62946  10.00000  10.00000  10.50000  0.01004  0.01103 =
          0.00860  0.00009  0.00005  0.00552
NA        1    0.28859  10.00000  10.50000  10.50000  0.01411  0.01311 =
          0.01390  0.00234  0.00117  0.00656
CR1       3    10.00000  10.00000  10.00000  10.16667  0.00833  0.00833 =
          0.01082  0.00000  0.00000  0.00417
CR2       3    10.33333  10.66667  0.50089  10.33333  0.00820  0.00820 =
          0.00858  0.00000  0.00000  0.00410
F1        4    0.53017  0.77857  0.28599  11.00000  0.01302  0.01893 =
          0.01698  0.00886  0.00501  0.00752
F2        4    0.79857  0.91159  0.79549  11.00000  0.01293  0.01914 =
          0.01748 -0.00898 -0.00471  0.00870
F3        4    0.13689  0.55037  0.71597  11.00000  0.01223  0.01524 =
          0.01684 -0.00214  0.00509  0.00470
HKLF 4
END

```

Taux de macle
Données initiales
Lire le fichier des intensités

Après affinement (4 709 réflexions étudiées dont 1 778 indépendantes), les résultats obtenus sont les suivants (le programme calcule également toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons) :

NACACRF6

ATOM	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ca	0.62947	0.00000	0.00000	0.01004	0.01107	0.00862	0.00013	0.00007	0.00553
	0.00002	0.00000	0.00000	0.00005	0.00007	0.00006	0.00010	0.00005	0.00004
Na	0.28863	0.00000	0.50000	0.01420	0.01327	0.01385	0.00237	0.00119	0.00664
	0.00006	0.00000	0.00000	0.00014	0.00020	0.00019	0.00041	0.00020	0.00010
Cr1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00835	0.00835	0.01084	0.00000	0.00000	0.00418
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00006	0.00006	0.00009	0.00000	0.00000	0.00003
Cr2	0.33333	0.66667	0.50093	0.00821	0.00821	0.00862	0.00000	0.00000	0.00410
	0.00000	0.00000	0.00007	0.00004	0.00004	0.00006	0.00000	0.00000	0.00002
F1	0.53017	0.77859	0.28619	0.01295	0.01877	0.01719	0.00892	0.00499	0.00745
	0.00009	0.00010	0.00013	0.00024	0.00027	0.00020	0.00024	0.00022	0.00023
F2	0.79854	0.91157	0.79552	0.01287	0.01906	0.01748	-0.00891	-0.00471	0.00860
	0.00009	0.00009	0.00011	0.00023	0.00032	0.00019	0.00026	0.00022	0.00023
F3	0.13687	0.55036	0.71599	0.01229	0.01524	0.01693	-0.00219	0.0051	0.00471
	0.00008	0.00008	0.00012	0.00023	0.00030	0.00021	0.00021	0.00019	0.00021

R1 = 0.0148 for 1767 Fo > 4. sigma (Fo) and 0.0150 for all 1778 data
wR2 = 0.0348, GooF = S = 1.109, Restrained GooF = 1.109 for all data

Malgré l'existence de programmes performants, la détermination des structures reste un art pour lequel l'expérience et l'esprit critique du cristallographe restent indispensables.

Chapitre 19

La réflectivité des rayons X

19.1 INTRODUCTION

19.1.1 Définition de la réflexion spéculaire

Une onde électromagnétique X peut, lorsqu'elle change de milieu, subir comme toute onde électromagnétique les phénomènes de réflexion et de réfraction. Nous allons nous intéresser dans la suite de ce chapitre à la réflexion spéculaire des rayons X c'est-à-dire une réflexion qui est de même nature que celle qui se produit sur un miroir. La réflexion est donc spéculaire si l'angle d'incidence des rayons X est égal à l'angle de réflexion sur le matériau. Elle est dite non spéculaire dans tout autre cas. Pour réfléchir spéculairement des rayons X, il est donc important de disposer d'un matériau présentant une surface plane à l'échelle de leur longueur d'onde. La mesure qui consiste à déterminer le rapport de l'intensité réfléchie par une surface à l'intensité incidente est une mesure dite de réflectivité. Nous adopterons la définition suivante de la réflectivité :

Définition. *La réflectivité d'un matériau est le rapport de la mesure de l'intensité réfléchie spéculairement par un matériau plan semi-infini sur l'intensité du faisceau incident.*

Lors d'une mesure de réflectivité, un faisceau incident I_0 de rayons X le plus parallèle possible est dirigé sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence θ comme l'indique la figure 19.1. Dans les conditions de réflexion spéculaire, le faisceau réfléchi, $I(\theta)$, est détecté par le détecteur ayant une position symétrique du faisceau incident par rapport à la normale à la surface.

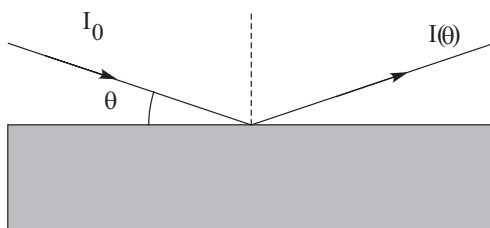


Figure 19.1 Représentation schématique de la réflexion d'un faisceau de rayons X sur une surface plane. Le faisceau incident est d'intensité I_0 et le faisceau réfléchi d'intensité $I(\theta)$

La réflectivité, $R(\theta)$, est donc définie par

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$$

où $I(\theta)$ est l'intensité réfléchie à l'angle θ et I_0 est l'intensité du faisceau incident. Il convient de noter que contrairement à l'usage en optique l'angle d'incidence θ est par définition l'angle que fait la surface de l'échantillon avec le faisceau direct. Le plan d'incidence est le plan qui contient le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon. Alternativement la réflectivité est le plus souvent exprimée en fonction du module du vecteur d'onde de transfert. Ce vecteur est par définition le vecteur caractérisant la changement de vecteur d'onde à la réflexion donné par

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_{\text{inc}}$$

Pour un processus élastique (sans changement d'énergie) il y a conservation du module des vecteurs d'onde $\|\mathbf{k}_r\| = \|\mathbf{k}_{\text{inc}}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ si bien que le module du vecteur d'onde de transfert est égal à $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (voir figure 19.2).

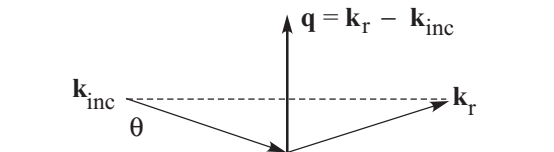


Figure 19.2 Représentation du vecteur d'onde de transfert $\mathbf{q}$.

On peut évidemment noter que la réflectivité peut aussi être représentée en fonction de la quantité s précédemment utilisée en cristallographie puisque $s = \frac{\mathbf{q}}{2\pi}$.

Pour déterminer la valeur de la réflectivité d'une surface, il faut maintenant comprendre comment se fait l'interaction de l'onde électromagnétique avec le matériau. En particulier il convient de déterminer l'expression de l'indice de réfraction du milieu à la longueur d'onde des rayons X.

19.1.2 Indice de réfraction

Le calcul de l'indice de réfraction d'un matériau dans la gamme des longueurs d'onde des rayons X se fait en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié. Ce modèle phénoménologique consiste à considérer que les électrons sont liés au noyau par un ressort de raideur k et que leur mouvement est freiné de façon visqueuse. Les électrons ayant une masse très faible par rapport aux noyaux sont les seuls à subir l'influence du champ électromagnétique. L'équation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron s'écrit :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + h \frac{dr}{dt} + k r = -e E$$

où E est le champ local vu par l'électron au sein du matériau, h est une constante phénoménologique de friction, k est la constante de raideur. En écrivant que les électrons suivent les variations temporelles du champ il est possible de déterminer la position r de l'électron au cours du temps :

$$r = - \frac{e}{m \left((\omega_0^2 - \omega^2) + i \omega \frac{h}{m} \right)} E e^{i\omega t}$$

avec $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ qui représente la pulsation propre des électrons dans leur mouvement. Il faut savoir que cette valeur est infiniment plus petite que la pulsation des ondes électromagnétiques X puisque $\omega_0 \approx 10^{15} \text{ rad.s}^{-1} \ll \omega = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ rad.s}^{-1}$. Il en résulte que le déplacement de l'électron est donné en négligeant l'amortissement par : $r \approx \frac{e E}{m \omega^2}$ et que la polarisation du milieu s'écrit :

$$P = \varepsilon_0 \chi E = - \frac{\rho_e e^2 E}{m \omega^2}$$

Dans cette expression, ρ_e représente le nombre d'électrons par unité de volume et χ la susceptibilité diélectrique du milieu que l'on peut écrire :

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = - \frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m \omega^2}$$

L'indice de réfraction n du milieu s'écrit : $n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 + \chi}$ soit, puisque χ est très petit devant 1 :

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2 \varepsilon_0 m \omega^2}$$

En faisant apparaître le rayon classique r_e de l'électron,

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 m c^2} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m},$$

l'indice de réfraction n devient :

$$n = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{2 \pi} \rho_e$$

Pour des matériaux cristallisés pour lesquels le volume de la maille élémentaire est connu, la densité électronique ρ_e s'écrit :

$$\rho_e = \sum_p \frac{Z(p) + f'(p)}{V_m}$$

où V_m désigne le volume de la maille, $Z(p)$ le nombre d'électrons de l'atome p dans la maille, f' la partie réelle du facteur de diffusion anormale de l'atome p pour la longueur d'onde λ . La somme s'effectue sur tous les atomes contenus dans la maille élémentaire.

Pour un matériau dont on connaît la masse volumique μ et la formule stœchiométrique la densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\rho_e = N \mu \frac{\sum_p x_p (Z(p) + f'(p) + i f''(p))}{\sum_p x_p M_p}$$

où M_p est la masse molaire de l'atome p et x_p son occurrence dans la formule stœchiométrique et N le nombre d'Avogadro. Il est ainsi possible de constater que l'indice de réfraction peut s'écrire : $n = 1 - \delta - i\beta$, avec

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N \mu \frac{\sum_p x_p (Z(p) + f'(p))}{\sum_p x_p M_p}$$

et

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N \mu \frac{\sum_p x_p f''(p)}{\sum_p x_p M_p}$$

Le silicium qui possède 14 électrons par atome, 8 atomes par maille cristallisent dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 5,43 \text{ \AA}$. Il est possible à partir de ces informations de calculer que

$$\rho_e = 8 \times 14/5,43^3 = 0,71 \text{ e/\AA}^3, \quad \delta = 7,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad \beta = 2 \cdot 10^{-7}$$

pour la longueur d'onde du cuivre.

Il est également possible de calculer ces quantités pour de la silice amorphe de masse volumique $\mu = 2\,200 \text{ kg.m}^{-3}$ et de formule stœchiométrique SiO_2 . On a :

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N \mu \frac{Z_{\text{Si}} + 2Z_{\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}}$$

ce qui à la longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$ du cuivre conduit à $\delta = 7 \cdot 10^{-6}$.

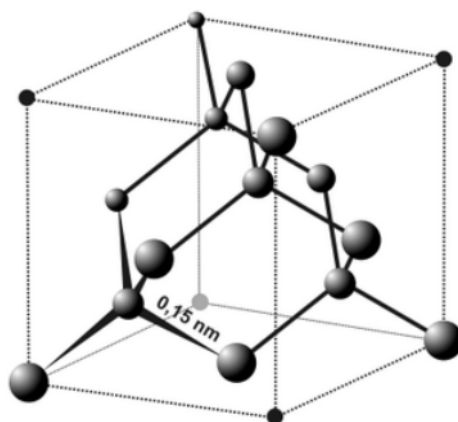


Figure 19.3 Représentation de la maille élémentaire du silicium

19.1.3 Angle critique de réflexion totale

Nous avons vu que l'indice de réfraction d'un matériau dans le domaine des rayons X est très proche de 1 tout en étant légèrement inférieur à 1. Cela montre que contrairement à ce qui se passe dans le visible, le faisceau incident va s'éloigner légèrement de la normale en pénétrant dans le matériau. Il est alors possible en arrivant sous une incidence i proche de 90° (θ proche de 0) de réfléchir totalement le faisceau sur le matériau : on observe alors le phénomène de réflexion totale externe. Le faisceau incident peut être totalement réfléchi si l'angle d'incidence θ (défini comme l'angle entre la surface et le rayon incident) est inférieur à l'angle critique θ_c de réflexion totale externe.

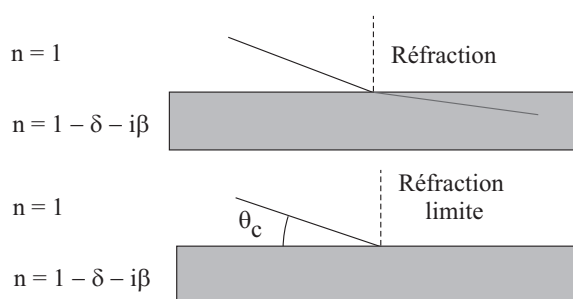


Figure 19.4 Illustration de la réfraction d'une onde électromagnétique X au passage par une interface. L'onde réfractée s'écarte de la normale. Pour un angle critique appelé angle critique de réflexion externe l'onde transmise ressort parallèlement à la surface.

Cet angle s'obtient aisément en appliquant la loi de Snell-Descartes aux rayons incident et réfracté. À l'angle critique d'incidence le rayon réfracté ressort parallèlement à la surface si bien que si l'on néglige l'absorption on peut écrire que :

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta$$

Comme δ est de l'ordre de 10^{-5} , l'angle critique de réflexion totale externe est évidemment proche de zéro. Le développement de Taylor à l'ordre 2 de $\cos \theta_c = 1 - \theta_c^2/2$ conduit à : $\theta_c^2 = 2\delta$.

À titre d'exemple, pour le silicium $\delta = 10^{-5}$ ce qui conduit à $\theta_c = 0,22^\circ$. L'ordre de grandeur que nous venons de trouver est valable pour beaucoup de matériaux. La réflexion totale externe des rayons X n'est donc observée qu'à des faibles angles d'incidence, généralement $\theta < 0,5^\circ$.

19.2 RÉFLECTIVITÉ DE FRESNEL

19.2.1 Rappels des relations de Fresnel

À l'interface entre deux milieux de propriétés optiques différentes une onde électromagnétique est réfléchi et transmise en changeant de direction de propagation. Ces effets, appelés réflexion et réfraction, sont faciles à observer dans le cas de la lumière visible mais deviennent beaucoup plus difficiles à mettre en évidence comme l'avait fait remarquer Laue en 1914 dans son discours d'investiture pour l'attribution du prix Nobel. La raison principale de cette difficulté vient du fait que l'indice de réfraction de la matière pour les radiations X ne diffère que de très peu de l'unité, si bien que le faisceau incident est à peine dévié au passage par l'interface. La réfraction peut même être négligée dès que l'angle d'incidence dépasse 5° . Pourtant la réfraction et la réflexion totale externe des rayons X sont d'un intérêt majeur en science des surfaces car à des angles très faibles le faisceau n'est transmis que dans les quelques couches atomiques de la surface. Les concepts de bases utiles à la détermination des coefficients de réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à une interface furent développés deux siècles auparavant par Augustin Fresnel, dans sa théorie mécano-élastique de la lumière. Les relations de Fresnel qui donnent les coefficients de transmission et de réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptré plan peuvent être obtenus en écrivant les conditions aux limites du champ électrique et du champ magnétique à l'interface air-dioptré. L'intensité réfléchi est obtenue en prenant le module du coefficient de réflexion r . Rappelons que les formules de Fresnel ne sont pas équivalentes selon que l'on considère une onde de polarisation parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. Nous considérons une onde électromagnétique plane se propageant dans le plan d'incidence xOz , caractérisée par un champ électrique incident polarisé selon Oy . L'interface est localisée à la cote $z = 0$ comme l'indique la figure 19.5.

Dans chacun des milieux homogènes, la propagation du champ électrique est régie par les équations de Maxwell qui, par combinaison, conduisent à l'équation de propagation du champ électrique encore appelée **équation de Helmholtz**, qui s'écrit : $\Delta \mathbf{E} + k_j^2 \mathbf{E} = 0$, où k_j représente le module du vecteur d'onde de propagation **dans le milieu** considéré.

Le champ électrique, solution de l'équation de Helmholtz, s'écrit pour les trois ondes planes incidente (inc), réfléchi (r) et transmise (tr) : $\mathbf{E}_j = A_j e^{i(\omega t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})} \mathbf{e}_y$,

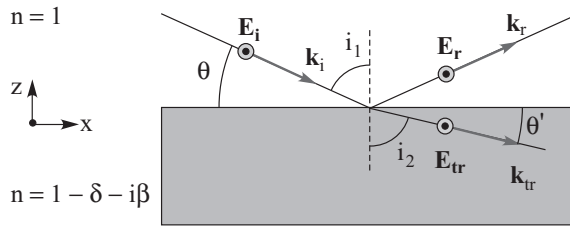


Figure 19.5 Réflexion et réfraction d'une onde incidente polarisée selon Oy et se propageant dans le plan xOz.

avec $j = \text{inc}, r \text{ ou } \text{tr}$, $\mathbf{e}_y$ vecteur unitaire dans la direction y et

$$k = |\mathbf{k}_{\text{inc}}| = |\mathbf{k}_r| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{|\mathbf{k}_{\text{tr}}|}{n}.$$

Il est facile de vérifier que les vecteurs d'ondes incidents, transmis et réfléchis s'écrivent :

$$\mathbf{k}_{\text{inc}} = k(\sin i_1 \mathbf{e}_x - \cos i_1 \mathbf{e}_z)$$

$$\mathbf{k}_r = k(\sin i_1 \mathbf{e}_x + \cos i_1 \mathbf{e}_z)$$

$$\mathbf{k}_{\text{tr}} = kn(\sin i_2 \mathbf{e}_x - \cos i_2 \mathbf{e}_z)$$

Nous remarquons que conformément à la première loi de Snell-Descartes, la réflexion se produit à un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence, ce qui impose que l'intensité réfléchie est confinée le long de la direction spéculaire. Au passage par l'interface ($z = 0$), le champ électrique doit satisfaire la condition de continuité de la composante tangentielle du champ électrique qui se traduit par :

$$A_{\text{inc}} e^{i(\omega t - k \sin i_1 x)} + A_r e^{i(\omega t - k \sin i_1 x)} = A_{\text{tr}} e^{i(\omega t - kn \sin i_2 x)}$$

Cette relation doit être vérifiée quel que soit x , ce qui impose : $\sin i_1 = n \sin i_2$, qui n'est rien d'autre que la loi de la réfraction de Snell-Descartes. Il en résulte que la conservation de la composante tangentielle du champ électrique conduit à : $A_{\text{inc}} + A_r = A_{\text{tr}}$.

Nous pouvons également écrire la conservation de la composante tangentielle du champ magnétique. Rappelons que :

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = i \omega \mathbf{B}$$

La composante tangentielle B_t du champ magnétique est obtenue en multipliant scalairement les deux membres de cette équation par le vecteur unitaire $\mathbf{e}_x$ soit :

$$B_t = \frac{\text{rot } \mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_x}{i \omega}$$

Comme le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, il est polarisé selon l'axe des y et le rotationnel du champ s'écrit :

$$\text{rot } \mathbf{E} = \frac{\partial E_y}{\partial x} \mathbf{e}_z - \frac{\partial E_y}{\partial z} \mathbf{e}_x$$

La composante tangentielle du champ magnétique s'écrit donc : $B_t = \frac{1}{i\omega} \frac{\partial E}{\partial z}$

Sa conservation entraîne : $(A_{\text{inc}} - A_r) \cos i_1 = n A_{\text{tr}} \cos i_2$

Les équations de Fresnel qui font intervenir les coefficients de réflexion $r = A_r/A_{\text{inc}}$ et de transmission en amplitude $t = A_{\text{tr}}/A_{\text{inc}}$ s'écrivent donc :

$$1 + r = t$$

$$1 - r = nt \frac{\cos i_2}{\cos i_1}$$

En combinant ces deux équations, il est possible de montrer que le coefficient de réflexion en amplitude dans le cas de la polarisation perpendiculaire ou polarisation (s) s'écrit :

$$r_{\perp} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}$$

ce qui après utilisation de la relation de Snell-Descartes conduit à :

$$r_{\perp} = \frac{\sin(i_2 - i_1)}{\sin(i_1 + i_2)}$$

Ces relations sont connues sous le nom de **relations de Fresnel**. Elles donnent des résultats équivalents aux petits angles, aussi nous ne considérerons maintenant que le cas d'un champ électrique polarisé perpendiculairement au plan d'incidence.

Dans une expérience de réflectivité, la variable pertinente est l'angle d'incidence θ que fait le faisceau incident avec la surface réfléchissante. Pour faciliter l'exploitation des calculs, il importe donc d'exprimer le coefficient de réflexion en fonction de θ et de l'indice de réfraction n du milieu réfléchissant. Nous partons donc du résultat précédent :

$$r_{\perp} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}$$

dans lequel nous utilisons le caractère complémentaire des angles θ et i_1 et θ' et i_2 ce qui conduit à :

$$r_{\perp} = \frac{\sin \theta - n \sin \theta'}{\sin \theta + n \sin \theta'}$$

En utilisant de nouveau la relation de Snell-Descartes en θ : $\cos \theta = n \cos \theta'$, nous montrons que le coefficient de réflexion peut se mettre sous la forme :

$$r_{\perp} = \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}$$

Ce résultat complètement général peut maintenant être précisé dans le cas particulier des petits angles et de l'utilisation des ondes électromagnétiques X ou des neutrons.

19.2.2 Cas des rayons X

a) Réflectivité d'une surface lisse

L'indice de réfraction pour les rayons X est proche de 1 et peut s'écrire en absence d'absorption :

$$n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2$$

Il en résulte que le coefficient de réflexion prend la forme suivante :

$$r_{\perp} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}$$

L'intensité réfléchie s'obtient en prenant le module au carré du coefficient de réflexion et s'écrit lorsque $\theta > \theta_c$:

$$I = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2 = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Lorsque le vecteur d'onde de transfert devient très supérieur à q_c , typiquement $q > 3q_c$, la réflectivité suit la loi asymptotique suivante : $R = \frac{q_c^4}{16q^4}$

Nous remarquons ainsi que la courbe de réflectivité présente trois comportements caractéristiques :

- un plateau de réflexion totale $I = 1$ lorsque $q < q_c$;
- une zone de forte variation au voisinage de $q = q_c$;
- une décroissance en $1/q^4$ dès que $q > 3q_c$.

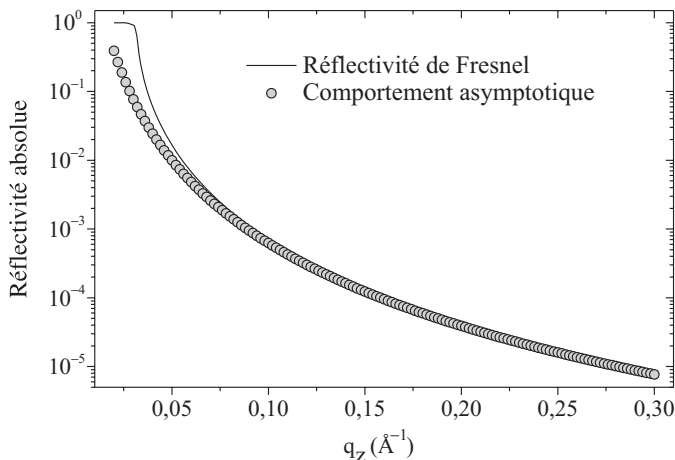


Figure 19.6 Réflectivité absolue de Fresnel d'un substrat de silicium et comportement asymptotique.

Il est intéressant de noter que la mesure de q_c permet de déterminer la densité électronique dans le matériau puisque $q_c = 3,75 \cdot 10^{-2} \sqrt{\rho_{el}}$ avec ρ_{el} représentant la densité électronique en $e^-/\text{\AA}^3$. Cette valeur est indépendante de la longueur d'onde de la radiation choisie.

Si l'on tient compte de l'absorption, l'indice de réfraction devient complexe et la réflectivité s'écrit :

$$R(\theta) = r r^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}} \right|^2$$

De plus la réflexion étant spéculaire, nous pouvons conclure que :

$$R(Q) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2 \delta q_x \delta q_y$$

Il s'ensuit qu'une surface lisse ne donne de réflexion que dans la direction spéculaire. Le terme spéculaire est réservé à la réflexion observée sur un miroir. Il est important de réaliser que ce résultat est obtenu pour un instrument parfait pour le que la fonction de résolution est une distribution de Dirac. Dans le cas concret d'une mesure expérimentale, il convient de convoluer l'équation ci-dessus avec la fonction de résolution instrumentale.

Cette équation montre que la réflectivité de n'importe quel matériau peut être calculée si l'on connaît sa densité électronique et son absorption à la longueur d'onde de mesure. Le tableau 1 donne quelques indications pour des matériaux courants. Une base de données très complète peut être consultée sur le site suivant : http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants.

Il semble que le premier à avoir entrevu la possibilité de réfléchir totalement des rayons X fut Compton en 1923 et que ce soit Forster qui introduisit la relation sur la valeur de l'indice. Prins en 1928 vérifia cette relation sur un miroir de fer en utilisant différentes longueurs d'onde issues de plusieurs anticathodes et étudia l'influence de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. En 1931, Kiessig fit une étude complète du même phénomène sur un miroir de Nickel. Nous citerons également en référence l'étude menée par L. G. Parrat en 1954 et l'excellent livre de James.

Tableau 19.1 Quelques exemples de valeurs caractéristiques utilisées pour le calcul de la réflectivité. Le tableau contient la densité électronique ρ_e , le vecteur d'onde critique q_c , δ , β et la structure du matériau ainsi que sa masse volumique notée μ (δ et β sont donnés à $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Formule très utile : $q_c(\text{\AA}^{-1}) = 0,0375 \sqrt{\rho_e(e^-/\text{\AA}^3)} \Rightarrow \rho_e = 711 q_c^2$.

Matériau	ρ_e $e/\text{\AA}^3$	$q \text{\AA}^{-1}$	$\delta \times 10^6$	$\beta \times 10^7$	Structure	μ kg/m^3
Si	0,714	0,0318	7,6	1,72	cubique $a = 5,43 \text{ \AA}$, $Z = 8$	2 330
SiO ₂	0,670	0,0308	7,13	0,92	amorphe	2 200
Ge	1,36	0,0439	14,5	4,31	cubique $a = 5,658 \text{ \AA}$, $Z = 8$	5 320
AsGa	1,37	0,0431	14,6	4,35	cubique $a = 5,66 \text{ \AA}$, $Z = 8$	5 326
Au	4,391	0,0792	47,0	48,4	cubique, cfc $a = 3,61 \text{ \AA}$, $Z = 4$	19 280
Nb	2,212	0,0567	24,17	14,8	cubique centré $a = 3,03 \text{ \AA}$, $Z = 2$	8 580
H ₂ O	0,334	0,0217	3,41	0,127	–	1 000
WO ₃	1,723	0,0493	18,25	12	–	–

b) Réflectivité d'une surface rugueuse

Quand la surface d'un matériau devient rugueuse, la réflectivité spéculaire de sa surface en est affectée. Ce phénomène est facilement observable à la surface d'un liquide lorsque l'on y provoque des vagues. Par temps calme, la lumière est réfléchie uniquement dans la direction spéculaire. En présence de vagues, la lumière est diffusée dans un cône de diffusion centré sur la direction spéculaire. Ce phénomène est aussi observé à la surface de solides rugueux lors d'expériences de réflectivité des rayons X. La rugosité de surface est définie comme la variance de la distribution de hauteur de cette surface. En prenant l'origine sur le profil moyen de la surface, la rugosité communément notée σ s'écrit :

$$\sigma^2 = \int z^2 p(z) dz$$

avec $p(z)$ la probabilité de trouver une altitude comprise entre z et $z + dz$ dans la surface.

On peut montrer que pour des surfaces gaussiennes (c'est-à-dire dont la probabilité de trouver une altitude z comprise entre z et $z + dz$ varie selon une loi gaussienne), la rugosité de surface, σ , diminue la réflectivité selon la loi suivante :

$$R^{\text{Rugueuse}} = R^{\text{lisse}} e^{-q_z^2 \sigma^2}$$

Il s'ensuit que plus une surface est rugueuse et plus sa réflectivité diminue au fur et à mesure que le module du vecteur d'onde de transfert croît. La raison principale de cette diminution provient du fait que l'intensité perdue dans le spéculaire se retrouve diffusée en dehors de cette direction. Pour déterminer la rugosité de surface, il faut donc faire des mesures à grandes valeurs de q et soustraire l'intensité diffusée en dehors de la direction spéculaire.

19.3 COEFFICIENT DE TRANSMISSION ET PROFONDEUR DE PÉNÉTRATION

19.3.1 Coefficient de transmission

D'après les relations de Fresnel, le coefficient de transmission en amplitude doit satisfaire la relation $1 + r = t$. Il est facile, en combinant les équations, de conclure que le coefficient de transmission de l'intensité est donné par :

$$T(\theta) = tt^* = \left| \frac{2\theta}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}} \right|^2$$

$$T(q_z) = tt^* = \left| \frac{2q_z}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2$$

L'intensité transmise passe donc par un maximum en $\theta = \theta_c$ comme le montre la figure 19.7 qui représente la variation de l'intensité transmise en fonction de l'angle θ pour le silicium (pour la radiation $K\alpha$ du cuivre).

En-dessous de l'angle critique, l'intensité transmise est presque nulle car on se trouve dans le régime de la réflexion totale. À l'angle critique, elle croît très fortement pour prendre une valeur unitaire aux grands angles d'incidence. La présence de ce maximum est à l'origine des ailes de Yoneda observées dans les scans en transverse (off specular scans).

19.3.2 Profondeur de pénétration

L'absorption du faisceau dans le matériau qui dépend de la partie complexe de l'indice de réfraction limite la profondeur de pénétration. En écrivant l'indice de réfraction de la façon suivante : $n = 1 - \delta - i\beta$.

Le champ électrique que nous considérons toujours polarisé selon Ox est donné dans le matériau par :

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k_0 n \cos \theta' y + k_0 n \sin \theta' z)}$$

et comme $n \cos \theta' = \cos \theta$ (loi de Snell-Descartes) et $\sin \theta' = \theta'$, il s'ensuit que :

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k_0 \cos \theta y')} e^{i k_0 n \theta' z}$$

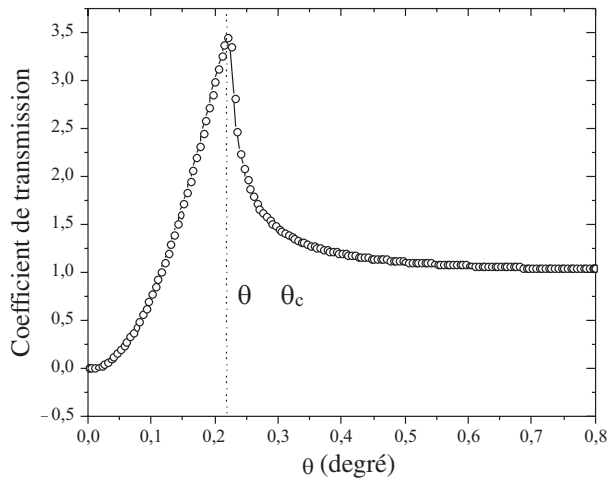


Figure 19.7 Représentation du coefficient de transmission d'une onde électromagnétique X (longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre) dans du silicium. On peut noter que la transmission passe par un maximum quand l'angle d'incidence est égal à l'angle critique de réflexion totale.

Il convient à ce stade d'exprimer $n\theta'$, soit :

$$n\theta' = (1 - \delta + i\beta) \sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta} \approx \sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta} = A + iB$$

Les coefficients A et B peuvent être déduits de l'équation précédente, ce qui conduit à l'expression de B :

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta^2 - 2\delta)}$$

La champ électrique s'écrit ainsi :

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k_0 \cos \theta y' + k_0 A z)} e^{-k_0 B z}$$

L'intensité dans le matériau est égale au module du champ électrique soit :

$$I(z) = EE^* = I_0 e^{-2k_0 B z}$$

Ceci montre bien que l'onde est absorbée dans le matériau. Le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\mu = 2k_0 B = \frac{4\pi B}{\lambda}$$

La relation ci-dessus permet de définir la profondeur de pénétration du faisceau dans le matériau. Cette profondeur est par définition la distance au bout de laquelle l'intensité du faisceau incident est divisée par e. On obtient donc :

$$z_{1/e} = \frac{1}{\mu} = \frac{\lambda}{4\pi B}$$

Nous noterons que cette quantité dépend de l'angle d'incidence θ puisque B en dépend. En particulier il est intéressant de se fixer la profondeur de pénétration à l'angle critique de réflexion totale. Il est facile de constater qu'à cet angle $B = \sqrt{\beta}$, ce qui conduit à :

$$z_{1/c}(\theta = \theta_c) = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\beta}}$$

Il faut en outre noter que β dépend de la longueur d'onde. Les valeurs de β sont tabulées en fonction de la longueur d'onde (International Tables of Crystallography n° IV) ou sont consultables sur le site suivant : http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants. La figure 19.8 montre l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde pour un échantillon de silicium. Tant que l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique de réflexion totale, la profondeur de pénétration dans le matériau reste très faible puisqu'elle se situe aux alentours de 30 Å. C'est cette propriété qui fait toute l'essence de la diffraction de surface, où l'on prend soin d'imposer au faisceau une incidence inférieure à l'angle critique pour ne sonder que les quelques premières couches du matériau. Il est remarquable de noter que la profondeur de pénétration augmente considérablement dès l'angle critique franchi $\theta \gg \theta_c$.

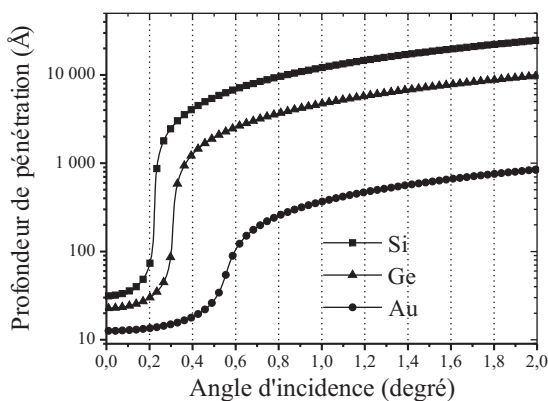


Figure 19.8 Profondeur de pénétration pour le le silicium, le germanium et l'or, calculées pour une onde incidente correspondant au rayonnement $K\alpha$ du cuivre. On notera qu'en-dessous de l'angle critique ($0,22^\circ$ pour le silicium, $0,308^\circ$ pour le germanium et $0,55^\circ$ pour l'or), la profondeur de pénétration est faible car l'onde est évanescente. Au-delà de cette valeur critique, l'onde pénètre de plus en plus dans le matériau quand l'angle d'incidence croît.

19.4 LA RÉFLECTIVITÉ DES FILMS MINCES

19.4.1 Introduction

Nous allons maintenant aborder le cas pratique des films minces déposés sur un substrat. Avec l'avènement des nanotechnologies, le dépôt de films minces sur des

substrats a pris un essor considérable, que ce soit dans les domaines de la microélectronique, de l'optique, du stockage de l'information ou des biotechnologies. Dans tous les cas, il est fondamental de déterminer si la couche déposée est conforme au cahier des charges. Il faut donc pouvoir apprécier son épaisseur et sa rugosité dans le cas d'une couche simple. Dans les cas plus compliqués où plusieurs couches sont déposées, il faut pouvoir déterminer le profil de densité électronique, c'est-à-dire comment varie la densité électronique au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau. Le calcul de la réflectivité d'une couche mince ne pose pas de difficultés particulières. Il suffit pour cela d'écrire la continuité des champs aux deux interfaces air-couche et couche-substrat. Le formalisme matriciel est le mieux adapté à ce genre de calcul.

19.4.2 Formalisme matriciel

Lorsque le matériau n'est plus homogène mais présente des régions de densités électroniques différentes, il n'est plus possible d'utiliser directement les formules de Fresnel qui ne sont valables que pour le dioptré plan. On applique alors la **théorie dynamique** en utilisant les **équations de Maxwell**. Les relations de continuité des champs électriques et magnétiques sont exprimées à chaque interface en tenant compte des réflexions multiples sur ces interfaces. Le résultat est présenté sous une **forme matricielle** que nous allons exposer. Une étude très détaillée de la théorie de la réflexion est proposée dans l'ouvrage de Lekner que nous recommandons plus particulièrement.

Considérons une onde électromagnétique de polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, c'est-à-dire de polarisation (s) se propageant dans la couche n d'un matériau stratifié (figure 19.9) et choisissons les axes du référentiel de sorte que l'onde se propage dans le plan yOz. L'onde incidente caractérisée par le champ électrique E et notée - dans cette couche est solution de l'équation de Helmholtz et peut s'écrire :

$$\mathbf{E}_n^- = A_n^- e^{-i(\omega t - k_n y \cos \theta_n + k_n z \sin \theta_n)} \mathbf{e}_1$$

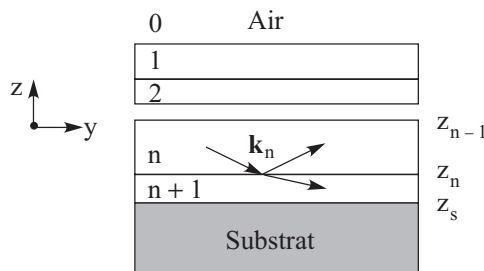


Figure 19.9 Propagation d'une onde électromagnétique dans un système stratifié.

Par la suite nous poserons :

$$k_{n,y} = k_n \cos \theta_n$$

$$k_{n,z} = k_n \sin \theta_n = \sqrt{k_n^2 - (k_n \cos \theta_n)^2}$$

Nous conviendrons de considérer que l'air est le milieu 0 et que les strates sont numérotées de façon croissante à partir de l'air. Il est utile de noter que la quantité $k_{n,y}$ se conserve à l'interface puisque la condition de conservation n'est rien d'autre que la transcription de la relation de Snell-Descartes pour la réfraction de la lumière.

À l'interface $n, n + 1$ d'altitude z_n par rapport au substrat, il y a superposition de l'onde + et de l'onde – et le champ dans le milieu n à l'altitude z_n s'écrit donc :

$$E = (A_n^+ e^{i k_{nz} z_n} + A_n^- e^{-i k_{nz} z_n}) e^{-i(\omega t - k_{ny} y)}$$

Pour des raisons de simplification nous poserons par la suite :

$$u_n^\pm(z_n) = A_n^\pm e^{\pm i k_{nz} z_n}$$

La continuité de la composante tangentielle du champ électrique et la conservation de k_{ny} conduisent à la relation suivante :

$$u_n^+(z_n) + u_n^-(z_n) = u_{n+1}^+(z_n) + u_{n+1}^-(z_n)$$

La même équation peut être obtenue en écrivant la continuité de la composante normale de l'excitation magnétique.

La composante tangentielle du champ magnétique à l'interface $n, n + 1$ est aussi continue. La condition de continuité s'obtient en écrivant la conservation de la dérivée de la fonction u à l'interface, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$k_{nz} (u_n^+(z_n) - u_n^-(z_n)) = k_{n+1,z} (u_{n+1}^+(z_n) - u_{n+1}^-(z_n))$$

Les deux équations précédentes peuvent s'écrire de façon matricielle et aboutissent à la **matrice de réfraction**, $R_{n,n+1}$, de l'onde à l'interface $(n, n + 1)$:

$$\begin{bmatrix} u_n^+(z_n) \\ u_n^-(z_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{n,n+1} & m_{n,n+1} \\ m_{n,n+1} & p_{n,n+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{n+1}^+(z_n) \\ u_{n+1}^-(z_n) \end{bmatrix} = R_{nn+1} \begin{bmatrix} u_{n+1}^+(z_n) \\ u_{n+1}^-(z_n) \end{bmatrix}$$

avec

$$p_{n,n+1} = \frac{k_{n,z} + k_{n+1,z}}{2k_{n,z}}$$

$$m_{n,n+1} = \frac{k_{n,z} - k_{n+1,z}}{2k_{n,z}}$$

Nous noterons que la matrice $R_{n,n+1}$ n'est pas unimodulaire et que son déterminant est égal à $k_{n+1,z} / k_{n,z}$.

En outre dans le milieu numéroté n , l'amplitude du champ électrique à l'altitude $z_{n+1} = z_n + h_n$ est liée à l'amplitude du champ à l'altitude z_n par

$$\begin{bmatrix} u_n^+(z_n) \\ u_n^-(z_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i k_{nz} h_n} & 0 \\ 0 & e^{i k_{nz} h_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_n^+(z_{n+1}) \\ u_n^-(z_{n+1}) \end{bmatrix} = T_n \begin{bmatrix} u_n^+(z_{n+1}) \\ u_n^-(z_{n+1}) \end{bmatrix}$$

La matrice de passage de l'altitude z_n à l'altitude $z_n + h_n$ constitue la **matrice de translation**, T_n , dans le milieu d'indice n uniforme¹.

1. Nous noterons qu'avec les conventions choisies h_n est négatif.

Pour déterminer l'amplitude du champ à la surface d'un matériau en couches (altitude z_0), il suffit de considérer toutes les translations et les réfractions subies par l'onde dans chacune des couches en partant de la couche la plus enterrée (altitude z_S). Cela peut se traduire matriciellement par l'équation suivante :

$$\begin{bmatrix} u^+(z_0) \\ u^-(z_0) \end{bmatrix} = R_{01} T_1 R_{12} \dots T_{N-1} R_{N-1N} T_N R_{NS} \begin{bmatrix} u^+(z_S) \\ u^-(z_S) \end{bmatrix}$$

La matrice de passage du milieu 0 à l'air est le produit des matrices de réfraction et de translation dans les milieux successifs. C'est une matrice M de dimension 2×2 qui vérifie :

$$\begin{bmatrix} u^+(z_0) \\ u^-(z_0) \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} u^+(z_S) \\ u^-(z_S) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u^+(z_S) \\ u^-(z_S) \end{bmatrix}$$

Le coefficient de réflexion en amplitude r , qui est le rapport de l'amplitude du champ électrique réfléchi (onde +) en $z = z_0$ sur celle du champ incident (onde -) en $z = z_S$, est alors donné par :

$$r = \frac{u^+(z_0)}{u^-(z_0)} = \frac{M_{11}u^+(z_S) + M_{12}u^-(z_S)}{M_{12}u^+(z_S) + M_{22}u^-(z_S)}$$

Or les rayons X ne pénètrent pas très profondément dans l'échantillon et il est donc raisonnable de penser qu'il n'y a pas d'onde retour (onde +) en provenance du substrat, ce qui impose :

$$u^+(z_S) = 0$$

et donc :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}}.$$

Le formalisme que nous venons de développer est valable pour n'importe quel type d'ondes électromagnétiques et nous allons maintenant voir comment il s'applique au cas des radiations X.

Remarques :

- Nous pouvons également déterminer le coefficient de transmission en amplitude t défini par : $t = u^-(0)/u^-(L)$ et vérifier que ce coefficient est égal à : $t = 1 / M_{22}$
- Nous noterons que pour une onde de polarisation (p), les coefficients p_n et m_n doivent être modifiés en remplaçant dans l'équation (a), le nombre d'onde k_{jz} dans le milieu numéro j par k_{jz}/n_j^2 .
- Au lieu de considérer le passage des valeurs de $u_n^\pm(z_n)$ à $u_{n+1}^\pm(z_n)$, il est d'usage fréquent d'introduire la matrice de passage des amplitudes $A_n^\pm$ à

$A_{n+1}^{\pm}$. Cette matrice s'écrit :

$$\begin{bmatrix} A_n^+ \\ A_n^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{n,n+1} e^{i(k_{n+1,z} - k_{nz})z_n} & m_{n,n+1} e^{-i(k_{n+1,z} + k_{nz})z_n} \\ m_{n,n+1} e^{i(k_{n+1,z} + k_{nz})z_n} & p_{n,n+1} e^{-i(k_{n+1,z} - k_{nz})z_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n+1}^+ \\ A_{n+1}^- \end{bmatrix}$$

Dans ce cas, il n'y a plus lieu d'introduire les matrices de translation dans les milieux car la matrice de passage relie des quantités indépendantes des altitudes.

19.4.3 Réflexion et réfraction sur un substrat.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la matrice de réfraction, $R_{n,n+1}$, peut s'écrire en polarisation (s) :

$$R_{n,n+1} = \begin{bmatrix} p_{n,n+1} & m_{n,n+1} \\ m_{n,n+1} & p_{n,n+1} \end{bmatrix}$$

avec

$$p_{n,n+1} = \frac{k_{n,z} + k_{n+1,z}}{2k_{n,z}}$$

$$m_{n,n+1} = \frac{k_{n,z} - k_{n+1,z}}{2k_{n,z}}$$

Rappelons, comme le montre la figure 19.10, que k_{pz} est la composante normale du vecteur d'onde dans le milieu p et s'écrit :

$$k_{p,z} = k_p \sin \theta_p = \sqrt{k_p^2 - k_{p,y}^2}$$

et que $k_{p,y}$ se conserve. De ce fait, nous pouvons écrire :

$$k_{p,z} = \sqrt{k^2 n_p^2 - k^2 \cos^2 \theta}$$

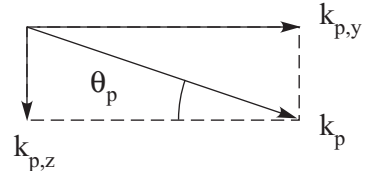


Figure 19.10 Représentation du vecteur d'onde k_p et de ses composantes dans le milieu p

où k désigne le vecteur d'onde incident des rayons X dans l'air. Aux petits angles et compte tenu de l'expression de l'indice de réfraction, nous constatons que :

$$k_{p,z} = k \sqrt{\theta^2 - 2\delta_p + 2i\beta_p}$$

En utilisant cette expression, il est facile de voir que, pour un matériau homogène, le coefficient de réflexion entre le milieu 0 qui est l'air et le milieu 1 qui est le substrat s'écrit :

$$r_{0,1} = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}}{p_{0,1}} = \frac{k_{0,z} - k_{1,z}}{k_{0,z} + k_{1,z}}$$

soit :

$$r = \frac{k\theta - k\sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta}}{k\theta + k\sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta}} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta + 2i\beta}}$$

Nous retrouvons ainsi l'expression familière que nous avons obtenue à partir des relations de Fresnel.

19.4.4 Matrice de transfert dans un milieu homogène

Nous déterminons dans ce paragraphe la matrice de transfert des amplitudes des champs électriques qui permet de passer de l'altitude z_p dans le milieu p à l'interface $p-1 - p$ d'altitude z_{p-1} .

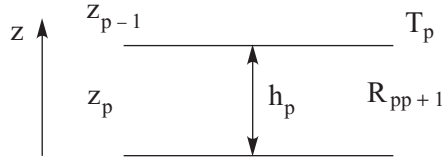


Figure 19.11 Milieu homogène d'épaisseur h_p

Pour une onde de polarisation (s), la matrice de transfert s'écrit :

$$M_{pp+1} = T_p R_{pp+1}$$

soit

$$M_{pp+1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{k_{p+1,z}}{k_{p,z}}\right) e^{-i k_{pz} h_p} & \left(1 - \frac{k_{p+1,z}}{k_{pz}}\right) e^{-i k_{pz} h_p} \\ \left(1 - \frac{k_{p+1,z}}{k_{p,z}}\right) e^{i k_{pz} h_p} & \left(1 + \frac{k_{p+1,z}}{k_{p,z}}\right) e^{i k_{pz} h_p} \end{bmatrix}$$

Nous noterons que pour passer d'un substrat (S) à l'air (milieu 0) en passant dans un milieu stratifié il suffit de faire le produit de toutes les matrices de transfert de chaque milieu et de terminer le calcul par la matrice de réfraction air-couche supérieure.

Pour un super-réseau dans lequel se répètent n fois alternativement une couche 1 puis une couche 2 déposées sur un substrat et une couche intermédiaire (buffer), et terminé par une couche de protection (cap), la matrice de transfert devient :

$$M = R_{0\text{cap}} M_{\text{cap}} (M_{21} M_{12})^{n-1} M_{21} M_{1b} M_{bS}$$

19.4.5 Matériau à une couche

Nous allons maintenant considérer le cas important d'un matériau constitué d'un substrat (milieu 0) sur lequel est déposée une couche d'épaisseur h (milieu 1).

La matrice de transfert est le produit de trois matrices et s'écrit :

$$R_{01} M_{12} = R_{01} T_1 R_{12} = \begin{vmatrix} p_{0,1} & m_{0,1} \\ m_{0,1} & p_{0,1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{-i k_{1z} h} & 0 \\ 0 & e^{i k_{1z} h} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} p_{1,2} & m_{1,2} \\ m_{1,2} & p_{2,1} \end{vmatrix}$$

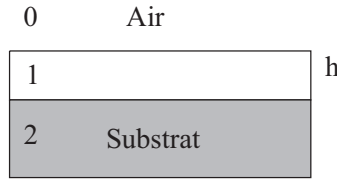


Figure 19.12 Représentation schématique d'un matériau à une couche d'épaisseur h .

et le coefficient de réflexion :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{1,2} p_{0,1} e^{-i k_{1z} h} + m_{0,1} p_{1,2} e^{i k_{1z} h}}{m_{1,2} m_{0,1} e^{-i k_{z1} h} + p_{1,2} p_{0,1} e^{i k_{z1} h}}.$$

En divisant en haut et en bas par $p_0 p_1$ et en introduisant les coefficients de réflexion $r_{i-1,i} = \frac{m_{i-1,i}}{p_{i-1,i}}$ des deux dioptres 1 et 2, il vient :

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{-2i k_{1z} h}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-2i k_{1z} h}}$$

Nous remarquons que le produit $r_{01} r_{12}$ présent au dénominateur de cette équation reflète l'existence de réflexions multiples qui se produisent aux interfaces 1 et 2.

Le coefficient de transmission en amplitude t est égal à $1/M_{22}$ et s'écrit en fonction des coefficients de transmission $t_{i-1,i} = 1/p_{i-1,i}$

$$t = \frac{t_{0,1} t_{1,2} e^{-2i k_{1z} h}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-2i k_{1z} h}}$$

L'intensité réfléchie est obtenue en calculant le carré du module du coefficient de réflexion, soit :

$$R = \frac{r_{1,2}^2 + r_{0,1}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos 2k_{1z} h}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos 2k_{1z} h}$$

La présence des termes en cosinus montre que l'intensité réfléchie ne varie pas de façon monotone mais subit des variations périodiques tous les $2k_{1z} h = q_{z1} h = 2p\pi$, ce qui, en explicitant q_{z1} , conduit à :

$$q_{z1} = q_z \sqrt{1 - \frac{q_c^2}{q_z^2}} = \frac{2p\pi}{h}$$

et correspond aux positions dans le réseau réciproque des oscillations de la courbe de réflectivité dès que $q_z \gg q_c$.

La présence d'oscillations dans la courbe de réflectivité s'explique également en considérant que l'intensité réfléchie provient des interférences entre les ondes réfléchies par les dioptres 1 et 2. Pour qu'elles interfèrent de façon constructive, il faut

que la différence de marche qui les sépare soit :

$$\delta = 2h \sin \theta = p \lambda$$

ce qui correspond bien à $q_z = \frac{2 \pi p}{h}$.

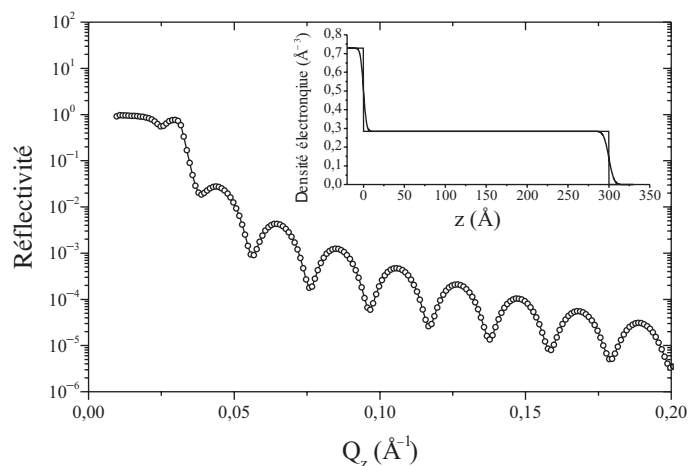


Figure 19.13 Représentation de la réflectivité d'un film mince de polymère de 300 Å déposé sur un substrat de silicium.

PARTIE 3

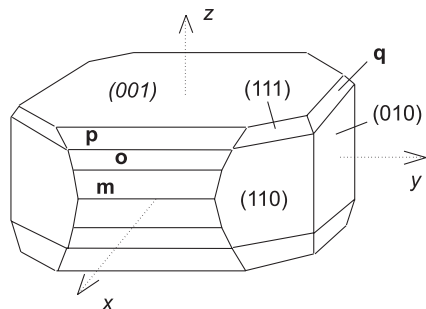
EXERCICES ET PROBLÈMES

Réseaux et indices de Miller

1. Un petit cristal de **barytine** (orthorhombique) a été étudié au goniomètre à deux cercles. Les mesures des angles entre les normales aux faces ont donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll} (110) - (010) = 48^\circ 47' & (001) - (o) = 36^\circ 32' \\ (001) - (111) = 63^\circ 26' & (001) - (p) = 20^\circ 51' \\ (001) - (m) = 56^\circ 30' & (001) - (q) = 52^\circ 44' \end{array}$$

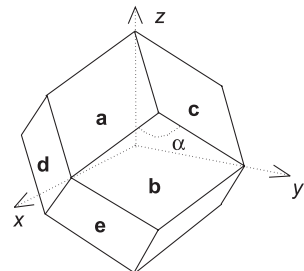
- Calculer les valeurs des rapports a/b , b/c et c/a .
- Donner les indices des faces p , o , m et q .



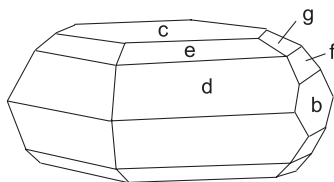
2. On considère un **dodécaèdre rhomboïdal** (cubique). Construire sa projection stéréographique sachant que les angles d'azimut et d'inclinaison valent :

faces	a	b	c	d	e
φ	0°	45°	90°	315°	0°
ρ	45°	90°	45°	90°	135°

- Indiquer tous les éléments de symétrie.
- Calculer l'angle entre les faces a et b puis b et d .
- Déterminer les indices des arêtes entre les faces a et b puis b et c . En déduire la valeur de l'angle α .



3. On considère un cristal de chlorure de plomb $PbCl_2$. La classe est mmm . Les indices des faces b et c sont respectivement (010) et (001) .



Les valeurs des angles d'azimut et d'inclinaison sont :

faces	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
φ	90°	–	$30,72^\circ$	$30,72^\circ$	90°	90°
ρ	90°	0°	$66,76^\circ$	$49,34^\circ$	$67,21^\circ$	$30,75^\circ$

Sachant que la face *d* est une face (111) déterminer les valeurs des rapports a/b , c/a , b/c et déterminer les indices des faces *e*, *f* et *g*.

4. Dans un réseau cristallin existe-t-il une rangée $[uvw]$ normale à un plan (hkl) ?

Faire une étude générale puis examiner les cas particuliers suivants :

- réseau cubique,
- réseau tétragonal,
- réseau monoclinique.

5. Dans le réseau monoclinique exprimer les vecteurs de base $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{B}^*$ et $\mathbf{C}^*$ du réseau réciproque en fonction des valeurs de a , b , c et β du réseau direct.

6. Pour un cristal monoclinique dont l'angle β vaut $94^\circ 12'$, on a déterminé par diffraction des rayons X les paramètres des rangées suivantes :

$$\begin{array}{lll} [100] = 5,81 \text{ \AA} & [010] = 8,23 \text{ \AA} & [001] = 6,11 \text{ \AA} \\ [110] = 5,04 \text{ \AA} & [011] = 10,3 \text{ \AA} & [101] = 8,76 \text{ \AA} \end{array}$$

Quel est le type du réseau de ce cristal ?

7. Dans un cristal cubique montrer que la rangée $[110]$ est normale au plan (110) .

- Montrer que ce plan contient les rangées $[001]$, $[1\bar{1}0]$ et $[\bar{1}11]$.
- Calculer l'angle entre $[001]$ et $[\bar{1}11]$ puis l'angle entre $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}0]$.
- Déterminer l'angle entre un A_4 et un A_2 puis l'angle entre deux A_2 .

8. Dans un cristal hexagonal on a mesuré par diffraction les paramètres des rangées $[101] = 6,16 \text{ \AA}$ et $[1\bar{1}0] = 6,22 \text{ \AA}$.

Calculer la valeur du rapport c/a .

9. Montrer que les rangées $[21\bar{1}]$, $[120]$, $[\bar{1}42]$ sont coplanaires. La nature du réseau doit-elle être prise en compte ? Quels sont les indices de Miller du plan qui contient ces rangées.

10. Calculer l'équidistance entre les plans (321) puis (123) d'un réseau tétragonal (puis hexagonal) si $a = 4 \text{ \AA}$ et $c = 6 \text{ \AA}$.

11. Transformation des indices de Miller dans un changement de repère

La maille simple (C) du réseau cubique faces centrées (F) est en fait une maille rhomboédrique (R) avec $\alpha = 60^\circ$. Toute maille rhomboédrique peut être représentée par une maille multiple hexagonale (H).

$$\mathbf{a}_h = \mathbf{b}_r - \mathbf{c}_r$$

$$\mathbf{b}_h = \mathbf{c}_r - \mathbf{a}_r$$

$$\mathbf{c}_h = \mathbf{a}_r + \mathbf{b}_r + \mathbf{c}_r$$

- Déterminer les matrices de passage $\mathbf{R} = (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{R})$, $\mathbf{H} = (\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{H})$ et $\mathbf{K} = (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H})$.
- Déterminer la multiplicité des mailles R, C et H.
- Donner les indices de Miller dans le réseau R d'un plan indicé (111) dans C puis d'un plan d'indices (345).
- Mêmes questions pour le réseau H.
- Donner dans le réseau C les indices d'une rangée indicée [001] dans H puis d'une rangée d'indices [135].

12. La calcite CO_3Ca cristallise dans le système trigonal (rhomboédrique). La maille élémentaire a pour paramètres $a = 6,36 \text{ \AA}$ et $\alpha = 46^\circ 10'$.

Les cristaux se clivent en donnant des rhomboèdres dont les arêtes définissent une maille multiple de paramètres a' et α' avec :

$$\mathbf{a}' = 3\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c}$$

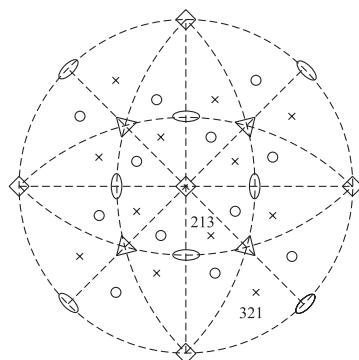
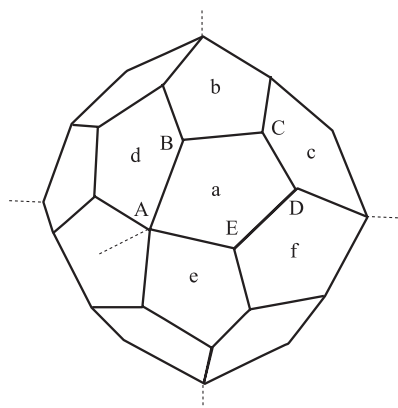
- Déterminer la multiplicité de la maille de clivage.
- Calculer $a' = f(a, \alpha)$ puis $\alpha' = g(a, \alpha)$.
- Donner dans le repère initial les indices de Miller des faces du rhomboèdre de clivage.

13. Calculer, en utilisant la trigonométrie sphérique, le volume de la maille construite sur les vecteurs de base $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$.

14. Gyroèdre

On considère la forme générale $\{321\}$ de la classe cubique 432. Le polyèdre correspondant est un pentagonotrioctaèdre (gyroèdre). Il existe deux variétés énantiomorphes (droite et gauche).

- Compléter l'indexation de la projection stéréographique.
- Montrer que l'une des arêtes de la face a est parallèle à un axe ternaire.
- Déterminer les indices des arêtes de la face a et calculer les angles entre celles-ci.
- Si toutes les faces ont le même développement, montrer qu'il existe une relation métrique simple entre certaines des arêtes.



15. Angles caractéristiques des groupes de l'icosaèdre

L'icosaèdre régulier (les 20 faces sont des triangles équilatéraux) est une forme du groupe ponctuel $\bar{5}3m$. Les éléments de symétrie de ce groupe non cristallographique sont : 6 A_5 , 10 A_3 , 15 A_2 , 15 M , 1 C .

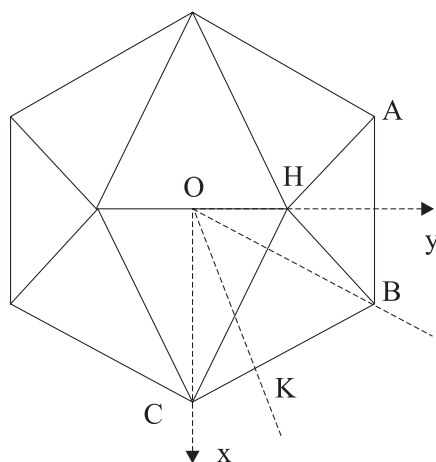
Construire un modèle et identifier sur celui-ci les éléments de symétrie.

Pour déterminer les angles caractéristiques de ce groupe, on peut utiliser la méthode suivante :

On réalise une projection de l'icosaèdre sur le plan xOy (Ox , Oy , Oz sont des axes binaires). Sachant que le côté a d'un pentagone est lié au rayon R de son cercle circonscrit par la relation :

$$a = \frac{R}{2} \sqrt{10 - 2\sqrt{5}}.$$

- Calculer les angles entre les axes 2 et 5, 3 et 5 et 2 et 3.
- Construire avec une abaque de Wulff la projection stéréographique du groupe $\bar{5}3m$ et celle de l'icosaèdre.



Projection stéréographique

1. On a étudié au goniomètre à deux cercles un cristal d'acide iodique HIO_3 . Les résultats des mesures sont les suivants :

faces	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
φ	0°	$93^\circ 22'$	180°	$273^\circ 22'$	$226^\circ 41'$	$273^\circ 22'$	$316^\circ 41'$	$316^\circ 41'$	$46^\circ 41'$
ρ	90°	90°	90°	90°	$52^\circ 48'$	$43^\circ 51'$	$54^\circ 25'$	$34^\circ 57'$	$52^\circ 48'$

faces	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>ℓ</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
φ	$93^\circ 22'$	$136^\circ 41'$	$136^\circ 41'$	$46^\circ 41'$	$226^\circ 41'$	$136^\circ 41'$	$316^\circ 41'$	180°	0°
ρ	$43^\circ 50'$	$54^\circ 25'$	$34^\circ 57'$	$127^\circ 12'$	$127^\circ 12'$	$125^\circ 35'$	$125^\circ 35'$	$136^\circ 10'$	$136^\circ 10'$

Construire le stéréogramme du cristal. Indiquer les éléments de symétrie et déterminer la classe de l'acide iodique. L'étude radiocristallographique conduit à donner aux faces *a*, *d* et *g* les indices respectifs (110), ($\bar{1}\bar{1}0$) et (101).

Déterminer les valeurs des rapports b/a , c/b et c/a puis indiquer toutes les faces.

2. On a étudié au goniomètre à deux cercles un cristal de bromate de baryum $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les résultats des mesures sont les suivants :

faces	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
φ	0°	$48^\circ 50'$	$73^\circ 45'$	$106^\circ 15'$	$131^\circ 10'$	180°	$228^\circ 50'$	$253^\circ 45'$
ρ	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°

faces	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>ℓ</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>
φ	$286^\circ 15'$	$311^\circ 10'$	180°	0°	$30^\circ 21'$	$329^\circ 39'$	$149^\circ 39'$	$210^\circ 21'$
ρ	90°	90°	$3^\circ 30'$	$45^\circ 12'$	$67^\circ 43'$	$67^\circ 43'$	$125^\circ 35'$	$136^\circ 10'$

Construire le stéréogramme du cristal. Indiquer les éléments de symétrie et déterminer la classe du bromate de baryum. (les faces avec $\rho > 120^\circ$ sont invisibles). On attribue aux faces *f* et *k* les indices respectifs (100) et (001). Placer la face hypothétique (010). Déterminer les angles α , β et γ . Si les indices de *ℓ* et de *m* sont ($\bar{1}01$) et ($\bar{2}11$), déterminer la valeur du rapport c/a puis indiquer toutes les faces.

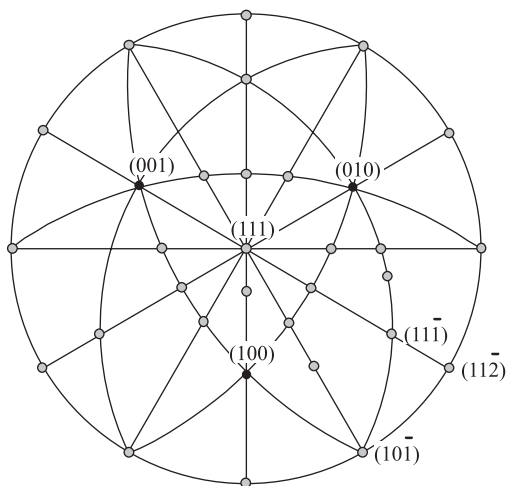
3. Les paramètres de maille de la topaze (classe mmm) sont :

$$a = 4,65 \text{ \AA} \quad b = 8,80 \text{ \AA} \quad c = 8,40 \text{ \AA}; \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2.$$

On considère un cristal qui présente les formes associées {001}, {101}, {111}, {110}, {120}, {011}, {021} et {112}. Calculer pour chaque forme, les valeurs des angles φ et ρ et tracer la projection stéréographique du cristal.

4. Montrer que si deux faces (pqr) et (xyz) sont en zone, la face $(hk\ell)$ avec $h = p + x$, $k = q + y$ et $\ell = r + z$ appartient à la même zone.

Application : En utilisant cette relation et les zones tracées sur le stéréogramme, compléter l'indexation de la projection stéréographique du trigonal dans le schéma de Miller.



Réseau réciproque

Un cristal de la classe $\frac{4}{m}$ mm (tétraгонал holoèdre) présente un ensemble de formes associées. À partir de mesures effectuées au goniomètre à deux cercles, on tire les valeurs des angles φ (azimut) et ρ (inclinaison) de 5 faces :

faces	indices hkl	φ	ρ
p	(001)	...	0°
q	?	0°	$68^\circ 18'$
r	?	0°	$39^\circ 57'$
s	?	45°	$74^\circ 17'$
t	?	45°	$60^\circ 38'$

1) Établir la projection stéréographique de ce cristal.

2) Parmi les hypothèses pouvant être faites pour le choix des indices de Miller de la face q , deux seront envisagées :

hypothèse a : $q = (111)$.

hypothèse b : $q = (011)$.

Calculer, dans chaque hypothèse, la valeur du rapport c/a et déterminer les indices des faces r , s et t .

3) En supposant que le réseau du cristal est du type P, que q est la face (011), que le paramètre a vaut $3,777 \text{ \AA}$, déterminer les indices et le paramètre de la rangée $[uvw]$ parallèle à l'arête entre les faces q et t .

4) On désire construire les plans $(hkl)^*$ du réseau réciproque normaux à la rangée $[uvw]$ précédente.

– Établir une relation entre les indices des nœuds du plan $(hkl)^*$ passant par l'origine puis entre les indices des nœuds du plan $(hkl)^*$ immédiatement supérieur.

– Construire le plan $(hkl)^*$ passant par l'origine ($\sigma^2 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$).

– Positionner sur ce plan la projection de l'origine du plan $(hkl)^*$ immédiatement supérieur.

Symétrie et groupes d'espaces

1. Produit d'éléments de symétrie

On effectue les produits entre :

a : 2 axes binaires sécants séparés par un angle α .

b : 2 miroirs sécants séparés par un angle α .

c : 1 axe binaire et un miroir dont la normale fait l'angle α avec l'axe.

d : On suppose que l'intersection des éléments de symétrie étudiés dans les trois premiers cas est aussi un centre d'inversion.

Déterminer la symétrie globale résultante pour $\alpha = 90^\circ, 60^\circ, 45^\circ$ et 30° et tracer les 16 projections stéréographiques correspondantes.

2. Effectuer le produit des axes 1, 2, 3, 4 et 6 par l'inversion et indiquer les symétries résultantes.

3. Soit un repère orthonormé Ox, Oy, Oz .

a) Montrer que la matrice de rotation :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

représente une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe Ox .

b) En utilisant des matrices analogues montrer que l'existence de deux axes orthogonaux d'ordre 4 implique l'existence de 4 axes ternaires dont on précisera l'orientation.

c) Montrer que la réciproque est fautive. Qu'implique la présence de 4 axes ternaires orientés comme dans la question b) ?

d) Étudier également le résultat du produit d'un axe 4 orienté suivant $[001]$ par un axe 3 orienté selon $[111]$.

4. Effectuer le produit d'une rotation C_n ($n = 2, 3, 4, 6$) par une translation $\mathbf{t}$ normale à l'axe.

5. Produits d'opérateurs de symétrie

On utilise pour les opérateurs de symétrie les notations suivantes :

Translation pure $\Rightarrow (E | \mathbf{t})$. Rotation pure $\Rightarrow (C_n | \mathbf{0})$.

Rotation puis translation $\Rightarrow (C_n | \mathbf{t})$.

On note σ_x un miroir (010) normal à Ox , C_{2x} une rotation de π autour d'un axe $\parallel$ à Ox ...

Dans un repère tétragonal, on note σ_{xy} ou σ_{45} un miroir ($1\bar{1}0$).

– Effectuer les produits suivants :

$$\begin{array}{ll} (C_{2y} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) & (\sigma_x | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_y | \mathbf{0}) \\ (\sigma_z | \mathbf{0}) \cdot (I | \mathbf{0}) & (C_{2z} | \mathbf{0}) \cdot (I | \mathbf{0}) \\ (C_{4z} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) & (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (C_{4z} | \mathbf{0}) \\ (C_{6z} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) & (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (C_{6z} | \mathbf{0}) \\ (\sigma_{60} | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_x | \mathbf{0}) & (\sigma_{30} | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_x | \mathbf{0}) \end{array}$$

– Pour un réseau orthorhombique étudier les produits suivants en recherchant les déplacements d'origine qui annulent au maximum les parties translatrices :

$$\begin{array}{ll} (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) & (\sigma_x | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) \\ (\sigma_y | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) & (\sigma_x | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_y | \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})) \\ (\sigma_x | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) \cdot (\sigma_y | \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})). & \end{array}$$

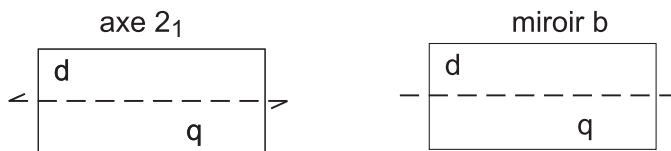
– Même étude pour un réseau tétragonal.

$$\begin{array}{ll} (C_{4z} | \mathbf{0}) \cdot (E | \mathbf{a}) & (C_{2z} | \mathbf{0}) \cdot (E | \mathbf{a}) \\ (C_{2xy} | \mathbf{0}) \cdot (E | \mathbf{a}) & \\ (C_{4z}^1 | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) & (C_{4z}^2 | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) \\ (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) & (C_{2xy} | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) \\ (\sigma_x | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) & (\sigma_{xy} | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) \\ (\sigma_z | \mathbf{0}) \cdot (E | \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})). & \end{array}$$

6. Déterminer tous les groupes d'espace qui dérivent de la classe m.

7. Peut-on envisager l'existence du groupe Pmbm ?

8. Interpréter la contradiction apparente entre les deux schémas ci-dessous.



9. Groupe Cmc2₁

Indiquer le groupe ponctuel qui correspond à ce groupe et tracer la projection stéréographique des éléments de symétrie sur (001).

En déduire le nombre de positions générales pour le groupe.

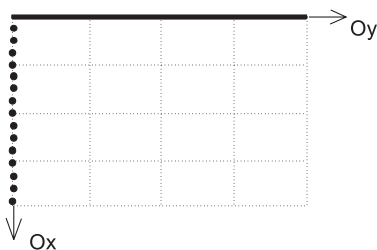
Compléter la projection du groupe donnée ci-dessous.

($m \Rightarrow$ miroir $m \perp$ à Ox ; $c \Rightarrow$ miroir $c \perp$ à Oy ; $2_1 \Rightarrow$ Axe $2_1 \parallel$ à Oz en O)

Déterminer les coordonnées des positions générales équivalentes à x, y, z .

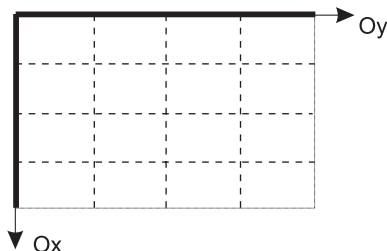
Indiquer les positions de quelques coordonnées particulières.

Déterminer les conditions d'extinction systématique du groupe.



10. Groupe Amm2

Faire pour le groupe Amm2, le même travail pour le groupe Cmc2₁.



11. On considère un axe de symétrie d'ordre p , normal en O au plan de figure. Montrer qu'une rotation d'angle $2\pi/p$ et de centre O , $\mathcal{R}(O, \theta)$ suivie d'une translation $\mathbf{t}$ perpendiculaire à l'axe de rotation est équivalente à une rotation $\mathcal{R}(I, \theta)$

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{\mathcal{R}(O, \theta)} A' \xrightarrow{\mathbf{t}} A'' \\ A &\xrightarrow{\mathcal{R}(I, \theta)} A'' \end{aligned}$$

On pourra choisir l'axe Ox parallèle à $\mathbf{t}$ et utiliser la matrice de rotation :

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

puis déterminer les coordonnées du point I dans le plan xOy .

Application : Étude du groupe $I4$.

- Quelles sont les 3 translations de réseau qui permettent de générer le groupe ?
- En utilisant le théorème démontré ci-dessus, indiquer quels sont les éléments de symétrie obtenus en composant la rotation d'ordre 4 avec les translations du réseau. Rappel : Axe 4 = $\mathcal{R}(O, \pi/2)$; $\mathcal{R}(O, \pi)$; $\mathcal{R}(O, 3\pi/2)$; *Identité*.
- Tracer sur (001) la projection des éléments de symétrie du groupe et indiquer les positions équivalentes.

12. Construire le groupe $I4_1/a$.

13. Montrer qu'un réseau tétragonal C est équivalent à un réseau tétragonal P .

- Montrer qu'un réseau monoclinique F est équivalent au réseau monoclinique C .
- Montrer qu'un hypothétique réseau hexagonal F est en fait un réseau orthorhombique I .

14. Exprimer la matrice rotation autour de Oz dans un réseau hexagonal.

Facteur de structure

1. Le diamant cristallise dans le système cubique F (faces centrées) avec 8 atomes par maille élémentaire $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ + translations faces centrées.

Préciser les coordonnées réduites des 8 atomes de la maille du diamant.

Déterminer les valeurs de h pour lesquelles les réflexions (hhh) présentent une extinction systématique.

2. L'alliage Fe_3Al peut exister sous trois formes :

Phase A : maille cubique de côté a . Sites occupés $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La répartition des atomes de fer et d'aluminium est aléatoire entre les deux sites.

Phase B : maille cubique de côté a . Un atome de fer occupe toujours le site $(0,0,0)$. Les autres atomes de fer et les atomes d'aluminium occupent de manière aléatoire les sites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Phase C : maille cubique de côté $2a$. Sites occupés par les atomes de fer :

$$\begin{array}{cccccc} (0,0,0) & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) & (\frac{1}{2}, 0, 0) & (0, \frac{1}{2}, 0) & (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \\ (0,0, \frac{1}{2}) & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) & (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}). \end{array}$$

Sites occupés par les atomes d'aluminium :

$$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}).$$

- Quels sont les réseaux de Bravais de chaque phase ?
- Si f_{Fe} et f_{Al} sont les facteurs de diffusion atomiques du fer et de l'aluminium quel facteur de diffusion atomique faut-il attribuer aux sites occupés de manière aléatoire dans les phases A et B ?
- On réalise des expériences de diffraction sur les trois phases avec le même dispositif. Établir le dépouillement théorique des spectres et présenter les résultats sous la forme d'un tableau dont les lignes contiendront les indices des raies et les facteurs de structure pour chaque phase. On mettra sur une même ligne les raies qui correspondent à un même angle de diffraction. Arrêter le tableau à la raie (111) de la phase A. Donner vos conclusions.

Diagrammes de poudres

1. Les équidistances d_{hkl} tirées d'un diagramme de Debye-Scherrer sont les suivantes (valeurs en Å) :

$$3,24 \quad 3,13 \quad 2,81 \quad 2,21 \quad 1,985 \quad 1,81 \quad 1,69 \quad 1,62 \quad 1,56 \quad 1,40$$

Montrer que ce diagramme correspond à un mélange de deux espèces cubiques faces centrées. L'une des espèces présente des extinctions systématiques supplémentaires par rapport à celles du réseau F. La suite des équidistances qui appartiennent à cette espèce pourrait être considérée comme celle d'un réseau P. On les indexera toutefois dans un réseau F. Avec ces hypothèses déterminer le paramètre de chaque espèce et indexer toutes les raies.

On suppose que les formules chimiques des deux espèces sont AB et AC. En faisant une hypothèse simple sur les valeurs des facteurs de diffusion atomique f_a et f_c expliquer les extinctions supplémentaires du composé AC.

2. Le titanate de baryum BaTiO_3 est cubique au-dessus de 120°C avec un paramètre $a_\alpha = 4,01 \text{ \AA}$. À température ambiante il est tétragonal avec $a_\beta = 3,99 \text{ \AA}$ et $c_\beta = 4,03 \text{ \AA}$. Montrer que le diagramme de poudre la phase β donne des raies à peu près aux mêmes angles que la phase α mais que certaines raies sont dédoublées ou sont triplées. Dans quelles conditions une raie hkl reste-t-elle unique ?

3. On a extrait du fichier JCPDS les listes des d_{hkl} et des intensités de quatre composés cubiques. En déduire pour chaque composé le paramètre de maille, les indices des raies et le type de réseau.

Baryum (Ba)			CsCl			Diamant			Cuivre		
D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl
3,55	100		4,12	45		2,06	100		2,088	100	
2,513	20		2,917	100		1,261	25		1,808	46	
2,051	40		2,380	13		1,075 4	16		1,278	20	
1,776	18		2,062	17		08916	8		1,090	17	
1,590	12		1,844	14		0,818 2	16		1,0436	5	
1,451	6		1,683	25					0,9038	3	
1,343	14		1,457	6					0,8293	9	
1,185 2	6		1,374	5					0,8083	8	
1,123 6	4		1,304	8							

4. On a extrait du fichier JCPDS les listes des d_{hkl} et des intensités de quatre composés cubiques. En déduire pour chaque composé le paramètre de maille, les indices des raies et le type de réseau.

– Pour NaCl et KCl expliquer pourquoi l'intensité des raies dont les trois indices sont impairs est faible. Pourquoi le phénomène est-il plus marqué avec KCl ?

– Pour le fer α préciser pourquoi il n'y a pas assez de données pour conclure sans ambiguïté.

– Pour le silicium expliquer pourquoi il existe des extinctions en supplément de celles induites par le mode de réseau.

Fer α			NaCl			KCl			Si		
D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl	D (Å)	I	hkl
2,026 8	100		3,26	13		3,633	1		3,135 5	100	
1,433 2	20		2,821	100		3,146	100		1,920 1	55	
1,170 2	30		1,994	55		2,225 1	37		1,637 5	30	
1,013 4	10		1,701	2		1,897 2	< 1		1,357 7	6	
0,906 4	12		1,628	15		1,816 9	10		1,245 9	11	
0,827 5	6		1,410	6		1,573 0	5		1,108 6	12	
			1,294	1		1,407 1	9		1,045 2	6	
			1,261	11		1,283 9	5		0,960 0	3	
			1,151 5	7		1,112 1	1		0,918 0	7	

5. Méthode du temps de vol

Des neutrons pulsés sont produits en bombardant périodiquement ($f = 24 \text{ Hz}$) une cible d'un élément lourd. Ce bombardement de durée typique égale à $0,4 \text{ } \mu\text{s}$, libère un nombre important de neutrons (25 n pour 1 p) par spallation de la cible. Les neutrons produits sont trop énergétiques pour être utilisés directement dans des expériences de diffraction et sont ralentis au moyen d'un modérateur.

Les neutrons ainsi produits au même temps origine n'ont pas la même énergie et donc la même vitesse (on observe un continuum de vitesses) et peuvent être utilisés pour faire de la diffraction à angle fixe. En utilisant la relation de De Bröglie, montrer que si des neutrons n'ont pas la même vitesse, ils n'ont pas la même longueur d'onde λ . En utilisant la loi de Bragg à l'angle θ_0 fixe, montrer qu'il existe une relation entre le temps t (temps de vol) mis par les neutrons pour aller de la source au détecteur via l'échantillon (distance L) et la distance interréticulaire d_{hkl} des plans qui diffractent. Donner la relation entre $t(\text{ms})$, $L(\text{m})$ et $d_{hkl} (\text{\AA})$.

On donne $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ et $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Quels sont les plans qui diffractent les premiers ?

Le spectre d'un matériau cubique a été enregistré à « Argonne National Laboratory » avec $L \sin \theta_0 = 13,94 \text{ m}$. Les six derniers pics de diffraction sont sortis aux temps t suivants :

pic	$t \text{ (ms)}$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$h \ k \ l$
6	13,503		
5	11,515		
4	9,549		
3	8,760		
2	7,796		
1	7,351		

Compléter le tableau ci-dessus. En déduire le paramètre de maille du matériau.

Étude de structure : le rutile TiO_2

Le groupe d'espace est $P4_2/\text{mm}$ ($a = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,958 \text{ \AA}$ et $z = 2$). Les coordonnées réduites sont :

$$\text{Ti} : 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$\text{O} : \pm(x, x, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}) \quad (x = 0,305).$$

Faire une projection de la structure sur (001) et déterminer la coordinence des atomes. Montrer qu'il existe 2 types de liaisons Ti–O et 3 types de liaisons O–O et calculer leurs longueurs. Faire une projection de la structure sur (110) en prenant plusieurs mailles selon Oz. En déduire une modélisation de la structure.

Titane de calcium (CaTiO_3)

CaTiO_3 (un minéral naturel nommé pérovskite) cristallise dans le groupe Pcmn (nom standard : Pnma) avec :

$$a = 5,37 \text{ \AA}, \quad b = 7,63 \text{ \AA}, \quad c = 5,44 \text{ \AA}, \quad z = 4.$$

Les coordonnées des atomes sont :

$$\text{Ti (site 4a)} : \quad \frac{1}{2}, 0, 0.$$

$$\text{Ca (site 4c)} : \quad 0, \frac{1}{4}, 0,03.$$

$$\text{O1 (site 4c)} : \quad \frac{1}{2}, -0,037, \frac{1}{4}, -0,018.$$

$$\text{O2 (site 8 d)} : \quad \frac{1}{4} - 0,018, -0,026, \frac{1}{4} - 0,018.$$

- Faire une projection sur (010) et montrer que cette structure peut être décrite dans une maille pseudo-cubique avec $a = c \approx 3,82 \text{ \AA}$, $b \approx 3,82 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90^\circ$.
- Déterminer la matrice de transformation.
- Dire en quoi cette structure diffère de celle de la pérovskite idéale.

PROBLÈMES

Cuprite

La **cuprite** Cu_2O cristallise dans la classe cubique $m\bar{3}m$. Tracer la projection stéréographique de ce groupe ponctuel en indiquant la position des pôles des faces pour les formes $\{100\}$ (cube) et $\{111\}$ (octaèdre).

Sur un diagramme de poudre on a mesuré les valeurs suivantes pour les distances interréticulaires (valeurs en $\text{\AA}$) :

$$3,020; \quad 2,465; \quad 2,135; \quad 1,743; \quad 1,510; \quad 1,287; \quad 1,233;$$

- De ces mesures déduire le paramètre de la maille, les indices des raies, le mode de réseau.

Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$\text{O} : \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}.$$

$$\text{Cu} : \quad 0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$$

- Tracer la projection de la structure sur (001) et indiquer la position des éléments de symétrie. En déduire le groupe d'espace.
- En utilisant le facteur de structure indiquer les valeurs des h , k et l pour lesquelles il y a extinction systématique.
- On effectue un cliché de cristal tournant autour de $[110]$ avec une chambre de circonférence 360 mm et une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). Calculer la distance qui sépare sur le film les strates $K = 2$ et $K = -2$. Quelle relation existe entre les indices des taches de la strate K et les indices de la rangée de rotation ? En utilisant cette relation construire le plan réciproque passant par l'origine. Préciser l'échelle utilisée.

Transition cubique-trigonal

1) Exprimer en fonction des vecteurs de base $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ du réseau direct, les vecteurs de base du réseau réciproque $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{B}^*$ et $\mathbf{C}^*$. On exprimera la valeur de chaque vecteur réciproque sous la forme du quotient d'un produit vectoriel par un produit mixte. On posera $\sigma^2 = 1$.

2) La maille rhomboédrique est caractérisée par :

$$\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| = \|\mathbf{c}\| \quad \alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$$

Montrer que le volume de cette maille est égal à :

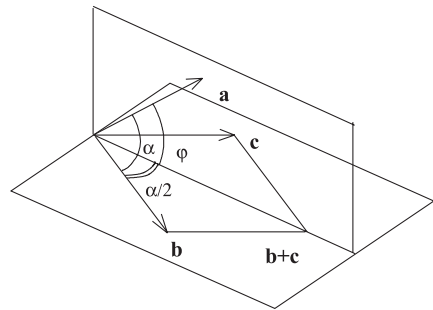
$$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$$

Une méthode de calcul est suggérée par le schéma ci-contre.

$$\varphi = \{\mathbf{a}, \mathbf{b} + \mathbf{c}\}$$

$$\alpha = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$$

$$\frac{\alpha}{2} = \{\mathbf{b}, \mathbf{b} + \mathbf{c}\}$$



3) Sachant que :

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \wedge \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})$$

et en utilisant les résultats des questions 1 et 2, montrer que dans le réseau trigonal on a :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$$

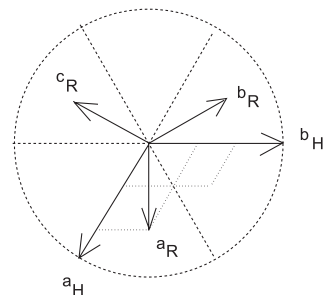
4) Les calculs, dans une maille trigonale, étant complexes (voir ci-dessus) on travaille généralement dans la maille triple hexagonale contenant les nœuds dont les coordonnées réduites sont :

$$0, 0, 0 \quad 2/3, 1/3, 1/3 \quad 1/3, 2/3, 2/3.$$

En utilisant la projection sur (001) des 2 mailles, exprimer les vecteurs de base de la maille trigonale en fonction de ceux de la maille hexagonale et réciproquement.

5) Certains composés présentent une transition cubique $\Leftrightarrow$ trigonal, pouvant être schématisée par un étirement (ou une compression) de la maille cubique suivant un axe ternaire du cube.

L'angle α du rhomboèdre obtenu est voisin de $\pi/2$ ($\alpha = \pi/2 - \varepsilon$).



En comparant les expressions des d_{hkl} pour le système cubique et pour le système trigonal (voir le 3), montrer comment la transition de phase lève la dégénérescence en h , k et l des raies de diffraction d'un diagramme de Debye-Scherrer. Dans l'expression des d_{hkl} de la phase trigonale, on fera les approximations justifiées par la petitesse de ε . On précisera l'évolution des raies cubiques (111), (200) et (110) au cours de la transition cubique $\Leftrightarrow$ trigonal.

6) Application : On considère le composé PbLi qui est cubique (structure CsCl) au-dessus de 214 °C et trigonal aux températures inférieures.

On réalise à température ambiante, un diagramme de poudre avec une chambre de 360 mm de circonférence et une anticathode de cuivre $\lambda_{K\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$. Le diamètre du premier anneau de diffraction (raie 100) vaut 50,22 mm. Compléter le tableau en utilisant dans les calculs l'expression simplifiée des d_{hkl} ($\alpha \approx \pi/2$).

$a = ?$		$\alpha = ?$
$d_{hkl} (\text{\AA})$	I_{hkl}	$h \ k \ l$
?	100	1 0 0
2,515	70	1 1 0
2,493	70	$\bar{1}$ 1 0
?	10	1 1 1
2,040	?	1 1 $\bar{1}$
1,770	40	2 0 0
1,590	50	2 1 0
1,580	?	$\bar{2}$ 1 0
?	?	2 $\bar{1}$ 0

Détermination du groupe d'espace de NiO

On cherche à déterminer à quel type structural (NaCl ou ZnS) appartient le composé NiO. On donne les angles de diffraction et les intensités des raies pour le spectre de poudre de NiO réalisé avec une anticathode de cuivre (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$). Déterminer la suite des d_{hkl} et indexer le spectre.

2θ	Intensités	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$h \ k \ l$
37,283	57		
43,279	100		
62,729	45		
75,265	14		
79,310	10		
94,887	4,5		
106,592	6,3		
110,636	14,9		
128,423	13,2		

On calculera l'intensité des réflexions que l'on comparera aux intensités expérimentales. L'étude sera limitée aux réflexions (111), (200), (220), (311) et (222). On utilisera l'expression suivante du facteur de diffusion atomique de l'atome k (λ en Å) :

$$f_k(\theta\lambda) = A_k \cdot \exp(-a_k \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) + B_k \cdot \exp(-b_k \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) + C_k$$

$$a = ? \quad \alpha = ?$$

	A_k	a_k	B_k	b_k	C_k
Ni^{2+}	12,76	2,63	8,638	19,88	5,65
O^{2-}	4,758	7,831	3,637	30,05	1,594

On rappelle que l'intensité diffractée est donnée par : $I_{hkl} = m \cdot L \cdot P \cdot F_{hkl}^2$ avec :

m , la multiplicité de la réflexion,

$L = 1 / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta$, le facteur de Lorentz,

$P = (1 + \cos^2 2\theta)$, le facteur de polarisation des rayons X,

F_{hkl} le facteur de la structure pour la réflexion (hkl) donné par :

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \cdot \exp(-2j\pi \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_k)$$

Les positions atomiques sont données dans le tableau :

	type NaCl			type ZnS		
O^{2-}	0	0	0	0	0	0
	$1/2$	$1/2$	0	$1/2$	$1/2$	0
	0	$1/2$	$1/2$	0	$1/2$	$1/2$
	$1/2$	0	$1/2$	$1/2$	0	$1/2$
Ni^{2+}	$1/2$	0	0	$1/4$	$1/4$	$1/4$
	0	$1/2$	0	$3/4$	$3/4$	$1/4$
	0	0	$1/2$	$3/4$	$1/4$	$3/4$
	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/4$	$3/4$	$3/4$

En ramenant à 100 (multiplier I_{hkl} par un coefficient k de proportionnalité) la réflexion la plus intense du spectre remplir le tableau pour les deux types de structures proposées.

							NaCl			ZnS		
h k l	Int	θ	LP	m	$f_{O^{2-}}$	$f_{Ni^{2+}}$	F_{hkl}	I_{hkl}	kl_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	kl_{hkl}
1 1 1												
2 0 0												
2 2 0												
3 1 1												
2 2 2												

Donner les conclusions de l'étude.

Oxydes de fer

On considère trois composés cristallisés A, B et C qui sont des oxydes de fer.

Le composé A est cubique, son réseau est de type F, le paramètre de maille a vaut $4,31 \text{ \AA}$ et la masse volumique est égale à $5,97 \text{ g/cm}^3$.

Le composé B est cubique, son réseau est de type F, le paramètre de maille a vaut $8,37 \text{ \AA}$ et la masse volumique est égale à $5,20 \text{ g/cm}^3$.

Le composé C est trigonal, la maille triple hexagonale a pour paramètres de maille $a = 5,03 \text{ \AA}$ et $c = 13,74 \text{ \AA}$. Sa masse volumique est égale à $5,26 \text{ g/cm}^3$.

Masse atomique du fer : $55,85$; masse atomique de l'oxygène : 16 .

- Calculer le volume de la maille élémentaire de chaque composé.
- En déduire la formule chimique de chaque composé ainsi que le nombre de motifs par maille.
- Donner les indices des trois premières raies de diffraction que l'on doit normalement observer sur un diagramme de poudre du composé A. Calculer les angles de diffraction si on utilise une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).
- On réalise un cliché de cristal tournant avec le composé A. On utilise une chambre de 360 mm de circonférence et une anticathode de fer ($\lambda_{K\alpha} = 1,98 \text{ \AA}$). La rangée de rotation est $[001]$. Donner les coordonnées x et y de la tache (111) si l'origine des coordonnées sur le film est l'impact du faisceau incident.
- On constate que les taches de diffraction dont tous les indices sont pairs sont plus intenses que les autres taches du cliché. Proposer, pour le composé, une structure qui rende compte de ce phénomène.

Structure de KIO_2F_2

L'aspect des cristaux et les mesures au goniomètre à deux cercles donnent pour le di-fluoriodate de potassium la possibilité d'une maille dont les axes sont orthogonaux. Avec une chambre de cristal tournant de 180 mm de circonférence et une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$) on effectue :

- une rotation autour de $[100]$. On trouve que la distance entre les strates 2 et -2 vaut : $27,05 \pm 0,09 \text{ mm}$.
- une rotation autour de $[001]$. On trouve que la distance entre les strates 2 et -2 vaut : $26,90 \pm 0,09 \text{ mm}$.

Le paramètre b mesure $5,97 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Déterminer a et c et indiquer les systèmes cristallins possibles.

L'examen au microscope polarisant indique que le cristal est biaxe. À quel système appartient le cristal ?

Sa masse volumique est $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$. En déduire le nombre de motifs par maille. On donne $K = 39$, $I = 127$, $O = 16$, $F = 19$.

Après indexation, l'étude des extinctions systématiques montre que les groupes possibles sont Pbcm et Pca2₁.

– Donner pour le groupe Pbcm le nombre de positions générales équivalentes. Que peut-on conclure si le composé appartient à ce groupe ?

Représenter le groupe sur un plan (001). Prendre l'origine dans le plan du miroir b sur un centre de symétrie (le miroir m est à la cote ¼). Indiquer les coordonnées des positions générales équivalentes.

– Faire une projection sur (001) du groupe Pca2₁. Indiquer les coordonnées des positions générales équivalentes. Donner les conditions qui limitent les réflexions possibles pour les taches hkl, 0kl, hk0, h00, 0k0, 00l, h0l. On prendra l'origine sur un axe 2₁ dans le plan du miroir a.

Une étude piézoélectrique donne un résultat douteux mais le cristal est pyroélectrique. Indiquer le groupe d'espace et le groupe ponctuel du composé.

Pseudo symétrie

Un cristal monoclinique holoèdre (classe 2/m) a pour paramètres de maille :

$$a = 10,07 \text{ \AA} \quad b = 14,28 \text{ \AA} \quad c = 8,64 \text{ \AA} \quad \beta = 125^\circ 40'$$

– On effectue deux clichés de cristal tournant avec une chambre de 240 mm de circonférence dont la hauteur utile est 80 mm. Le faisceau incident pénètre dans la chambre normalement à son axe et à mi-hauteur ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).

Combien de strates obtient-on si le cristal tourne autour de la rangée [001] puis autour de la rangée [010] ?

– Calculer l'angle entre les plans ($\bar{2}01$) et (001).

– Un réseau dont la maille est limitée par les plans ($\bar{2}01$), (010) et (001) présente une symétrie différente de la symétrie monoclinique. Quel est ce réseau et comment mettre en évidence la symétrie réelle ?

– Après indexation on trouve les seules extinctions systématiques pour les taches 0k0 avec $k = 2n + 1$. Expliquer et donner le groupe d'espace du composé.

– Donner les positions générales équivalentes et quelques positions particulières.

Changement de phase de AuCu

On réalise un diagramme de poudre sur un échantillon de AuCu trempé à haute température (phase A). La distribution des atomes dans cette phase cubique est complètement aléatoire. Les d_{hkl} mesurés (en Å) sont :

$$2,293 \quad 1,982 \quad 1,405 \quad 1,195 \quad 1,146 \quad 0,992 \quad 0,912$$

– Calculer le paramètre de la maille, le mode de réseau et la masse volumique théorique (Cu = 64, Au = 197).

Après un recuit convenable la structure de l'alliage est complètement ordonnée (phase B) : les plans (001) sont alternativement entièrement cuivre ou entièrement or. Dans le repère cubique initial, les coordonnées réduites sont alors :

$$\text{Cu} : 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad \text{Au} : \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \dots$$

– Montrer que ce réseau est tétragonal et construire une maille simple. Afin de pouvoir comparer les spectres de diffraction des deux phases on représente la phase A dans ce nouveau repère. Montrer que la phase A est quadratique I avec $c/a = \sqrt{2}$. Donner l'indexation des raies de la phase A dans ce repère.

Un diagramme de poudre est réalisé avec un échantillon de la phase B. Ce diagramme comporte beaucoup plus de raies que le diagramme de la phase A. L'accroissement du nombre de raies résulte de deux phénomènes : la quadratisation et l'apparition de raies de surstructure.

Quadratisation. En utilisant l'expression des distances interréticulaires, montrer que le passage d'une maille cubique P à une maille tétragonale P se traduit par un triplement ou un doublement de certaines raies (poser $c/a = \sqrt{2} - \varepsilon$). Comment évoluent les 8 premières raies dans un réseau cubique P ?

Surstructure. En utilisant le facteur de structure (calculé dans une maille contenant 4 atomes) montrer que le diagramme de la phase B comporte les mêmes raies que la phase A avec en supplément des raies de faible intensité.

Regrouper ces résultats et donner l'aspect du spectre de poudre de la phase B.

Bromate de césium (CsBrO_3)

Ce composé cristallise dans le système trigonal. Une étude au goniomètre à deux cercles a donné les résultats suivants :

faces	a	b	c	d	f
ρ	0°	$54^\circ 27'$	$54^\circ 27'$	$54^\circ 28'$	90°
φ	–	$105^\circ 20'$	$225^\circ 18'$	$345^\circ 21'$	$135^\circ 19'$

Seules figurent dans le tableau les faces utilisées dans la suite du problème. Il existe en particulier d'autres faces en zone avec la face f . On fait l'hypothèse que la face a est une face (111) et que b est la face (100).

Déterminer la valeur du rapport c/a de la maille hexagonale correspondante.

Avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et une chambre de 360 mm de circonférence, on fait un cliché de cristal tournant avec l'axe de rotation normal à la face a . La distance entre la strate équatoriale et la strate 3 est 38,9 mm. Quand la rotation est faite autour d'une rangée normale à la face f , la distance entre la strate équatoriale et la strate 3 est 53,5 mm. En déduire la valeur du rapport c/a .

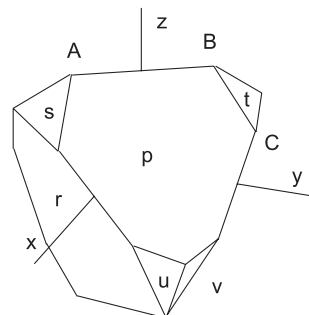
Tétraèdre et octaèdre

Un cristal présente comme formes associées un tétraèdre et un octaèdre.

On a mesuré 5 faces au goniomètre :

faces	p	r	t	u	v
ρ	$54^\circ 20'$	$125^\circ 40'$	$63^\circ 05'$	$116^\circ 55'$	$116^\circ 55'$
φ	45°	315°	90°	0°	90°

Construire le stéréogramme et en déduire la classe du cristal.



La morphologie du cristal conduit à prendre comme directions des axes de la maille les directions Ox, Oy et Oz de la figure et à donner à la face p les indices (111).

En déduire les rapports a/b et c/a et les indices de la face t .

L'étude radiocristallographique confirme le choix de la direction des axes et montre que les taches telles que $h + k + \ell = 2n + 1$ sont absentes. Avec des clichés de cristal tournant on a déterminé les paramètres des rangées de rotation quand :

- le cristal tourne autour de l'arête AB.
- le cristal tourne autour de l'arête BC entre p et t .

On trouve respectivement $n_1 = 5,27 \text{ \AA}$ et $n_2 = 6,33 \text{ \AA}$.

Montrer que ces résultats sont incompatibles avec la notation (111) pour la face p .

Donner la notation correcte de cette face et déterminer la valeur des paramètres de la maille.

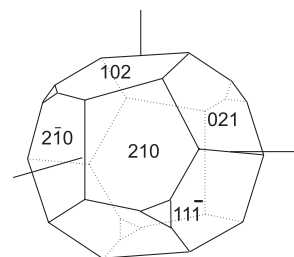
Chlorate de sodium (NaClO_3)

Un cristal de chlorate de sodium (système cubique) présente l'association des formes suivantes : dodécaèdre pentagonal $\{021\}$ et tétraèdre $\{11\bar{1}\}$. Quelle classe est caractérisée par la présence simultanée de ces deux formes ?

On effectue un cliché de cristal tournant autour de la rangée commune à (210) et à $(2\bar{1}0)$. Le paramètre est $6,56 \text{ \AA}$.

– En partant d'un faisceau rasant sur (210) de combien faut-il faire tourner le cristal pour obtenir la réflexion sur cette famille de plans ? ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

– Quel est le paramètre de la rangée commune à $(11\bar{1})$ et (210) ?



Hexagonal compact

On a réalisé un spectre de poudre avec du magnésium qui cristallise avec la structure hexagonal compact.

- Établir la relation donnant les valeurs des d_{hkl} dans un réseau hexagonal.
- Compléter le tableau suivant et déterminer les valeurs des paramètres a et c .

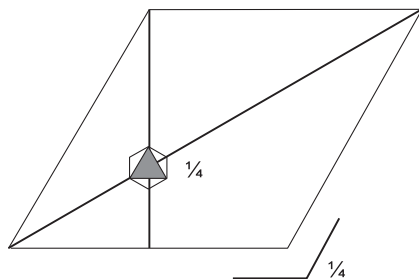
d_{hkl} (Å)	2,778	2,605	2,452	?	1,6047	?
$h\ k\ l$	?	002	101	102	110	200

- Calculer la valeur du rapport c/a pour la structure hexagonal compact dans le modèle des sphères rigides. Comparer à la valeur du magnésium.

Les coordonnées réduites des atomes dans la maille sont :

$$2/3, 1/3, 1/4 \quad 1/3, 2/3, 3/4 ;$$

- Dénombrer les lacunes tétraédriques et octaédriques contenues dans une maille. Quel est la rayon maximum des atomes que l'on peut placer dans les deux types de lacunes sans modifier la compacité de l'assemblage ?
- Quel est l'indice n de l'axe hélicoïdal 6_n placé à l'origine ?
- Compléter la projection du groupe d'espace et donner son nom.
- Déterminer les conditions générales d'extinction du groupe.



Phosphate de Bore (BPO_4)

Ce composé cristallise dans le groupe $\bar{1}4$. La distance entre les strates 0 et 3 d'un spectre de cristal tournant réalisé lors d'une rotation autour de $[001]$, avec une chambre de 360 mm de circonférence et une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ Å}$) est 55,5 mm.

La liste des d_{hkl} (en Å) obtenue à partir d'un spectre de poudre est :

$$3,6351 \quad 3,3207 \quad 3,0699 \quad 2,254 \quad 1,9719$$

– Déterminer c , a et c/a .

Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$B : 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \quad P : 0, 0, 0 \quad O : 0,14, 0,26, 0,13$$

– Faire une projection cotée sur (001).

On envisage la maille dont les axes x' et y' sont à 45° des axes initiaux.

– Écrire les matrices de changements d'axes et de coordonnées.

– En déduire les nouvelles coordonnées des atomes de bore et de potassium dans la nouvelle maille. Calculer c'/a' .

– Montrer qu'une légère variation de ce rapport, permet d'identifier l'assemblage des bore et potassium à une structure binaire classique.

Détermination d'un groupe d'espace

On étudie un composé orthorhombique. Sa masse volumique est $6,05 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire est 375 g .

Un cliché de cristal tournant a été réalisé par rotation du cristal autour de la rangée [100], avec une chambre de 180 mm de circonférence et une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Déterminer la valeur du paramètre de la rangée de rotation sachant que la distance entre les strates 7 et -7 est égale à 81 mm .

Les figures jointes donnent la position des taches de la zone centrale de clichés de Buerger réalisés avec une anticathode de molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,7093 \text{ \AA}$).

Pour les 4 clichés, la géométrie du montage est telle que l'on a :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = \sigma^2 = R_0 \cdot \lambda \quad \text{avec} \quad R_0 = 60 \text{ mm.}$$

La direction du faisceau incident est indiquée pour chaque cliché. Les notations strate 0 et strate 1 correspondent respectivement au plan réciproque contenant l'origine et au plan parallèle immédiatement supérieur.

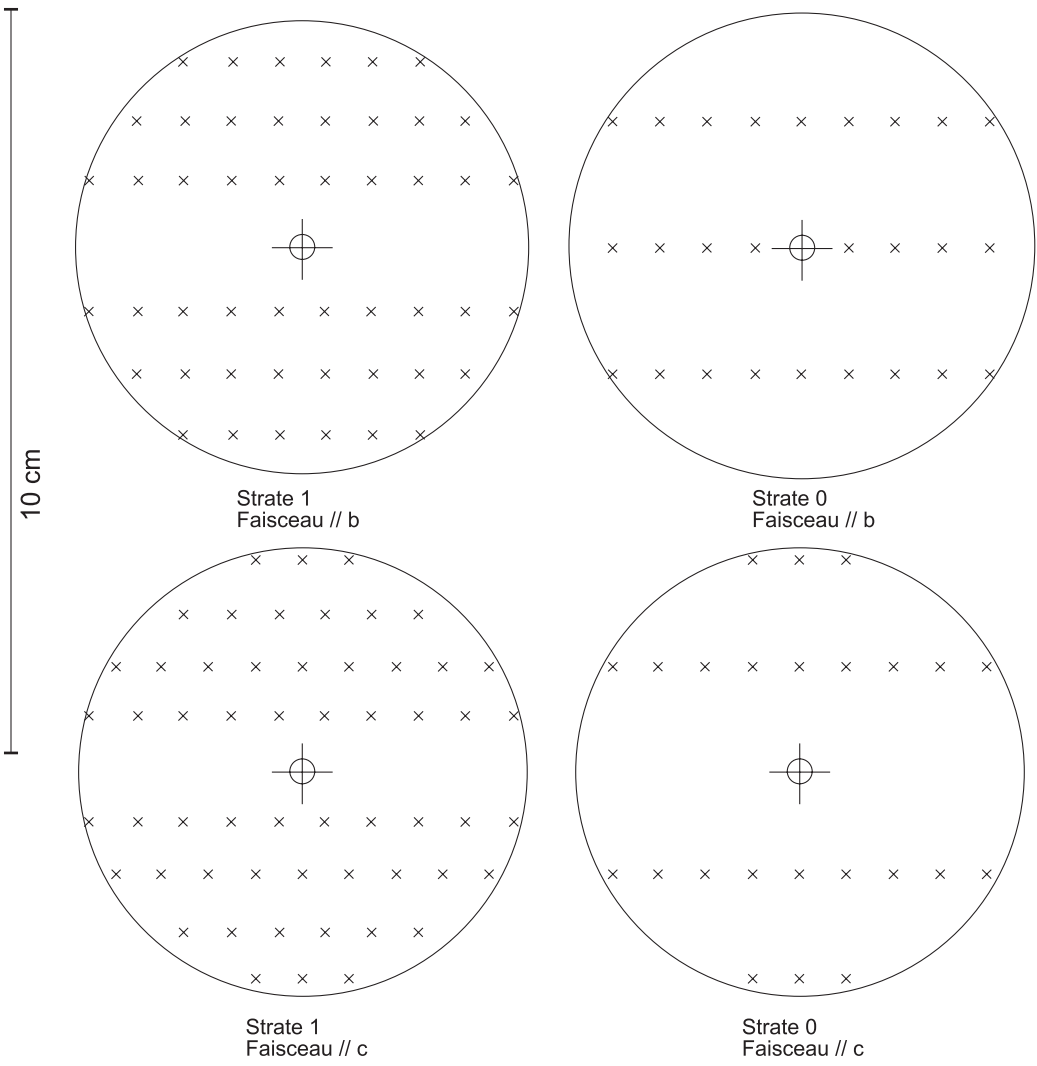
– Déterminer les paramètres de la maille du composé.

– Calculer le nombre de motifs contenus dans la maille.

– Établir la projection sur (001) du groupe d'espace $Cmca$. Les générateurs retenus sont un miroir m (100) en $x = 0$, un miroir c (010) en $y = \frac{1}{4}$, un centre d'inversion en $(0, 0, 0)$.

– Indiquer les positions équivalentes à la position générale x, y, z et les conditions d'extinctions systématiques de ce groupe.

– Montrer à partir des clichés de Buerger que le composé étudié peut appartenir au groupe $Cmca$.



Pour effectuer les calculs, on tiendra compte du facteur d'échelle introduit par la reproduction des clichés.

SOLUTIONS DES EXERCICES

Réseaux et indices de Miller

1. Barytine

faces (110) et (010) $\Rightarrow a/b = 0,876$;

faces (111) et (110) $\Rightarrow c/a = 1,504$; $b/c = 0,758$

$p = (104)$ $o = (102)$ $m = (101)$ $q = (011)$.

2. Dodécaèdre

$a = (101)$ $b = (110)$ $c = (011)$ $e = (10\bar{1})$ $d = (1\bar{1}0)$

Une arête est une rangée : $\{a, b\} = \pi/3$ $\{b, d\} = \pi/2$. $\alpha = 109^\circ 28'$.

3. Chlorure de plomb

$a/b = 0,5942$ $c/a = 2,002$ $b/c = 0,8406$.

$e = (112)$ $f = (021)$ $g = (012)$.

4. Rangées normales à des plans réticulaires

$[uvw] \perp (hkl) \Rightarrow [uvw] \parallel [hkl]^*$ soit : $h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^* = \lambda(u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})$ (1)

Les produits scalaires de (1) par $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ donnent :

$$h = \lambda(ua^2 + v\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} + w\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})$$

$$k = \lambda(u\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + vb^2 + w\mathbf{c} \cdot \mathbf{b})$$

$$\ell = \lambda(u\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} + v\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + wc^2)$$

Il faut trouver h, k, ℓ entiers pour obtenir u, v, w entiers.

Cubique : $h = Ku$ $k = Kv$ $\ell = Kw$

On peut prendre $K = 1 \Rightarrow h = u, k = v, \ell = w \forall u, v, w$

Pour tous les h, k, ℓ on a $(hkl) \perp [hk\ell]$.

Tétraгона : $h = Ku$ $k = Kv$ $\ell = Jw$

$J \neq K$ car $a \neq c$. Si on prend $K = 1 \Rightarrow J \neq 1$: il n'y a pas de solution générale avec h, k et ℓ entiers quelconques.

Les solutions sont $(hk0) \perp [hk0]$ et $(00\ell) \perp [00\ell]$.

Monoclinique : $h = Ku + Jw$ $k = Mv$ $\ell = Ju + Nw$

Une seule solution existe : l'axe binaire $(010) \perp [010]$.

Les axes de symétrie sont normaux à des plans réticulaires.

5. Réseau réciproque monoclinique

En écrivant que $\mathbf{A}^*$ et $\mathbf{C}^*$ sont des combinaisons linéaires de $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ on tire :

(les vecteurs $\mathbf{a}$, $\mathbf{c}$, $\mathbf{A}^*$ et $\mathbf{C}^*$ sont coplanaires)

$$\mathbf{A}^* = \frac{1}{a \sin^2 \beta} \left(\frac{\mathbf{a}}{a} - \frac{\mathbf{c}}{c} \cos \beta \right) ; \quad \mathbf{B}^* = \frac{\mathbf{b}}{b} ; \quad \mathbf{C}^* = \frac{1}{c \sin^2 \beta} \left(\frac{\mathbf{c}}{c} - \frac{\mathbf{a}}{a} \cos \beta \right).$$

6. Réseau monoclinique

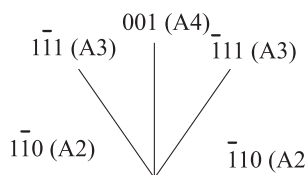
Le réseau est du type C car la rangée $[110]$ contient un nœud en $a/2, b/2, 0$.

7. Réseau cubique

La rangée $[uvw]$ est normale au plan (hkl) si :

$$hu + kv + lw = 0.$$

La figure représente les rangées contenues dans le plan (110) et qui sont des axes de symétrie.



8. Cristal hexagonal

$$[101] \Rightarrow \mathbf{a} + \mathbf{c} \quad c/a = 1,3937.$$

9. Rangées coplanaires

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 2 & 0 \\ \bar{1} & 4 & 2 \end{vmatrix} = 0. \text{ Le déterminant des indices est nul donc les 3 rangées sont coplanaires}$$

[et contenues dans le plan $(2\bar{1}3)$]. Ce résultat est général et ne dépend pas du système cristallin.

10. Équidistances

En utilisant les relations métriques du chapitre 6, on tire :

$$\text{Tétraplonaire} : d_{321} = 1,0909 \text{ \AA} \quad d_{123} = 1,3333 \text{ \AA}.$$

$$\text{Hexagonal} : d_{321} = 0,7878 \text{ \AA} \quad d_{123} = 1,0954 \text{ \AA}.$$

11. Changement de repère

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{K} = \begin{pmatrix} 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Det} = 1/4 \quad \text{Det} = 3 \quad \text{Det} = 3/4$$

Multiplicités obtenues par calcul du volume ou décompte direct des nœuds :

$$\text{maille C} = 4, \quad \text{maille R} = 1, \quad \text{maille H} = 3.$$

Les indices de Miller sont covariants avec les vecteurs de base :

$$(111)_C \Rightarrow (111)_R \quad (345)_C \Rightarrow (987)_R \quad (111)_C \Rightarrow (003)_H \quad (345)_C \Rightarrow (1\bar{2}24)_H.$$

Les indices des rangées sont contrevariants avec les vecteurs de base :

$$[001]_H \Rightarrow [111]_C \quad [135]_H \Rightarrow [13\ 9\ 8]_C$$

12. Calcite

$$v = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \quad v' = (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = 16 \cdot v \quad a' = a\sqrt{11 - 10 \cos \alpha} = 12,83 \text{ \AA}.$$

$$\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' = a^2(6 \cdot \cos \alpha - 5) = a^2(11 - 10 \cdot \cos \alpha) \cdot \cos \alpha' : \alpha' = 101^\circ 58'.$$

face de clivage (100) $\Rightarrow$ (112).

13. Volume d'une maille quelconque

Soient α_1 , β_1 et γ_1 les angles dièdres entre les plans contenant les vecteurs de base.

L'aire du parallélogramme construit sur les vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ est : $a \cdot b \cdot \sin \gamma$

De C (OC = c) on abaisse la perpendiculaire BC sur xOy et de B on trace la normale BA à Ox.

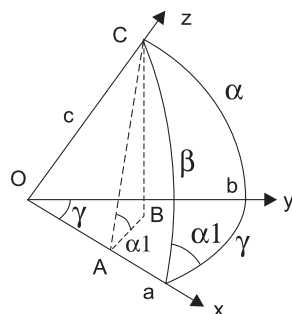
$$AC = c \cdot \sin \beta \quad BC = AC \cdot \sin \alpha_1 = c \cdot \sin \beta \cdot \sin \alpha_1.$$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha_1 \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma.$$

Dans le triangle sphérique on a : $\cos \alpha = \cos \beta \cdot \cos \gamma + \sin \beta \cdot \sin \gamma \cos \alpha_1$.

On en déduit : $\cos \alpha_1 = \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}$ puis la valeur de $\sin \alpha_1$ et enfin la

$$\text{valeur de } V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}.$$



14. Gyroèdre

Indices des faces :

$$a = (321), b = (213), c = (132), d = (3\bar{1}2), e = (31\bar{2}), f = (23\bar{1})$$

Indices des arêtes :

$$BC = [\bar{5}71], AB = [\bar{5}39], AE = [\bar{5}93], ED = [\bar{1}11] \equiv A3, CD = [\bar{1}\bar{5}7]$$

Angles entre les arêtes :

$$\{ABC\} = 126^\circ; \{BAE\} = 77^\circ; \{AED\} = 126^\circ; \{EDC\} = 94^\circ; \{DCB\} = 116^\circ$$

La rangée OC est un axe ternaire donc : $BC = CD$.

La rangée OA est un axe tétragonal donc : $AB = AE$.

15. Icosaèdre

Les points O, A, B, C, K sont dans le plan de la figure. OB est un axe d'ordre 5. OK est normal à la face dont la projection est BC : c'est un axe ternaire.

Soit α l'angle entre Oy(A2) et OB(A5) et P l'intersection entre les droites orthogonales OB et AC. Les 5 triangles ayant B comme sommet commun se projettent, sur un plan normal à OB, selon un pentagone dont le centre est P. On a :

$$\cos \alpha = \frac{AP}{AB} = \frac{R}{a} = \frac{2}{\sqrt{10 - 2\sqrt{5}}}.$$

On en déduit $\alpha = 31,717^\circ$. De $\sin \alpha = AB/2OB$, on tire :

$$OB = a/2 \sin \alpha.$$

On pose $\psi = \{OB, OK\}$. K est le barycentre du triangle dont la projection est BC donc :

$$\sin \psi = \frac{KB}{OB} = \frac{a\sqrt{3}}{3.OB} \quad \text{et} \quad \psi = 37,38^\circ. \quad \{OC, OK\} = 20,90^\circ.$$

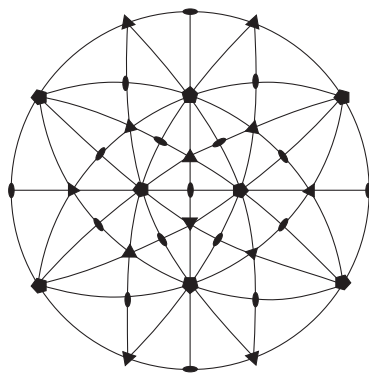
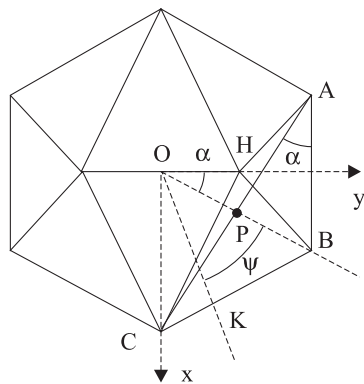
On peut aussi utiliser la trigonométrie sphérique :

Soit un triangle sphérique dont les sommets sont les projections stéréographiques de trois axes 5. Les angles du triangle ($\hat{A}$) valent $360^\circ/5 = 72^\circ$. Les côtés du triangle (a) correspondent à l'angle entre 2 axes 5. Or dans un triangle, on a :

$$\cos \hat{A} = -\cos \hat{B} \cdot \cos \hat{C} + \sin \hat{A} \cdot \sin \hat{B} \cdot \cos a$$

On en déduit $a = 63,4349^\circ$ qui est le double de l'angle entre un axe 2 et un axe 5.

Les calculs qui précèdent permettent de positionner les axes de symétrie contenus dans le plan xOy. 4 des axes 3 du groupe occupent la même position que dans le groupe cubique m3m. On obtient la projection ci-contre. Les pôles des faces de l'icosaèdre sont confondus avec les axes 3 (les pôles des faces d'un dodécaèdre pentagonal sont confondus avec les axes 5). On peut indexer les faces avec la notation (hkl) mais h, k et l sont alors irrationnels.



Ainsi le dodécaèdre pentagonal peut se noter (01τ) avec $\tau = \frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1)$.

Projection stéréographique

1. Acide iodique

Les seuls éléments de symétrie sont des binaires :
la classe est 222 (D_2)

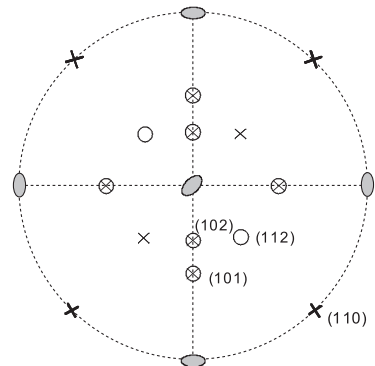
(réseau orthorhombique)

Les rapports des paramètres sont :

$$b/a = 1,0606$$

$$c/a = 1,3976$$

$$c/b = 1,3176.$$



2. Bromate de baryum

Classe 2/m (monoclinique)

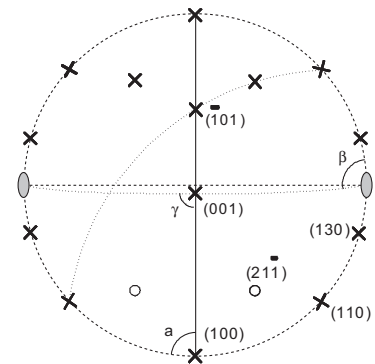
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 93^\circ 30'$$

$$c/a = 1,072$$

Le tracé des cercles de zone facilite l'indexation.
Les faces pour lesquelles ρ vaut 90° admettent [001] comme axe de zone (leur indice ℓ est nul).

b est dans le plan de projection, **c** est perpendiculaire à ce plan.



3. Topaze

$$(001) : \varphi = \dots \quad \rho = 0^\circ$$

$$(101) : \varphi = 0^\circ \quad \rho = 61,03^\circ$$

$$(111) : \varphi = 27,85^\circ \quad \rho = 63,92^\circ$$

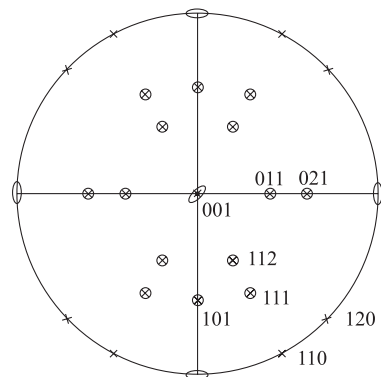
$$(110) : \varphi = 27,85^\circ \quad \rho = 90^\circ$$

$$(120) : \varphi = 46,58^\circ \quad \rho = 90^\circ$$

$$(011) : \varphi = 90^\circ \quad \rho = 43,67^\circ$$

$$(021) : \varphi = 90^\circ \quad \rho = 62,35^\circ$$

$$(112) : \varphi = 27,85^\circ \quad \rho = 45,61^\circ$$



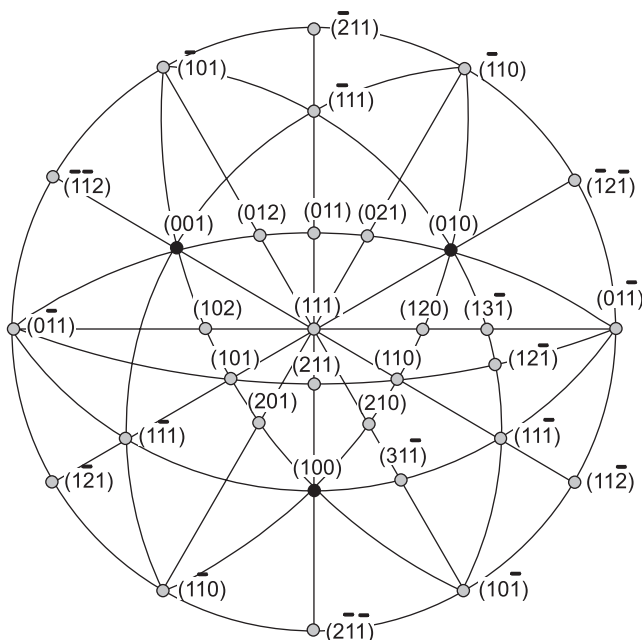
4. Trigonal

Soit [uvw] l'axe de zone. On peut donc écrire :

$$pu + qv + rw = 0$$

$$xu + yv + zw = 0$$

En sommant, on tire : $(p + x)u + (q + y)v + (r + z)w = 0$



Réseau réciproque

Hypothèse a : $c/a = 1,778$ $r = (113)$ $s = (021)$ $t = (011)$.

Hypothèse b : $c/a = 2,515$ $r = (013)$ $s = (\bar{1}11)$ $t = (\bar{1}12)$.

Pour l'hypothèse retenue, on a : $c = 9,4916 \text{ \AA}$.

La rangée commune à q et t est $[1\bar{1}1]$. Le paramètre de cette rangée est $10,9 \text{ \AA}$.

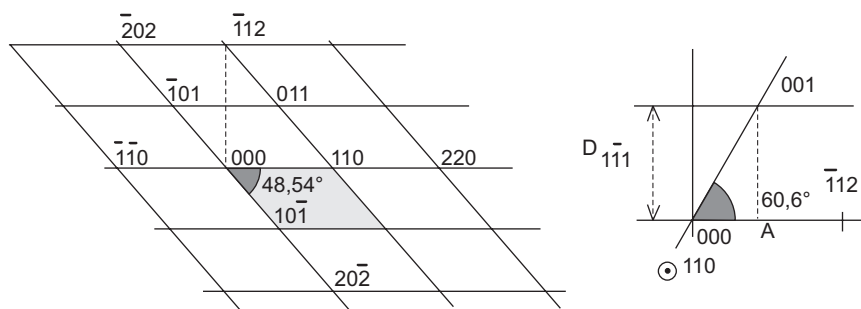
Une rangée directe (vecteur $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$) est normale à une rangée réciproque (vecteur $h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* + l\mathbf{C}^*$) si : $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$.

Le plan réciproque normal à $[1\bar{1}1]$ et passant par l'origine, est tel que ses rangées $[hkl]^*$ ont des indices qui satisfont à la relation : $h - k + l = 0$.

Pour le plan supérieur on a : $h - k + l = 1$. Pour générer le plan, il faut trouver deux rangées non colinéaires qui définissent une maille plane simple.

On peut prendre $[110]$ et $[10\bar{1}]$ avec $N[110] = 1,875 \text{ cm}$ et $N[10\bar{1}] = 1,424 \text{ cm}$.

L'angle entre ces deux rangées vaut $48^\circ 54'$. Il faut remarquer que les rangées $[110]$ et $[\bar{1}12]$ sont orthogonales mais ne définissent pas une maille simple. Un autre choix possible est $[110]$ et $[011]$. Le plan supérieur est identique au plan contenant l'origine (ajouter 1 au troisième indice), mais son origine (le nœud 001) ne se projette pas sur le nœud 000. Pour construire la projection du nœud 001 sur le plan origine, on peut remarquer que $[001] \perp [110]$ et que $[001]$ et $[\bar{1}12]$ sont coplanaires et font un angle de $60,6^\circ$.



Cet exercice indique la méthode à utiliser pour l'indexation des diverses strates d'un cliché de cristal tournant. (Rotation du réseau réciproque autour du nœud 000 pour la strate équatoriale, autour de A pour la strate 1 ...)

Symétries et groupes d'espaces

1. Produit de symétries

En utilisant les lois de composition des éléments de symétrie, on trouve les groupes ponctuels suivants :

α	a) $A2 - A2$	b) $m - m$	c) $A2 - m$	d) $+ inversion$
90°	222	mm2	mm2	mmm
60°	32	3m	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$
45°	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm
30°	622	6mm	$\bar{6}2m$	6/mmm

On peut aussi tracer sur une projection stéréographique les éléments de symétrie initiaux, les appliquer pour déduire les images d'un pôle et déterminer toutes les symétries qui en découlent.

2. Produit des C_n par l'inversion

$$\begin{array}{ccccc}
 1 + \bar{1} & 2 + \bar{1} & 3 + \bar{1} & 4 + \bar{1} & 6 + \bar{1} \\
 \bar{1} & 2/m & \bar{3} & 4/m & 6/m
 \end{array}$$

3. Groupes cubiques

La matrice rotation autour de Ox s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad \text{pour} \quad \varphi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les matrices rotation $+\pi/2$ autour de Oy et Oz s'écrivent :

$$\text{Oy} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Oz} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les matrices rotation autour des axes ternaires du cube s'écrivent :

$$\begin{array}{cccc} [111] & [\bar{1}11] & [1\bar{1}1] & [\bar{1}\bar{1}1] \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Le produit d'une rotation de $+\pi/2$ autour de Oy par une rotation de $+\pi/2$ autour de Ox est donc (produit non commutatif) :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Rotation de } \frac{2\pi}{3} \text{ autour de } [111].$$

Le produit d'une rotation de $+\pi/2$ autour de Ox par une rotation de $+\pi/2$ autour de Oy est :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Rotation de } \frac{2\pi}{3} \text{ autour de } [\bar{1}11].$$

En utilisant la relation $\cos \gamma = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi$, donnant le demi-angle de la rotation produit de deux rotations d'axes concourants, on tire :

$$\gamma = \pi/3 \quad (\alpha = \beta = \pi/4, \psi = \pi/2).$$

La présence de 2 axes 4 $\perp$ implique la présence de 4 axes 3 orientés selon les diagonales du cube (et aussi de 3 axes 4 normaux aux faces du cube).

Réciproque : Produit de 2 axes ternaires. Il faut envisager le cas $[\bar{1}11] \cdot [111]$ avec $\psi \approx 70^\circ$ et le cas $[\bar{1}\bar{1}1] \cdot [111]$ avec $\psi = 109^\circ 28'$. Le premier cas correspond à un binaire orienté selon $[010]$ (ou selon $[001]$ pour le produit inverse) et le second à un ternaire orienté selon $[1\bar{1}1]$.

La présence de 4 axes 3 orientés selon les diagonales d'un cube implique seulement la présence de 3 axes binaires normaux aux faces d'un cube.

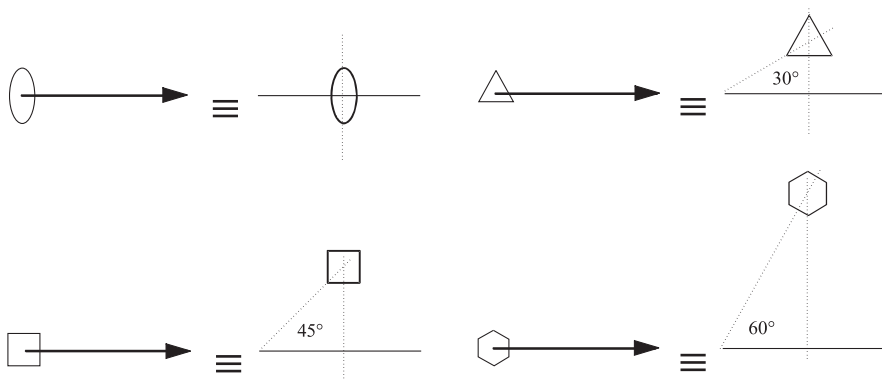
Le produit d'une rotation autour un axe 3 orienté selon $[111]$ suivie d'une rotation autour d'un axe 4 orienté selon $[001]$ est un axe binaire orienté selon $[011]$. Le produit inverse correspond à un axe binaire orienté selon $[101]$.

$$\gamma = \pi/2 \quad (\alpha = \pi/4, \beta = \pi/3, \cos \psi = 1/\sqrt{3})$$

$$[011] \Rightarrow \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad [101] \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

4. Produit d'un C_n par une translation

Le produit d'une rotation pure d'angle θ par une translation normale à l'axe est une rotation pure dont l'axe est situé sur la médiatrice du vecteur $\mathbf{t}$ à la distance $h = t/2 \cdot \tan \theta/2$



5. Produits d'opérateurs de symétrie

Groupes ponctuels.

$$\begin{aligned}
 (C_{2y} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) &= (C_{2z} | \mathbf{0}). && \text{produit de binaires orthogonaux.} \\
 (\sigma_x | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_y | \mathbf{0}) &= (C_{2z} | \mathbf{0}). && \text{produit de miroirs orthogonaux.} \\
 (\sigma_z | \mathbf{0}) \cdot (I | \mathbf{0}) &= (C_{2z} | \mathbf{0}). \\
 (C_{2z} | \mathbf{0}) \cdot (I | \mathbf{0}) &= (\sigma_z | \mathbf{0}). \\
 (C_{4z} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) &= (C_{2_{x\bar{y}}} | \mathbf{0}). && \text{axe 2 } [1\bar{1}0]. \\
 (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (C_{4z} | \mathbf{0}) &= && \text{idem.} \\
 (C_{6z} | \mathbf{0}) \cdot (C_{2x} | \mathbf{0}) &= (C_{2_{30}} | \mathbf{0}). && \text{binaire selon } [21.0]. \\
 (C_{2x} | \mathbf{0}) \cdot (C_{6z} | \mathbf{0}) &= (C_{2_{-30}} | \mathbf{0}). && \text{binaire selon } [1\bar{1}.0]. \\
 (\sigma_{60} | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_x | \mathbf{0}) &= (C_{3z} | \mathbf{0}). \\
 (\sigma_{30} | \mathbf{0}) \cdot (\sigma_x | \mathbf{0}) &= (C_{6z} | \mathbf{0}).
 \end{aligned}$$

Groupes d'espace.

On décompose la translation en $\mathbf{t}_{\parallel}$ et $\mathbf{t}_{\perp}$. Par un choix convenable de la position des axes et des miroirs, on peut faire disparaître la composante normale de la translation. (Pour les axes voir l'exercice 4, pour les miroirs il faut les placer sur la médiatrice de $\mathbf{t}_{\perp}$). Dans les exemples étudiés, $\mathbf{t}_{\parallel}$ est écrit en *italique*.

Maille orthorhombique :

$$\begin{aligned}
 (C2_x \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) &= (C2_x \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{a} + \tfrac{1}{2}\mathbf{b}) && \text{axe } 2_1[100] \text{ en } y = \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_x \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) &= (\sigma_x \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{b} + \tfrac{1}{2}\mathbf{a}) && \text{miroir } b(010) \text{ en } x = \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_y \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) &= (\sigma_y \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{a} + \tfrac{1}{2}\mathbf{b}) && \text{miroir } a(100) \text{ en } y = \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_x \mid \mathbf{0}) \cdot (\sigma_y \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (C2_z \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{c} + \tfrac{1}{2}\mathbf{b}) && \text{axe } 2_1[001] \text{ en } y = \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_x \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{a}) \cdot (\sigma_y \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{b})) &= (C2_z \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{c} + \tfrac{1}{2}\mathbf{a}) && \text{produit (miroir } c \text{ en } y = \tfrac{1}{4}) \\
 &&& \text{par miroir } b \text{ en } x = \tfrac{1}{4}) \\
 &&& = \text{axe } 2_1[001] \text{ en } x = \tfrac{1}{4}.
 \end{aligned}$$

Maille tétragonale :

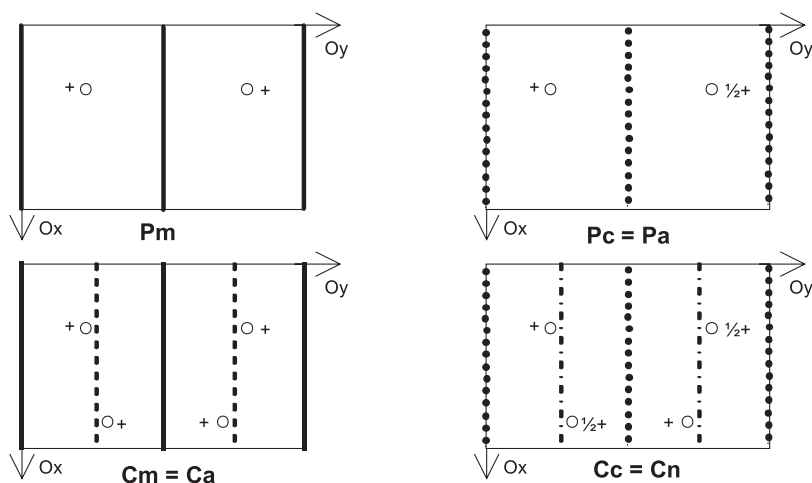
$$\begin{aligned}
 (C4_z \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \mathbf{a}) &= (C4_z \mid \mathbf{a}) && \text{axe } 4 \text{ en } \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, z. \\
 (C2_z \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \mathbf{a}) &= (C2_z \mid \mathbf{a}) && \text{axe } 2 \text{ en } \tfrac{1}{2}, 0, z \\
 (C2_{xy} \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \mathbf{a}) &= (C2_{xy} \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b})) && \text{axe } 2_1 // \text{ à } [110] \text{ en } (\tfrac{1}{2}, 0, z) \\
 &&& \text{ou } (\tfrac{1}{4}, -\tfrac{1}{4}, z). \\
 (C4_z^1 \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (C4_z^1 \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{c} + \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) && \text{axe } 4_2 \text{ en } 0, \tfrac{1}{2}, z. \\
 (C4_z^2 \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (C2_z \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{c} + \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})) && \text{axe } 2_1[001] \text{ en } \tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}, z. \\
 (C2_x \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (C2_x \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{a} + \tfrac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{b})) && \text{axe } 2_1[100] \text{ en } x, \tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}. \\
 (C2_{xy} \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (C2_{xy} \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \tfrac{1}{2}\mathbf{c}) && \text{axe } 2_1[110] \text{ cote } \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_x \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (\sigma_x \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{b}) + \tfrac{1}{2}\mathbf{a}) && \text{miroir } n(010) \text{ en } x = \tfrac{1}{4}. \\
 (\sigma_{xy} \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (\sigma_{xy} \mid \tfrac{1}{2}\mathbf{c} + (\mathbf{a} + \mathbf{b})) && \text{miroir } c(110). \\
 (\sigma_z \mid \mathbf{0}) \cdot (E \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})) &= (\sigma_z \mid \tfrac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \tfrac{1}{2}\mathbf{c}) && \text{miroir } n(001) \text{ cote } \tfrac{1}{4}.
 \end{aligned}$$

On peut utiliser cette méthode pour générer les groupes d'espace. On commence par dresser la liste des opérateurs de symétrie du groupe ponctuel (il y a autant d'opérateurs que de directions équivalentes) puis on les compose avec les translations non entières et entières.

6. Groupes dérivés de la classe m

Par une permutation des axes a et c on transforme Pc en Pa et par un changement d'origine (O' en $0, \frac{1}{4}, 0$) on transforme Cm en Ca et Cc en Cn .

A priori on devrait aussi envisager aussi le groupe Pn mais en effectuant le changement d'axes $\mathbf{a}' = \mathbf{a}/2$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}/2$ on se ramène au groupe Cc .



7. Groupe Pmbm

Une telle notation est impossible : le symbole b en seconde position correspondrait à un miroir de glissement perpendiculaire à Oy avec une translation $b/2$ parallèle à Oy !

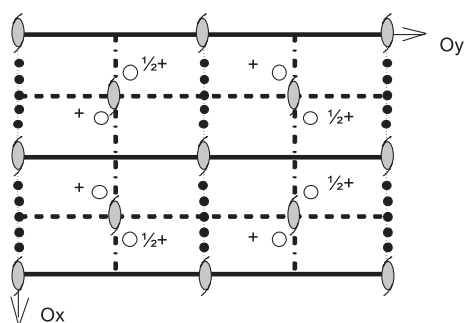
8. Identité de représentation

Le fait que deux opérations différentes (axe hélicoïdal 2_1 et miroir b), donnent semble-t-il le même résultat, provient du fait que l'objet transformé est plan et que les cotes des objets ne sont pas indiquées. Pour obtenir des représentations cohérentes, il convient d'utiliser des objets en relief et de préciser les cotes pour avoir une représentation fidèle de l'opération de symétrie.

9. Groupe Cmc₂

Le groupe dérive de la classe $mm2$ avec 8 positions générales équivalentes.

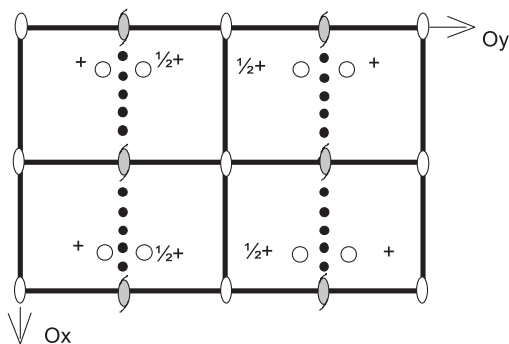
x, y, z	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$
$x, -y, \frac{1}{2} + z$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
$-x, y, z$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$
$-x, -y, \frac{1}{2} + z$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$



10. Groupe Amm₂

Le groupe dérive de la classe $mm2$ avec 8 positions générales équivalentes :

x, y, z	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
$-x, -y, z$	$-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
$-x, y, z$	$-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
$x, -y, z$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$



11. Produit d'une translation par une rotation

Si on choisit $Ox \parallel t$, les coordonnées de A'' sont :

$$x'' = x \cdot \cos \theta - y \cdot \sin \theta + t$$

$$y'' = x \cdot \sin \theta + y \cdot \cos \theta$$

Dans un repère centré en I (centre de la rotation équivalente) on aura :

$$\begin{aligned} x_I'' &= x_I \cdot \cos \theta - y_I \cdot \sin \theta \\ y_I'' &= x_I \cdot \sin \theta + y_I \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (1)$$

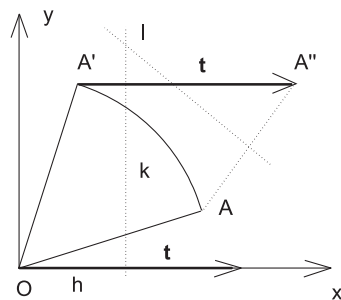
$$IA'' = IO + OA'' \quad IA = IO + OA$$

$$x_I'' = -h + x'' \quad y_I'' = -k + y''$$

$$x_I = -h + x \quad y_I = -k + y$$

La résolution du système (1) donne :

$$h = \frac{t}{2} \quad k = \frac{t}{2 \cdot \tan \frac{\theta}{2}}$$



Ces deux relations déterminent la position du point I centre de la rotation équivalente au produit d'une rotation suivie d'une translation.

Application au groupe I4.

Les translations pertinentes sont $t1 = [100]$, $t2 = [010]$ et $t3 = \frac{1}{2}[111]$ (Réseau I).

$$\mathcal{R}(O, \pi/2) + t1 \Rightarrow \mathcal{R}(A, \pi/2)$$

$$\mathcal{R}(O, \pi/2) + t2 \Rightarrow \mathcal{R}(A, \pi/2)$$

$$\mathcal{R}(O, \pi/2) + t3 \Rightarrow \mathcal{R}(F, \pi/2) + \frac{1}{2}c \equiv (4_2)$$

$$\mathcal{R}(O, \pi) + t1 \Rightarrow \mathcal{R}(E, \pi)$$

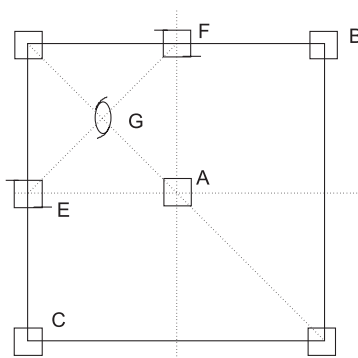
$$\mathcal{R}(O, \pi) + t2 \Rightarrow \mathcal{R}(F, \pi)$$

$$\mathcal{R}(O, \pi) + t3 \Rightarrow \mathcal{R}(G, \pi) + \frac{1}{2}c \equiv (2_1)$$

$$\mathcal{R}(O, 3\pi/2) + t1 \Rightarrow \mathcal{R}(A, 3\pi/2)$$

$$\mathcal{R}(O, 3\pi/2) + t2 \Rightarrow \mathcal{R}(A, 3\pi/2)$$

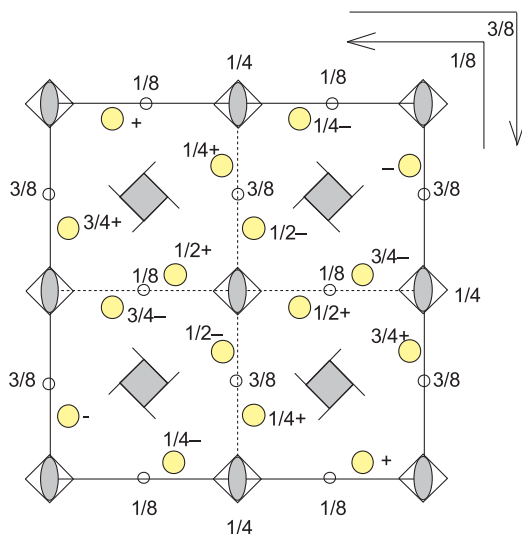
$$\mathcal{R}(O, 3\pi/2) + t3 \Rightarrow \mathcal{R}(E, \pi/2) + \frac{1}{2}c \equiv (4_2)$$



12. Groupe $I4_1/a$

En utilisant la méthode de l'exercice précédent on déduit la projection.

Bien noter pour ce groupe, la transformation des 4_1 en 4_3 et la présence des axes $\bar{4}$ (avec leur centre d'inversion à la cote 0).



13.a. Tétragonal C = Tétragonal P

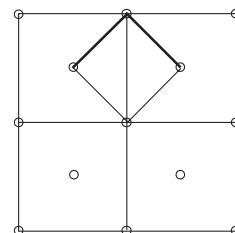
La transformation :

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b}),$$

$$\mathbf{b}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}),$$

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c}.$$

conduit à une maille tétragonale simple.



13.b. Monoclinique F = Monoclinique C

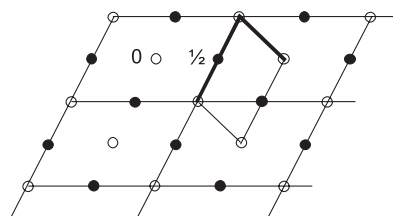
La transformation :

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a},$$

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b},$$

$$\mathbf{c}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}).$$

donne une maille avec une face centrée.



13.c. Hexagonal F = Orthorhombique I

La transformation :

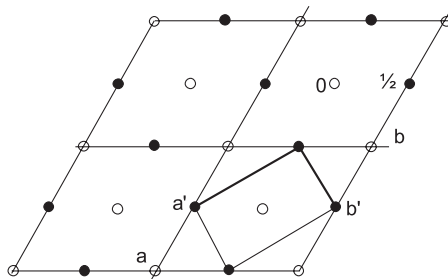
$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b}),$$

$$\mathbf{b}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}),$$

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c},$$

$$O' : 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

donne une maille orthorhombique qui est centrée.



14. Matrice rotation en hexagonal

On pose $\mathbf{OA} = \mathbf{a}$, $\mathbf{OB} = \mathbf{b}$, $\{\mathbf{OA}, \mathbf{OB}\} = 120^\circ$

$\mathbf{OD} = \mathbf{A}$, $\mathbf{OB} = \mathbf{B}$ (repère orthonormé).

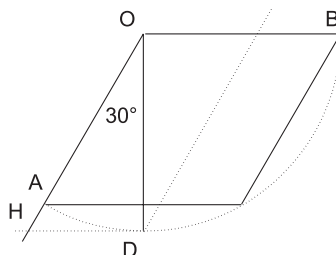
$$\mathbf{OD} = \mathbf{OH} + \mathbf{HD} = \frac{2}{3}\sqrt{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\sqrt{3}\mathbf{b}.$$

Soit un vecteur du plan :

$$\mathbf{r} = x \cdot \mathbf{a} + y \cdot \mathbf{b} = X \cdot \mathbf{A} + Y \cdot \mathbf{B}$$

Après rotation de φ autour d'un axe normal au plan en O, ce vecteur devient :

$$\mathbf{r}' = x' \cdot \mathbf{a} + y' \cdot \mathbf{b} = X' \cdot \mathbf{A} + Y' \cdot \mathbf{B}$$



$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = (\mathbf{H}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\sqrt{3}/3 & \sqrt{3}/3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = (\mathbf{H})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = (\mathbf{H}^{-1})^T \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = (\mathbf{H})^T \cdot \begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_\varphi) \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = (\mathbf{H})^T \cdot (\mathbf{R}_\varphi) \cdot (\mathbf{H}^{-1})^T \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_\varphi^H) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$(\mathbf{R}_\varphi^H) = \begin{pmatrix} \cos \varphi + \frac{1}{3}\sqrt{3} \sin \varphi & -\frac{2}{3}\sqrt{3} \sin \varphi \\ \frac{2}{3}\sqrt{3} \sin \varphi & \cos \varphi - \frac{1}{3}\sqrt{3} \sin \varphi \end{pmatrix}$$

En particulier :

$$\text{Si } \varphi = \frac{\pi}{3} \quad (\mathbf{R}_\varphi^H) = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et si } \varphi = \frac{2\pi}{3} \quad (\mathbf{R}_\varphi^H) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Les coefficients des matrices représentatives des rotations, compatibles avec la notion de réseau, sont *entiers* quand on exprime ces matrices dans le repère des vecteurs de base.

Facteur de structure

1. Diamant

$$0, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$$

$$F_{hhh} = 1 + 3 \cdot \cos(2\pi h) + \cos(3\pi h/2) + 3 \cdot \cos(7\pi h/2). \text{ Donc :}$$

$$F_{hhh} = 0 \quad \text{si} \quad h = 4n + 2.$$

2. Fe₃Al

Phase A : Cubique centré car tous les sites sont équivalents.

Phase B : Cubique simple car les sites 0, 0, 0 et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ sont inéquivalents.

Phase C : Cubique faces centrées.

$$\text{Phase A : } f_A = \frac{3 \cdot f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}}}{4} \text{ pour tous les sites.}$$

$$\text{Phase B : } f_B = \frac{f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}}}{2} \text{ pour les sites } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \text{ (Fe et Al équiprobables).}$$

$2 \sin \theta / \lambda$	hkl_A	hkl_B	hkl_C	F_A	F_B	F_C
$2a/\sqrt{3}$	-	-	111			$j/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$
a	-	100	200		$1/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$	$1/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$
$a/\sqrt{2}$	110	110	220	$1/2(3 \cdot f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}})$	$1/2(3 \cdot f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}})$	$1/2(3 \cdot f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}})$
$2a/\sqrt{11}$	-	-	311			$-j/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$
$a/\sqrt{3}$	-	111	222		$1/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$	$1/2(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})$

Dans les phases ordonnées on trouve des raies supplémentaires de faible intensité, qui sont les raies de *surstructure*.

Diagrammes de poudres

1. Mélange d'espèces cubiques

Pour le cubique faces centrées la suite normale des équidistances est :

$$a/\sqrt{3} \quad a/\sqrt{4} \quad a/\sqrt{8} \quad a/\sqrt{11} \quad a/\sqrt{16} \quad a/\sqrt{19} \quad \dots$$

Si la raie à 3,24 Å est la raie 111 d'une espèce on tire $a_1 = 5,62$ Å.

$$d_{111} = 3,24 \text{ Å} \quad d_{200} = 2,81 \text{ Å} \quad d_{220} = 1,985 \text{ Å} \quad d_{311} = 1,69 \text{ Å} \quad d_{222} = 1,62 \text{ Å}$$

$$d_{400} = 1,40 \text{ Å}$$

Si la raie avec $d = 3,13 \text{ \AA}$ est la raie 111 de l'autre espèce, on tire $a_2 = 5,42 \text{ \AA}$ mais la suite obtenue ne convient pas.

Si cette raie est la raie 200 de l'autre espèce on tire $a_2 = 6,26 \text{ \AA}$.

$$d_{200} = 3,13 \text{ \AA} \quad d_{220} = 2,21 \text{ \AA} \quad d_{222} = 1,81 \text{ \AA} \quad d_{400} = 1,56 \text{ \AA} \quad d_{420} = 1,40 \text{ \AA}$$

(On peut toutefois indexer avec une maille P de paramètre $3,13 \text{ \AA}$.)

Si on suppose que $f_A = f_C$ et que la structure est du type NaCl le réseau paraît être de type P. (voir KCl dans l'exercice 4).

2. Titanate de baryum

$$d_{hkl}^\alpha = \frac{a_\alpha}{(h+k+l)^{1/2}} \quad d_{hkl}^\beta = \frac{a_\beta}{(h+k+l(a/c)^2)^{1/2}}$$

$$a_\alpha \approx a_\beta \quad a/c = 1 - \varepsilon \Rightarrow d_{hkl}^\alpha \approx d_{hkl}^\beta \quad (a/c)^2 \approx 1 - 2 \cdot \varepsilon$$

– Pour une raie hkl de la phase cubique on a :

$$d_{hkl}^\alpha = K(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$$

les équidistances sont identiques pour les raies klh, lkh, hlk, lkh, khl.

– Pour la phase tétragonale on a par contre :

$$d_{hkl}^\beta = K(h^2 + k^2 + l^2 - 2 \cdot \varepsilon \cdot l^2)^{-1/2} \quad (\text{idem pour khl}),$$

$$d_{klh}^\beta = K(h^2 + k^2 + l^2 - 2 \cdot \varepsilon \cdot h^2)^{-1/2} \quad (\text{idem pour lkh}),$$

$$d_{hlk}^\beta = K(h^2 + k^2 + l^2 - 2 \cdot \varepsilon \cdot k^2)^{-1/2} \quad (\text{idem pour hlk}).$$

Si $h \neq k \neq l$, une raie de la phase α donne 3 raies dans la phase β .

Si $h = k \neq l$, une raie de la phase α donne 2 raies dans la phase β .

Si $h = k = l$, une raie de la phase α donne 1 raie dans la phase β .

Il y a levée de la dégénérescence en $h \neq k \neq l$ de certaines raies cubiques par la quadratisation.

3. Cristaux cubiques

Baryum : $a = 5,025 \text{ \AA}$ Réseau I.

CsCl : $a = 4,123 \text{ \AA}$ Réseau P.

Diamant : $a = 3,5667 \text{ \AA}$ Réseau F (Noter l'absence des $h+k+l = 4n+2$).

Cuivre : $a = 3,615 \text{ \AA}$ Réseau F.

Baryum (Ba)			CsCl			Diamant			Cuivre		
D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l
3,55	100	110	4,12	45	100	2,06	100	111	2,088	100	111
2,513	20	200	2,917	100	110	1,261	25	220	1,808	46	200
2,051	40	211	2,380	13	111	1,075 4	16	311	1,278	20	220
1,776	18	220	2,062	17	200	0,891 6	8	400	1,090	17	311
1,590	12	310	1,844	14	210	0,818 2	16	331	1,043 6	5	222
1,451	6	222	1,683	25	211				0,903 8	3	400
1,343	14	321	1,457	6	220				0,829 3	9	331
1,185 2	6	330	1,374	5	300				0,808 3	8	420
1,123 6	4	420	1,304	8	310						

4. Cristaux cubiques

Fer α : Comme il y a seulement 6 raies dans le diagramme on peut considérer un réseau P avec un paramètre égal à 2,026 8 Å. En fait le réseau est I et le paramètre vaut 2,866 4 Å.

NaCl : $a = 5,640 2 \text{ Å}$ Réseau F.

KCl : $a = 6,2917 \text{ Å}$ Réseau F.

Les coordonnées réduites sont : Cl : 0, 0, 0 +CFC ; Na : $\frac{1}{2}, 0, 0$ +CFC.

Pour les raies dont les indices sont impairs le facteur de structure est :

$$F_{hkl} = 4 \cdot f_{\text{Cl}} - 4 \cdot f_{\text{Na}}. \quad (F_{hkl} \text{ est donc faible.})$$

Pour KCl les facteurs de diffusion de K^+ et de Cl^- sont pratiquement égaux et l'intensité des raies dont les indices sont impairs est voisine de zéro.

Si : $a = 5,430 9 \text{ Å}$ Réseau F.

Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$\text{Si} : 0, 0, 0 +\text{CFC} ; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} +\text{CFC}.$$

Le calcul du facteur de structure montre l'absence des raies telles que $h+k+l = 4n+2$.

<i>Fer α</i>			<i>NaCl</i>			<i>KCl</i>			<i>Si</i>		
D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l	D (Å)	l	h k l
2,026 8	100	110	3,26	13	111	3,633	1	111	3,135 5	100	111
1,433 2	20	200	2,821	100	200	3,146	100	200	1,920 1	55	220
1,170 2	30	211	1,994	55	220	2,225	37	220	1,637 5	30	311
1,013 4	10	220	1,701	2	311	1,897	< 1	311	1,357 7	6	400
0,906 4	12	310	1,628	15	222	1,817	10	222	1,245 9	11	331
0,827 5	6	222	1,410	6	400	1,573	5	400	1,108 6	12	422
			1,294	1	331	1,407	9	420	1,045 2	6	511
			1,261	11	420	1,284	5	422	0,960 0	3	440
			1,151 5	7	422	1,112	1	440	0,918 0	7	531

5. Méthode du temps de vol

Soit L la distance parcourue avant le détecteur. On a : $m \cdot v = m \cdot L/t = h/\lambda$. Le détecteur reçoit les neutrons diffusés à l'angle de diffraction fixe θ_0 . Une famille de plans (hkl) diffracte la longueur d'onde $\lambda_{hkl} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_0$. Pour cette famille le temps de vol sera :

$$t_{hkl} = \frac{m}{h} L \cdot \lambda_{hkl} = \frac{2m}{h} L \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_0$$

pic	t(ms)	d_{hkl} (Å)	h k l
6	13,503	1,916	220
5	11,515	1,634	311
4	9,549	1,355	400
3	8,760	1,243	331
2	7,796	1,106	422
1	7,351	1,043	511/333

Le paramètre de maille est égal à 5,419 Å.

Structure du rutile

(Pour le schéma, voir la figure 16.5 page 213)

Les coordonnées réduites sont :

O1 : x, x, 0	O4 : $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
O2 : $1 - x, 1 - x, 0$	O5 : x, x, 1
O3 : $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$	O6 : $1 - x, 1 - x, 1$.
Ti1 : 0, 0, 0	Ti4 : 1, 1, 0
Ti2 : 0, 1, 0	Ti5 : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Ti3 : 1, 0, 0	Ti6 : 0, 1, 1.

Les oxygènes sont au centre d'un triangle de titanes et les titanes au centre d'un octaèdre d'oxygènes. Les distances interatomiques sont :

$$d^2 = (x - x')^2 \cdot a^2 + (y - y')^2 \cdot a^2 + (z - z')^2 \cdot c^2$$

Liaisons Ti–O :

$$\text{Ti5–O4 (Ti1–O1)} \quad d = \sqrt{2} \cdot x \cdot a \approx 1,98 \text{ Å.}$$

$$\text{Ti5–O1 (Ti2–O4)} \quad d = (2 \cdot (\frac{1}{2} - x)^2 \cdot a^2 + \frac{1}{4} \cdot c^2)^{1/2} \approx 1,947 \text{ Å.}$$

Liaisons O–O :

$$\text{O1–O5} \quad d = c \approx 2,96 \text{ Å.}$$

$$\text{O1–O2} \quad d = \sqrt{2} \cdot (1 - 2x) \cdot a \approx 2,53 \text{ Å.}$$

$$\text{O1–O4} \quad d = ((\frac{1}{2} - 2x)^2 \cdot a^2 + \frac{1}{4} \cdot a^2 + \frac{1}{4} \cdot c^2)^{1/2} \approx 2,78 \text{ Å.}$$

Les octaédres TiO_6 ont la symétrie orthorhombique.

Titanate de calcium

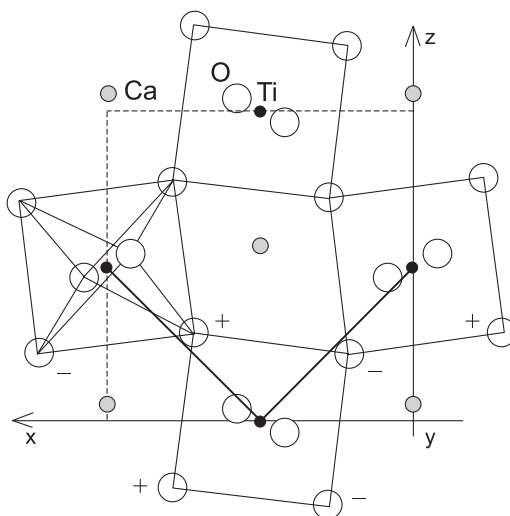
Sur la projection de la structure sur (010), les valeurs de x, y et z voisines de zéro ont été doublées pour accroître la distorsion.

Paramètres de la maille pseudo cubique :

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b} \quad \mathbf{c}' = \frac{1}{2}(\mathbf{c} - \mathbf{a})$$

$$a' = c' = 3,822 \text{ \AA}. \quad b' = 3,82 \text{ \AA}. \quad \text{tg}(\beta/2) = c/a \Rightarrow \beta = 90^\circ 44'.$$

Matrice de changement d'axes :
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$



Cette structure diffère de celle de la pérovkite idéale par le déplacement des calcium et par des rotations des octaèdres TiO_6 autour de y et autour de z. Noter les cotes alternés des oxygènes par rapport au plan (010).

SOLUTIONS DES PROBLÈMES

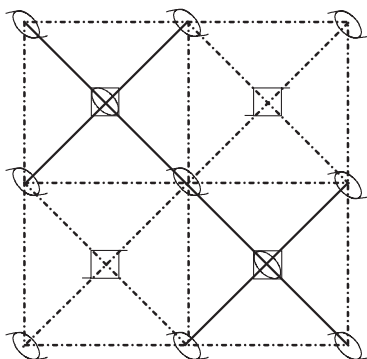
Cuprite

Indexation :

d_{hkl}	3,020	2,465	2,135	1,743	1,510	1,287	1,233
Indices	110	111	200	211	220	311	222

$a = 4,27 \text{ \AA}$ Réseau P.

Groupe Pn3m (seuls sont représentés les éléments de symétrie normaux à (001) pour une projection complète voir les tables internationales).



Facteur de structure :

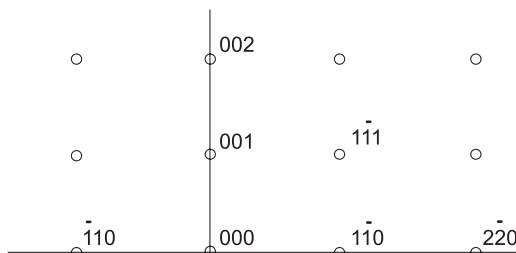
$$F_{hkl} = f_O \cdot e^{j\frac{\pi}{2}(h+k+l)} (1 + e^{j\pi(h+k+l)}) + f_{Cu} (1 + e^{j\pi(h+k)} + e^{j\pi(h+l)} + e^{j\pi(l+k)})$$

$F_{hkl} = 0$ si $h + k + l = 2n + 1$ avec h, k, l parités différentes (exemple : 300).

$$n[110] = 6,038 \text{ \AA}. \quad l_{2,-2} \approx 6,8 \text{ cm}.$$

$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = K$. Ici : $h + k = K$.

Pour la strate équatoriale $K = 0$: les nœuds du plan réciproque sont de la forme $h\bar{h}l$. On peut générer le plan à partir des rangées $[001]$ et $[1\bar{1}0]$.



Transition trigonal $\Leftrightarrow$ cubique

1. Voir le chapitre 2 pour les définitions du réseau réciproque.

2. $V = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = a^3 \cdot \sin \alpha \cdot \sin \varphi$

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b} + \mathbf{c}| \cdot \cos \varphi \Rightarrow \cos \varphi = \cos \alpha / \cos \alpha / 2$$

3. $\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 + 2h \cdot k \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + 2h \cdot l \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} + 2k \cdot l \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}$

Or :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = \frac{a^4}{V^2} \sin^2 \alpha \quad \text{et} \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \frac{a^4 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{V^2}$$

On en déduit la relation de l'énoncé.

4. Voir le chapitre sur les réseaux.

5. Les raies hkl conservées par l'axe 3 restent dégénérées ; les autres sont décomposées.

$$\alpha = \pi/2 - \varepsilon \Rightarrow \sin \alpha = \cos \varepsilon \approx 1 \quad \text{et} \quad \cos \alpha = \sin \varepsilon \approx \varepsilon$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} \text{Trig} \approx \frac{h^2 + k^2 + l^2 - 2 \cdot \varepsilon \cdot (hk + kl + hl)}{a^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} \text{Cub} \approx \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Raie cubique (111) :

• 111 et $\overline{1}\overline{1}\overline{1}$ $\frac{1}{d^2} = \frac{3 - 6\varepsilon}{a^2}$ Intensité = 2

• $\overline{1}11, 1\overline{1}1, 11\overline{1}, \overline{1}\overline{1}1, 1\overline{1}\overline{1}, \overline{1}1\overline{1}$ $\frac{1}{d^2} = \frac{3 + 2\varepsilon}{a^2}$ Intensité = 6

Raie cubique (200) non modifiée.

Raie cubique (110) :

• 110, 011, 101, $\overline{1}\overline{1}0, 0\overline{1}\overline{1}, \overline{1}0\overline{1}$ $\frac{1}{d^2} = \frac{2 - 2\varepsilon}{a^2}$ Intensité = 6

• $\overline{1}10, 0\overline{1}1, \overline{1}01, 1\overline{1}0, 01\overline{1}, 10\overline{1}$ $\frac{1}{d^2} = \frac{2 + 2\varepsilon}{a^2}$ Intensité = 6

6. $d_{100} = a = 3,542 \text{ \AA}$. $1 - \varepsilon = 0,9917$ $\varepsilon = 89^\circ 30'$.

$d_{111} = 2,062 \text{ \AA}$. $d_{2\overline{1}0} = 1,580 \text{ \AA}$.

Structure de NiO

Après indexation on trouve un paramètre $a = 4,183 \text{ \AA}$.

2θ	Intensités	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$h k l$
37,283	57	2,4090	111
43,279	100	2,0880	200
62,729	45	1,4796	220
75,265	14	1,2612	311
79,310	10	1,2067	222
94,887	4,5	1,0454	400
106,592	6,3	0,9605	331
110,636	14,9	0,9365	420
128,423	13,2	0,8552	422

$h k l$	Int	θ	LP	m	fO^{2-}	fNi^{2+}
1 1 1	57	18,641	16,868	8	5,98	20,709
2 0 0	100	21,640	12,104	6	5,28	19,383
2 2 0	45	31,364	5,231	12	3,657	15,984
3 1 1	14	37,632	3,606	24	3,016	14,460
2 2 2	10	39,655	3,299	8	2,855	14,049

$h k l$	Type NaCl			Type ZnS		
	F_{hkl}	I_{hkl}	kl_{hkl}	F_{hkl}	I_{hkl}	kl_{hkl}
1 1 1	-58,889	467974	66	$23,9 - 82,8 \cdot j$	1003130	100
2 0 0	98,655	706835	100	-56,41	231095	23
2 2 0	78,566	387467	55	78,56	387467	38
3 1 1	-45,778	181363	25	$12 + 57,8 \cdot j$	302125	30
2 2 2	67,616	120662	17	-44,77	52899	5

La structure est du type NaCl. Les écarts entre les intensités calculées et mesurées proviennent des termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

Oxydes de fer

$$\mu = n \cdot M / V \cdot \mathcal{N} \Rightarrow \mu V = nM / \mathcal{N}$$

$$V_A = a^3 = 80,06 \text{ \AA}^3$$

$$V_B = a^3 = 586,4 \text{ \AA}^3$$

$$V_C = a^2 \cdot c \cdot \sin(60^\circ) = 301,06 \text{ \AA}^3 \quad \text{maille simple } V_C = 100,35 \text{ \AA}^3.$$

Formules possibles :

	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
M	71,85	159,7	231,55
M/ $\mathcal{N}$ (10^{-22})	1,193	2,652	3,846
μV ($g \cdot 10^{-22}$)	4,78	5,28	30,49
n	4 (A)	2 (C)	8 (B)
Composé A	FeO	4 motifs par maille	Réseau F.
Composé B	Fe ₃ O ₄	8 motifs par maille	Réseau F.
Composé C	Fe ₂ O ₃	2 motifs par maille	Réseau R.

Pour un cubique F, on a $I_{hkl} \neq 0$ si h, k, l sont de même parité.

Raies possibles	d_{hkl} (Å)	θ ($\sin \theta = \lambda/2d_{hkl}$)
111	2,488 3	18°
200	2,155	20,9°
220	1,523 8	30,35°

Si la rangée de rotation est [001], la tache 111 est sur la strate 1.

$$y = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \text{ avec } \alpha = \lambda/c \quad y = 29,6 \text{ mm}$$

Pour déterminer x deux méthodes sont possibles :

- utiliser la relation démontrée dans le cours : $\cos 2\theta = \cos \beta \cdot \cos \alpha$ avec $x = R \cdot \beta$
- utiliser une méthode graphique basée sur le réseau réciproque.

La strate 1 découpe sur la sphère d'Ewald un cercle de rayon R_1 tel que $R_1^2 = R^2 - D_{001}^2$ soit :

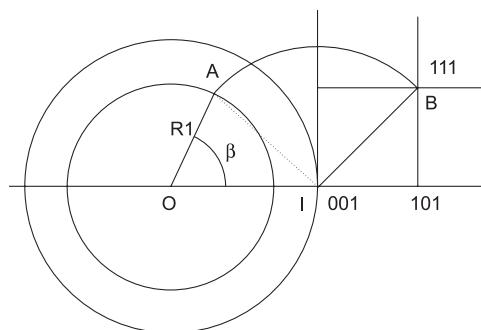
$$R_1 = R \sqrt{\frac{n_{001}^2 - \lambda^2}{n_{001}^2}} = 51,16 \text{ mm}$$

Le nœud 111 pénètre dans la sphère d'Ewald en A donc :

$$IA = IB = A^* \cdot \sqrt{2}.$$

Les relations métriques dans le triangle OAI donnent $\cos \beta = 0,7796$ soit $\beta = 0,677Rd$ et $x = 38,78 \text{ mm}$.

La structure est de type NaCl.



KIO₂F₂

$$n = \frac{K \cdot \lambda \cdot \sqrt{R^2 + y^2}}{y} \quad \frac{\Delta n}{n} = \left| \frac{y}{R^2 + y^2} - \frac{1}{y} \right| \Delta y$$

$$a = 8,38 \pm 0,025 \text{ \AA}; \quad c = 8,41 \pm 0,025 \text{ \AA}.$$

Le cristal est donc orthorhombique ou tétragonal. Il est orthorhombique car biaxe.

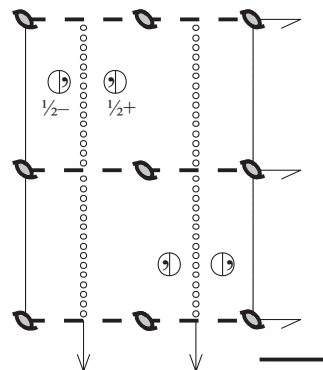
$$\mu = n \cdot M/V \cdot \mathcal{N} \quad n = 4.$$

Groupe Pbcm.

8 positions générales équivalentes :

K et I occupent des positions particulières.

$$\begin{array}{ll} x, y, z & -x, 1/2 + y, z \\ -x, -y, -z & x, 1/2 - y, -z \\ x, y, 1/2 - z & -x, 1/2 + y, 1/2 - z \\ -x, -y, 1/2 + z & x, 1/2 - y, 1/2 + z. \end{array}$$



Groupe Pca2₁.

4 positions générales équivalentes.

$$\begin{array}{ll} x, y, z & x + 1/2, -y, z \\ 1/2 - x, y, 1/2 + z & -x, -y, 1/2 + z \end{array}$$

hkl : pas de condition.

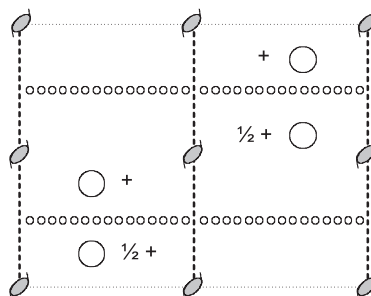
0kl : $\ell = 2n$. $h0\ell$: $h = 2n$.

hk0 : pas de condition.

h00 : $h = 2n$.

0k0 : pas de condition.

00 ℓ : $\ell = 2n$.

**Pseudo symétrie**

$$\text{tg } \alpha_{K_{\max}} = 40/R = \pi/3 \quad \alpha_{K_{\max}} = 46,4^\circ.$$

$$n_{uvw} \cdot \sin \alpha_K = K\lambda \quad K_{\max} = n_{uvw} \cdot \sin \alpha_K / \lambda.$$

Rotation autour de [001] $K_{\max} = 4,05 \Rightarrow 9$ strates (avec la strate équatoriale).

Rotation autour de [010] $K_{\max} = 6,7 \Rightarrow 13$ strates.

Méthode générale :

$$\cos \theta = \frac{N_{201}^* \cdot N_{100}^*}{N_{201}^* \cdot N_{100}^*} = \frac{-2\mathbf{A} \cdot \mathbf{C} + C^2}{\sqrt{(4A^2 - 4 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} + C^2) \cdot C^2}} \approx 0$$

Méthode directe :

On trace les vecteurs **a** et **c** dans le plan (010).

Le plan $\bar{2}01$ découpe sur l'axe Ox une longueur $-a/2$ et sur Oz une longueur c.

$$a/2c = 0,582.$$

$$\cos \varphi = \cos 54^\circ 20' = 0,582.$$

Les deux plans sont orthogonaux.

La maille proposée est pseudo-orthorhombique.

La symétrie réelle se déduit des diagrammes de diffraction et des propriétés physiques.

Les extinctions pour $0k0$ avec $k = 2n + 1$ sont compatibles avec un axe 2_1 parallèle à $[010]$. Le groupe est $P2_1/m$.

Positions générales :

$$x, y, z \quad -x, \frac{1}{2} + y, -z \quad x, -y, z \quad -x, \frac{1}{2} - y, -z$$

Positions particulières :

$$0, 0, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, 0 \quad \frac{1}{2}, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

AuCu

L'indexation conduit à : $a = 3,97 \text{ \AA}$.

2, 293 Å	1, 982 Å	1, 405 Å	1, 195 Å	1, 146 Å	0, 992 Å	0, 912 Å
111	200	220	311	222	400	331

Réseau F $\mu = 14 \text{ g/cm}^3$

L'alternance de plans de cuivre et d'or implique un réseau tétragonal avec une maille simple telle que les coordonnées des atomes sont : Cu 0, 0, 0 ; Au $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

$$\mathbf{a}_I = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_F + \mathbf{b}_F)$$

$$\mathbf{b}_I = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_F - \mathbf{b}_F)$$

$$\mathbf{c}_I = \mathbf{c}_F$$

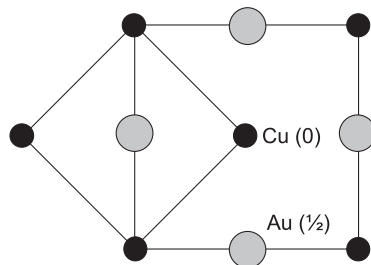


Figure 19.14

$$(c/a)_I = a_F \cdot \sqrt{2}/a_F = \sqrt{2}.$$

Pour la nouvelle indexation, on utilise la covariance des indices de Miller :

Cubique F	111	200	220	311	222	400	331
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tétragonal I	101	110	200	211	202	220	301
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Phase cubique : $\frac{1}{d_{hkl}^2} \text{Cub} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

Pour la phase B $c/a = \sqrt{2} - \varepsilon \Rightarrow (a/c)^2 = 1/2 + \varepsilon'$

$$\text{Phase tétragonale : } \frac{1}{d_{hkl}^2} \text{Tétra} = \frac{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}{a^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2/2 - 2l^2\varepsilon'}{a^2}$$

Raies hhh inchangées, hhl dédoublées, hkl triplées.

Cubique	100	110	111	200	210	211	220	221 – 300
Tétragonal	100 001	110 101	111	200 002	210 201 012	211 112	220 202	221 – 212 300 – 003

Facteurs de structure calculés pour une maille :

$$\text{Phase A : } F_{hkl} = 1/2(f_{\text{Cu}} + f_{\text{Au}}) \cdot (1 + e^{j\pi(h+k+l)})$$

$$h + k + l = 2n \quad F_{hkl} = f_{\text{Cu}} + f_{\text{Au}}$$

$$h + k + l = 2n + 1 \quad F_{hkl} = 0.$$

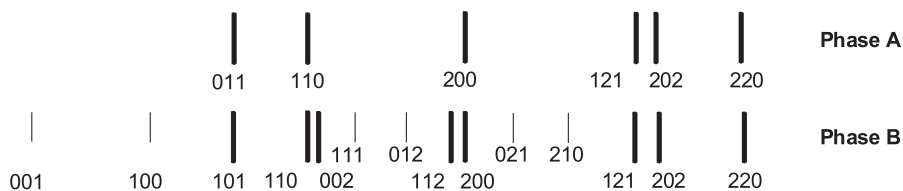
$$\text{Phase B : } F_{hkl} = f_{\text{Cu}} + f_{\text{Au}} \cdot e^{j\pi(h+k+l)}$$

$$h + k + l = 2n \quad F_{hkl} = f_{\text{Cu}} + f_{\text{Au}}$$

$$h + k + l = 2n + 1 \quad F_{hkl} = f_{\text{Cu}} - f_{\text{Au}}.$$

En posant $c/a = \sqrt{2}$ on tire les valeurs des d_{hkl} pour les différentes raies :

100 a	110 a/ $\sqrt{2}$	111 a $\sqrt{\frac{2}{3}}$	200 a/2	210 a/ $\sqrt{5}$	211 a $\sqrt{\frac{2}{11}}$	220 $\frac{a}{2\sqrt{2}}$
001 a $\sqrt{2}$	101 a $\sqrt{\frac{2}{3}}$		002 a/ $\sqrt{2}$	201 a $\frac{\sqrt{2}}{3}$ 102 a/ $\sqrt{3}$	112 a/2	202 $\frac{a}{\sqrt{6}}$



Bromate de césium

Les indices de Miller dans la maille hexagonale sont :

$$H = h - k; \quad K = k - \ell; \quad L = h + k + \ell. \quad (111)_R \Rightarrow (00.1)_H \quad \text{et} \quad (100)_R \Rightarrow (10.1)_H$$

$$\mathbf{N}_{00.1}^* \cdot \mathbf{N}_{10.1}^* = |\mathbf{N}_{00.1}^*| \cdot |\mathbf{N}_{10.1}^*| \cdot \cos \rho_b$$

$$C^* = 1/c \quad A^* = 2/a \cdot \sqrt{3}. \quad (c/a)_H = 1,215.$$

La rangée normale à la face a est $[001]_H$ $n_{001} = 8,228 \text{ \AA}$.

La rangée normale à la face f est $[110]_H$ $n_{110} = n_{100} = 6,773 \text{ \AA}$.

$$(c/a)_H = 1,215.$$

Tétraèdre et octaèdre

Classe $\bar{4}2m$.

$$p = (111) \Rightarrow c/a \approx 0,98.$$

$$t = (0kl) \quad ck/al = \tan(63^\circ 05') \quad k/l = 2 \quad t = (021).$$

La condition sur les extinctions indique que le réseau est I.

AB est l'arête entre (111) et $(\bar{1}\bar{1}1)$ soit $[\bar{1}\bar{1}0]$.

BC est l'arête entre (111) et (021) soit $[\bar{1}\bar{1}2]$.

On tire $a = b = 5,27 \text{ \AA}$.

$[\bar{1}\bar{1}2] = 6,33 \text{ \AA}$ est incompatible avec la valeur de c/a .

On fait l'hypothèse : $c/a \approx 2$.

Avec cette hypothèse $(111) \Rightarrow (112)$ et $(021) \Rightarrow (011)$.

AB reste $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $a = b = 5,27 \text{ \AA}$. BC devient $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Le réseau étant centré, le paramètre de cette rangée est $2 \cdot 6,33 \text{ \AA} = 12,66 \text{ \AA}$.

$$|n_{\bar{1}\bar{1}1}| = 2a^2 + c^2 \Rightarrow c = 10,2 \text{ \AA}.$$

Chlorate de sodium

Classe 23.

La rangée de rotation est $[001]$: le paramètre de maille vaut $6,56 \text{ \AA}$.

$$d_{210} = a/\sqrt{5}.$$

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta. \quad \theta = 15^\circ 13'.$$

La rangée est $[\bar{1}2\bar{1}]$ et son paramètre vaut $a \cdot \sqrt{6} = 16,07 \text{ \AA}$.

Hexagonal compact

Réseau hexagonal : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a/c)^2}}$$

La raie 002 permet de déterminer le paramètre $c = 2 \cdot 2,605 = 5,21 \text{ \AA}$.

La raie 110 permet de calculer $a = 2 \cdot 1,6047 = 3,2094 \text{ \AA}$.

$$c/a = 1,62335.$$

$d_{hkl} (\text{\AA})$	2,778	2,605	2,452	1,9006	1,6047	1,389
$hk \cdot l$	10.0	00.2	10.1	10.2	11.0	20.0

– Pour la structure hexagonal compact, avec un modèle de sphères rigides, le rapport c/a est égal à $2 \cdot \sqrt{2/3}$ soit : 1,632 99. Ce modèle est satisfaisant pour le magnésium.

Les coordonnées réduites des atomes dans la maille HC (assemblage ABAB..) sont : 0, 0, 0; (type A) et $1/3, 2/3, 1/2$ (type B). Le choix proposé ($2/3, 1/3, 1/4$) ($1/3, 2/3, 3/4$) soit $\pm(2/3, 1/3, 1/4)$ correspond à un changement d'origine pour se conformer au choix fait dans les Tables.

Il y a autant de lacunes octaédriques que d'atomes (un atome est entouré par 6 lacunes et une lacune est entourée par 6 atomes). Par contre il y a deux fois plus de lacunes tétraédriques que d'atomes.

Si R désigne le rayon des atomes, dans les lacunes octaédriques, on peut introduire des atomes i tels que $R_i/R < 0,414$. Pour les lacunes tétraédriques on a $R_i/R < 0,2247$ (voir l'étude sur la coordinence dans les structures ioniques).

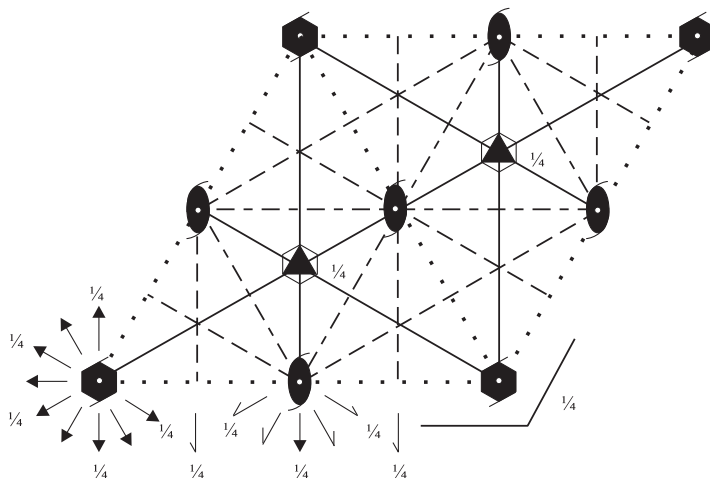
L'axe hélicoïdal 6_n placé à l'origine est un 6_3 (translation de $c/2$ entre deux atomes consécutifs). Le groupe est $P\frac{6_3}{m}mc$.

Les miroirs normaux à Ox sont de type m et a . Les miroirs diagonaux ($//$ à Ox) sont de type c et n . La répartition des axes 2 et 2_1 horizontaux se répète autour de la trace de chacun des axes 6_3 et 2_1 verticaux. Le centre d'inversion des $\bar{6}$ est à la cote $1/4$ (dans le plan du miroir horizontal).

Conditions générales d'extinction du groupe :

hh. ℓ avec $\ell = 2n$ (miroir $c : x, y, z \rightarrow y, x, z + 1/2$).

00. ℓ avec $\ell = 2n$ (axe 6_3).



BPO₄

Le paramètre c est égal à 6,642 Å.

Comme le réseau est de type I on a $h + k + l = 2n$.

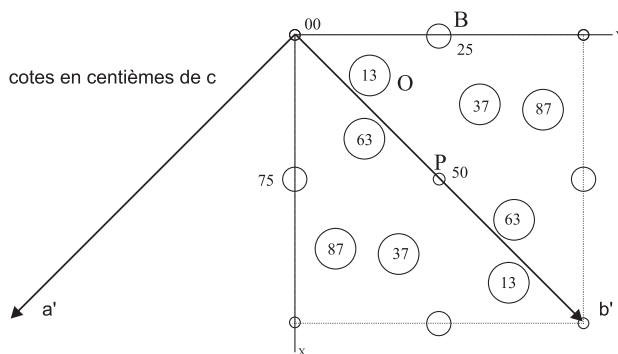
La raie dont le d_{hkl} vaut 3,320 7 Å est donc (002).

En faisant l'hypothèse que la raie de $d_{hkl} = 3,069 9$ Å est la raie (110) on tire : $a = 4,342$ Å. La raie de $d_{hkl} = 3,635 1$ Å est la raie (101) et $c/a = 1,529 7$.

Coordonnées des oxygènes (avec l'axe 4 inverse) :

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \quad y, \bar{x}, \bar{z}; \quad \bar{y}, x, \bar{z};$$

puis on doit ajouter les translations du réseau I.



La matrice de changement des coordonnées (X) est la transposée de l'inverse de la matrice de changement d'axes (A).

$$(A) = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (X) = \begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dans la nouvelle maille, les sous-réseaux des bores et des potassiums sont de type F. Dans cette maille : $c/a = 1,081 6 \approx 1$. (Proche d'un réseau cubique).

L'assemblage des atomes de bore et de potassium est identique à celui des atomes de soufre et de zinc dans la blende.

Groupe cmca

Le paramètre a vaut 13,20 Å.

La symétrie des clichés correspond à la classe de Laue mmm. Le réseau étant triorthogonal, les vecteurs réciproques ont mêmes directions que les vecteurs directs.

Sur les clichés réalisés avec le faisceau // à **b** on obtient les plans réciproques de type (h0l)*. (plans (hk0)* pour ceux réalisés avec le faisceau // à **c**).

Sur les deux types de clichés, le vecteur **A*** est horizontal et il normal soit à **B*** soit à **C***. Pour indexer correctement ces clichés, il faut tenir compte des extinctions.

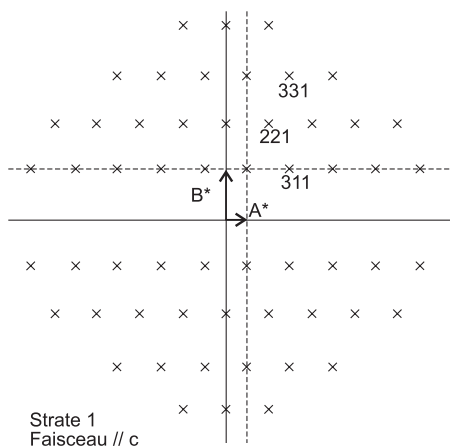
Sur les clichés, on mesure :

$$18A^* = 58,2 \text{ mm}, \quad 8B^* = 56 \text{ mm}, \quad 6C^* = 50 \text{ mm}.$$

On en déduit :

$$a \approx 13,2 \text{ \AA}; \quad b \approx 6,1 \text{ \AA}; \quad c \approx 5,1 \text{ \AA}.$$

Le nombre de motifs calculé à partir de la masse volumique est voisin de 4 : $Z = 4$.



Extinctions :

Réseau C : $x, y, z \rightarrow \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ $hk\ell$ $h + k = 2n$.

miroir $c \parallel (010)$: $x, y, z \rightarrow x, -y, \frac{1}{2} + z$ $h0\ell$ $\ell = 2n$ et $h = 2n$.

miroir $a \parallel (100)$: $x, y, z \rightarrow -x, \frac{1}{2} + y, z$ $0k\ell$ $k = 2n$.

miroir $a \parallel (001)$: $x, y, z \rightarrow \frac{1}{2} + x, y, -z$ $hk0$ $h = 2n$ et $k = 2n$.

axe $2_1 \parallel Ox$: $x, y, z \rightarrow \frac{1}{2} + x, -y, -z$ $h00$ $h = 2n$.

axe $2_1 \parallel Oy$: $x, y, z \rightarrow -x, \frac{1}{2} + y, -z$ $0k0$ $k = 2n$.

axe $2_1 \parallel Oz$: $x, y, z \rightarrow -x, -y, \frac{1}{2} + z$ 00ℓ $\ell = 2n$.

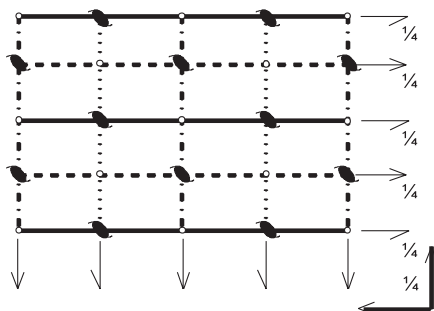
Groupe **Cmca**.

Il existe 16 positions générales équivalentes :

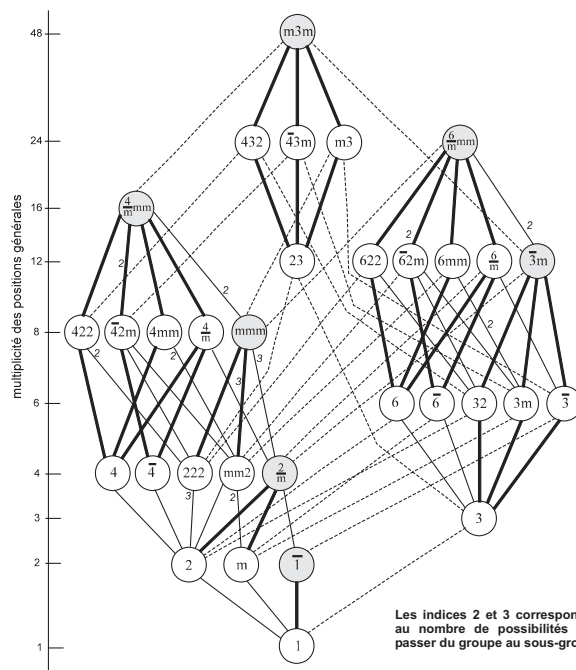
$$\begin{array}{ll} x, y, z; & -x, -y, -z; \\ -x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; & x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \\ -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \\ x, -y, -z; & -x, y, z. \end{array}$$

Comme le réseau est du type C, il faut ajouter la translation :

$$\mathbf{t} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0).$$



Groupes et sous-groupes ponctuels



Groupes ponctuels cristalllographiques et leurs sous-groupes
d'après Hermann

Les classes holoédres sont en grisé. Un trait de connexion entre deux groupes signifie que le groupe inférieur est un sous-groupe du groupe supérieur. Les traits de liaison entre les classes d'un même système sont en gras. L'échelle verticale indique le nombre de directions générales équivalentes (ordre du groupe).

Annexe A

Atlas des formes cristallographiques

Les formes cristallines (ensemble des faces équivalentes de notation $\{hkl\}$) des 32 **classes** de symétrie ponctuelles sont regroupées dans cet atlas. Les classes sont regroupées dans les 7 **systèmes** cristallins. Chaque système commence par sa classe holoèdre (celle qui possède la symétrie du réseau). On envisage la forme *générale* puis les formes *particulières* (pôle de la face confondu avec un élément de symétrie). Si pour les classes holoèdres toutes les projections stéréographiques et toutes les représentations des solides correspondants sont données, pour les classes mérièdres seules figurent les formes qui diffèrent des formes holoèdres.

Les traits pointillés qui figurent sur les projections stéréographiques sont de simples guides pour les yeux et ne doivent pas être confondus avec la projection d'éléments de symétrie. Les faces cachées des solides ne sont représentées que si la lisibilité du dessin le permet. Certaines formes ne ferment pas l'espace ; dans un cristal réel ces formes ne peuvent exister seules. Afin de mieux mettre en évidence leurs symétries et aussi pour faciliter le dessin, les représentations des solides sont tracées en donnant le même développement à toutes les faces. La forme des cristaux réels est souvent très différente de celle des solides idéaux représentés dans l'atlas. Les cristaux comportent en général plusieurs formes associées et les faces ont fréquemment des développements différents fonction des conditions de croissance.

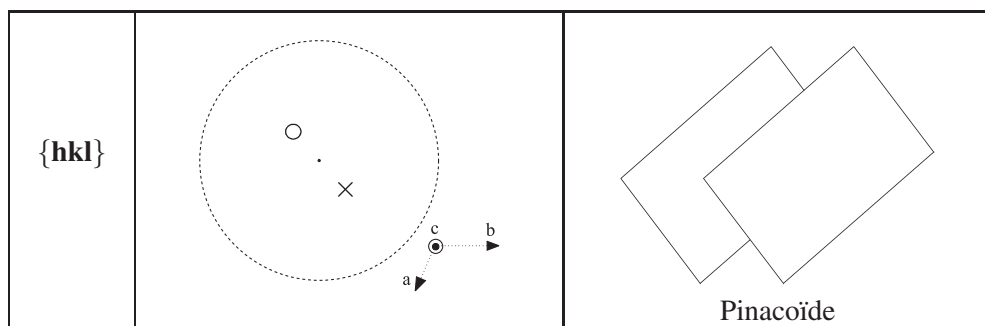
La **nomenclature** des formes utilise les noms du langage courant pour les formes usuelles comme le prisme, la pyramide, le cube, le tétraèdre, l'octaèdre ou le rhomboèdre. Le pinacoïde correspond à deux plans parallèles. Pour les formes cubiques, on utilise la systématique suivante : Le suffixe « èdre » (face) est précédé du préfixe numérique (racine grecque et non latine) qui correspond au nombre de faces. On obtient ainsi le tétraèdre, l'hexaèdre (cube), l'octaèdre, le dodécaèdre. À ce radical on ajoute les préfixes bi, tri, tétra, hexa... indiquant que le nombre de faces est doublé, triplé... Un trioctaèdre est un solide dans lequel chacune des faces d'un octaèdre est remplacée par une pyramide triangulaire. Un second préfixe précise la forme des

faces. Par exemple pour le pentagonotrioctaèdre les faces que l'on vient d'évoquer sont des pentagones.

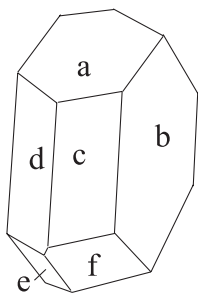
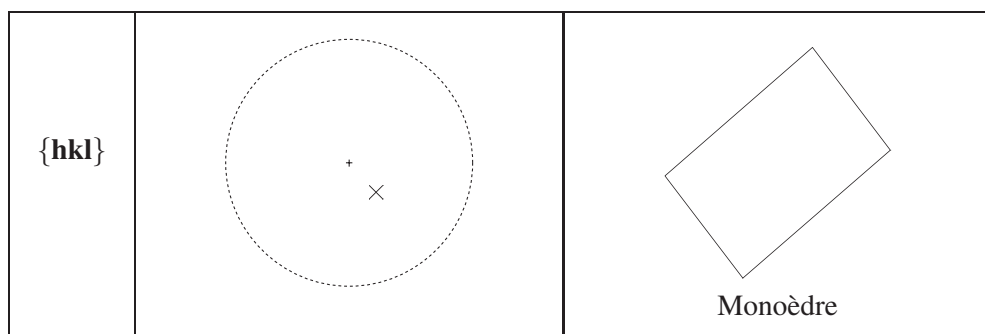
Sur la première projection de chaque système figure le repère utilisé. Les axes qui sont en dehors du plan de projection sont en pointillés, l'axe normal au plan est représenté par un point cerclé.

Système triclinique

Classe $\bar{1}$ (C_i) Élément : C



Classe 1 (C_1) Élément : néant



Cristal d'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Classe $\bar{1}$

a : {001} Pinacoïdes

b : {010}

c : {110}

d : {1 $\bar{1}$ 0}

e : {1 $\bar{1}$ 1}

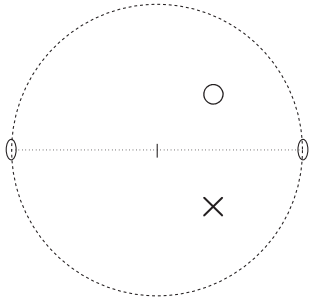
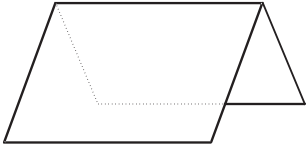
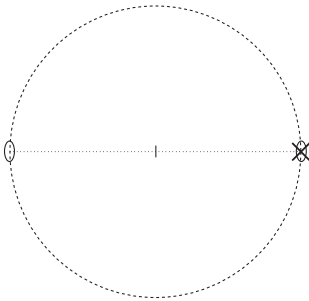
f : {11 $\bar{1}$ }

Système monoclinique

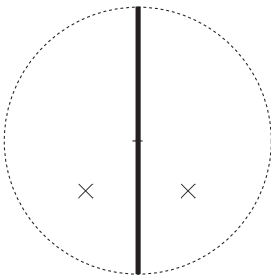
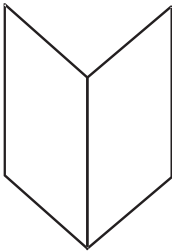
Classe $2/m(C_{2h})$ Éléments : $\frac{A_2}{M}C$

$\{hkl\}$		Prisme monoclinique
$\{h0l\}$		Pinacoïde
$\{010\}$		Pinacoïde

Classe 2(C₂) Élément : A₂

$\{hkl\}$		 Dièdre
$\{h0l\}$		Pinacoïde
$\{010\}$		 Monoèdre

Classe m(C_s) Élément : M

$\{hkl\}$		 Dièdre
$\{h0l\}$		Monoèdre
$\{010\}$		Pinacoïde

Système orthorhombique

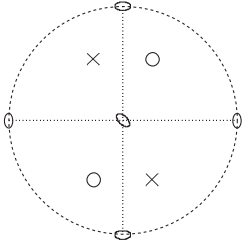
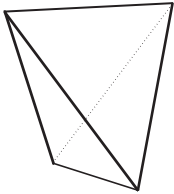
Classe mmm (D_{2h}) Éléments : $\frac{3A_2}{3M}C$

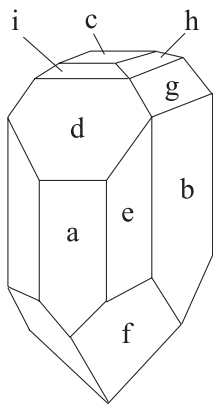
$\{hkl\}$		
$\{0kl\}$ $\{h0l\}$ $\{hk0\}$		
$\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$		

Classe $mm2$ (C_{2v}) Éléments : A_2 M' M''

$\{hkl\}$		
$\{h0l\}$ $\{0kl\}$		
$\{hk0\}$		
$\{100\}$ $\{010\}$		Pinacoïdes
$\{001\}$		

Classe 222 (D_2) Éléments : $3A_2$

$\{hkl\}$		 Tétraèdre orthorhombique
$\{0kl\}$ $\{h0l\}$ $\{hk0\}$		Prismes orthorhombiques
$\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$		Pinacoïdes



Cristal de calamine : $Zn_4(OH)_2Si_2O_7, H_2O$

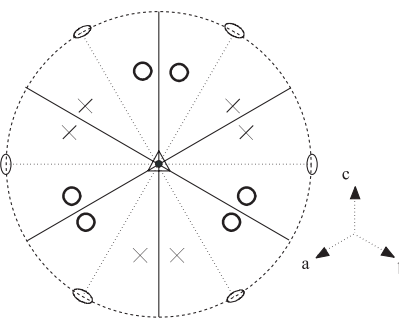
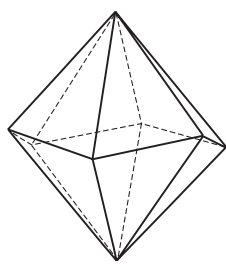
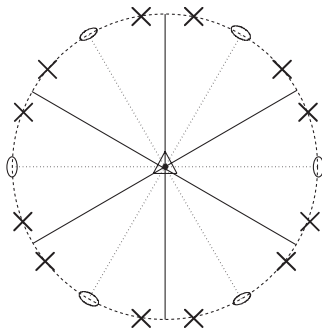
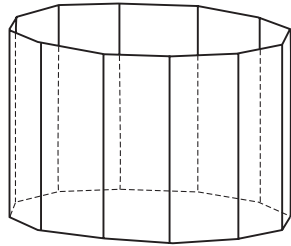
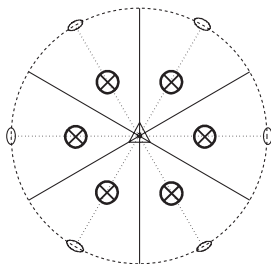
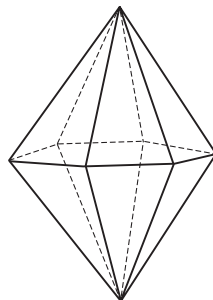
Classe $mm2$

- a : $\{100\}$ Pinacoïde
- b : $\{010\}$ Pinacoïde
- c : $\{001\}$ Monoèdre
- d : $\{301\}$ Dièdre
- e : $\{110\}$ Prisme
- f : $\{12\bar{1}\}$ Pyramide
- g : $\{031\}$ Dièdre
- h : $\{011\}$ Dièdre
- i : $\{101\}$ Dièdre

Système trigonal

Les classes du système trigonal sont compatibles avec un réseau hexagonal.

Classe $\bar{3}m$ (D_{3d}) Éléments : $A_3 \frac{3A'_2}{3M'}C$

$\{hkl\}$		 Scalénoèdre trigonal
$\{hkl\}$ $h + k + l = 0$		 Prisme dihexagonal
$\{hkl\}$ $h + l = 2k$		 Dipyramide hexagonale

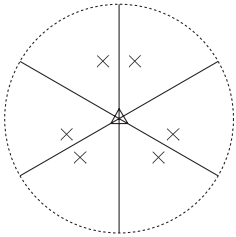
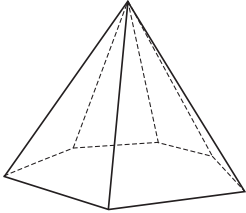
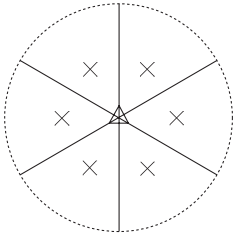
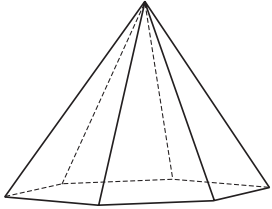
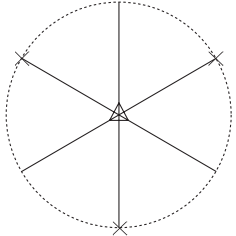
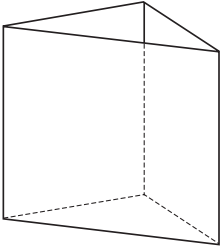
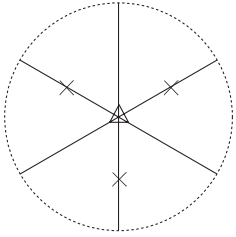
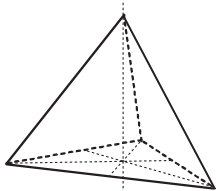
$\bar{3}m$ (suite)

$\{11\bar{2}\}$		
$\{10\bar{1}\}$		Prisme hexagonal
$\{hhl\}$		
$\{111\}$		

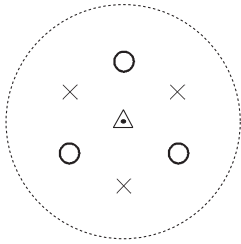
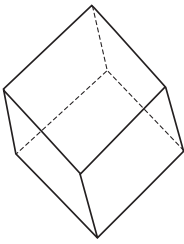
Classe 32 (D_3) Éléments : $A_3 3A'_2$

$\{hkl\}$		
$\{hkl\}$ $h + k + l = 0$		
$\{hkl\}$ $h + l = 2k$		
$\{11\bar{2}\}$		Prisme hexagonal
$\{10\bar{1}\}$		
$\{hhl\}$		Rhomboèdre
$\{111\}$		Pinacoïde

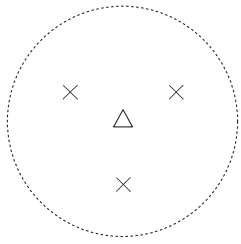
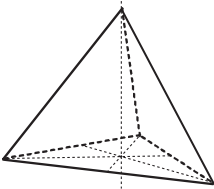
Classe 3m (C_{3v}) Éléments : A₃ 3M'

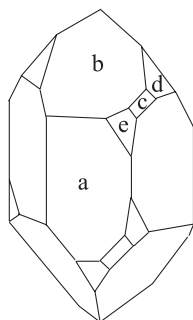
$\{hkl\}$		 Pyramide ditrigonale
$\{hkl\}$ $h + k + l = 0$		Prisme ditrigonal
$\{hkl\}$ $h + l = 2k$		 Pyramide hexagonale
$\{11\bar{2}\}$		 Prisme trigonal
$\{10\bar{1}\}$		Prisme hexagonal
$\{hhl\}$		 Pyramide trigonale
$\{111\}$		Monoèdre

Classe $\bar{3}$ (S_6) Éléments : A_3 C

$\{hkl\}$		 Rhomboèdre
$\{hkl\}$ $h + k + l = 0$		Prisme hexagonal
$\{hkl\}$ $h + l = 2k$		Rhomboèdre
$\{11\bar{2}\}$		Prisme hexagonal
$\{10\bar{1}\}$		Prisme hexagonal
$\{hhl\}$		Rhomboèdre
$\{111\}$		Pinacoïde

Classe 3 (C_3) Éléments : A_3

$\{hkl\}$		 Pyramide trigonale
$\{hkl\}$ $h + k + l = 0$		Prisme trigonal
$\{hkl\}$ $h + l = 2k$		Pyramide trigonale
$\{11\bar{2}\}$		Prisme trigonal
$\{10\bar{1}\}$		Prisme trigonal
$\{hhl\}$		Pyramide trigonale
$\{111\}$		Monoèdre



Cristal de quartz droit.

Classe 32 (réseau hexagonal)

Hexag.	Trig.	Formes
a : {10.0}	{11 $\bar{2}$ }	Prisme hexagonal.
b : {10.1}	{100}	Rhomboèdre.
c : {11.1}	{41 $\bar{2}$ }	Dipyramide trigonale.
d : {01.1}	{22 $\bar{1}$ }	Rhomboèdre.
e : {51.1}	{4 $\bar{1}2$ }	Trapézoèdre.

Système tétragonal

Classe 4/mmm (D_{4h}) Éléments : $\frac{A_4}{M} \frac{2A'_2}{2M'} \frac{2A''_2}{2M''} C$

{hkl}	A circular Wulff net projection for the {hkl} form. It shows 8 points marked with 'x' and 8 points marked with 'o'. The points are distributed symmetrically. A small coordinate system at the bottom right shows 'a' pointing down, 'b' pointing right, and 'c' pointing out of the page.	A 3D perspective drawing of a ditetragonal dipyramid, which has 8 triangular faces and 6 vertices.	Dipyramide ditétragonale
{h0l} {hhl}	A circular Wulff net projection for the {h0l} and {hhl} forms. It shows 8 points marked with 'x' and 8 points marked with 'o'.	A 3D perspective drawing of a tetragonal dipyramid, which has 8 triangular faces and 6 vertices.	Dipyramide tétragonale
{hk0}	A circular Wulff net projection for the {hk0} form. It shows 8 points marked with 'x' and 8 points marked with 'o'.	A 3D perspective drawing of a ditetragonal prism, which has 8 rectangular faces and 10 vertices.	Prisme ditétragonal

4/mmm (suite)

$\{100\}$ $\{110\}$		
$\{001\}$		

Classe 422 (D_4) Éléments : A_4 $2A'_2$ $2A''_2$

$\{hkl\}$		
$\{h0l\}$ $\{hhl\}$		Dipyramide tétragonale
$\{hk0\}$		Prisme ditétragonal
$\{100\}$ $\{110\}$		Prisme tétragonal
$\{001\}$		Pinacoïde

Classe 4mm (C_{4v}) Éléments : A₄ 2M' 2M''

4/mmm {hkl}		
{h0l} {hhl}		
{hk0}		Prisme ditétragonal
{100} {110}		Prisme tétragonal
{001}		Monoèdre

Classe 4/m (C_{4h}) Éléments : $\frac{A_4}{M}$ C

{hkl}		
------------------	--	--

4/m (suite)

$\{h0l\}$ $\{hhl\}$		Dipyramide tétragonale
$\{hk0\}$		 Prisme tétragonal
$\{100\}$ $\{110\}$		Prisme tétragonal
$\{001\}$		Pinacoïde

Classe $\bar{4}2m$ (D_{2d}) Éléments : $\bar{A}_4$ $2A'_2$ $2M''$

$\{hkl\}$		 Scalénoèdre tétragonal
$\{h0l\}$		 Dipyramide tétragonale

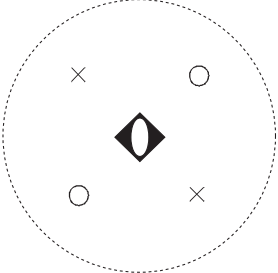
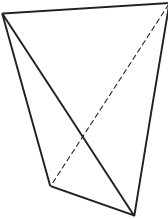
$\bar{4}2m$ (suite)

$\{hhl\}$		
$\{hk0\}$		Prisme ditétragonal
$\{100\}$ $\{110\}$		Prisme tétragonal
$\{001\}$		Pinacoïde

Classe 4 (C_4) Élément : A_4

$\{hkl\}$		
$\{h0l\}$ $\{hhl\}$		Pyramide tétragonale
$\{hk0\}$		Prisme tétragonal
$\{100\}$ $\{110\}$		Prisme tétragonal
$\{001\}$		Monoèdre

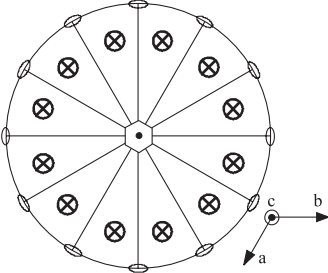
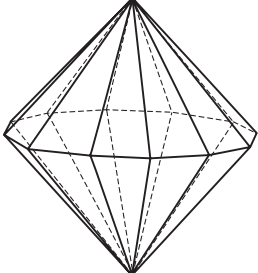
Classe $\bar{4} (S_4)$ Élément : $\bar{A}_4$

$\{hkl\}$		 Tétraèdre tétragonal
$\{h0l\}$ $\{hhl\}$		Tétraèdre tétragonal
$\{hk0\}$		Prisme tétragonal
$\{100\}$ $\{110\}$		Prisme tétragonal
$\{001\}$		Pinacoïde

Système hexagonal

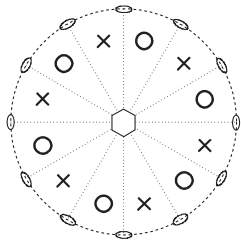
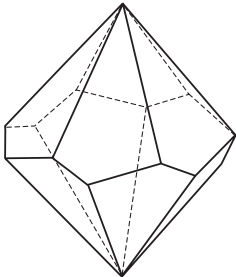
Pour les cristaux dont le réseau est hexagonal, les 5 classes du système trigonal doivent être rattachées au système hexagonal.

Classe $6/mmm (D_{6h})$ Éléments : $\frac{A_6}{M} \frac{3A'_2}{3M'} \frac{3A''_2}{3M''} C$

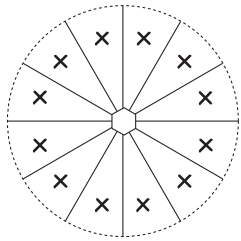
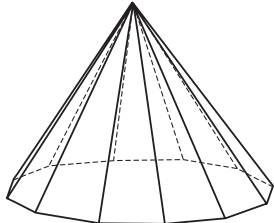
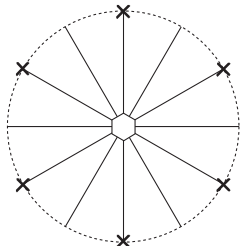
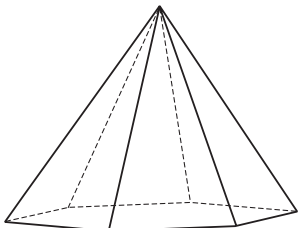
$\{hk.l\}$		 Dipyramide dihexagonale
------------	---	---

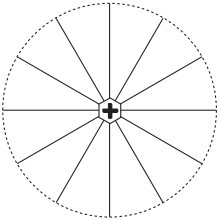
$\{h0.l\}$ $\{hh.l\}$		Dipyrámide hexagonale
$\{hk.0\}$		Prisme dihexagonal
$\{10.0\}$ $\{11.0\}$		Prisme hexagonal
$\{00.1\}$		Pinacoïde

Classe 622 (D_6) Éléments : $A_6 3A'_2 3A''_2$

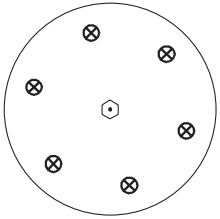
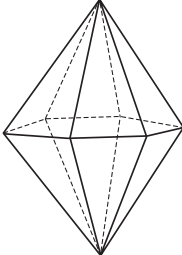
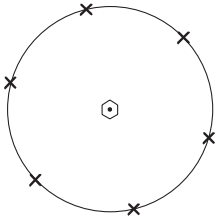
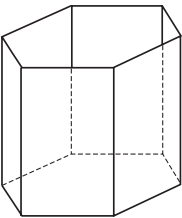
$\{hk.l\}$ $\{hh.l\}$		 Trapèzoèdre hexagonal
$\{h0.l\}$ $\{hh.l\}$		Dipyramide hexagonale
$\{hk.0\}$		Prisme dihexagonal
$\{10.0\}$ $\{11.0\}$		Prisme hexagonal
$\{00.1\}$		Pinacoïde

Classe 6mm (C_{6v}) Éléments : $A_6 3M' 3M''$

$\{hk.l\}$		 Pyramide dihexagonale
$\{h0.l\}$ $\{hh.l\}$		 Pyramide hexagonale

$\{\mathbf{hk.0}\}$		Prisme dihexagonal
$\{\mathbf{10.0}\}$ $\{\mathbf{11.0}\}$		Prisme hexagonal
$\{\mathbf{00.1}\}$		monoèdre

Classe 6/m (C_{6h}) Éléments : $\frac{A_6}{M}C$

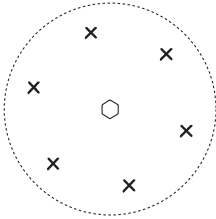
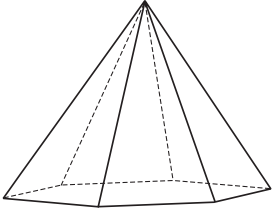
$\{\mathbf{hk.l}\}$		 Dipyramide hexagonale
$\{\mathbf{h0.l}\}$ $\{\mathbf{hh.l}\}$		Dipyramide hexagonale
$\{\mathbf{hk.0}\}$		 Prisme hexagonal
$\{\mathbf{10.0}\}$ $\{\mathbf{11.0}\}$		Prisme hexagonal
$\{\mathbf{00.1}\}$		Pinacoïde

Classe $\bar{6}2m$ (C_{3h}) Éléments : $\frac{A_3}{M} 3A'_2 3M''$

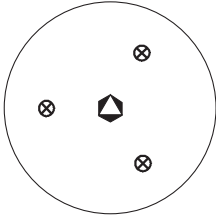
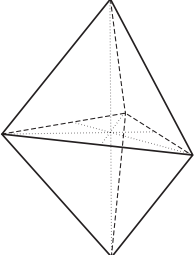
$\{hk.l\}$		
$\{h0.l\}$		
$\{hh.l\}$		
$\{hk.0\}$		

$\{10.0\}$		Prisme hexagonal
$\{11.0\}$		Prisme trigonal
$\{00.1\}$		Pinacoïde

Classe 6 (C_6) Élément : A_6

$\{hk.l\}$		 Pyramide hexagonale
$\{h0.l\}$ $\{hh.l\}$		Pyramide hexagonale
$\{hk.0\}$		Prisme hexagonal
$\{10.0\}$ $\{11.0\}$		Prisme hexagonal
$\{00.1\}$		Monoèdre

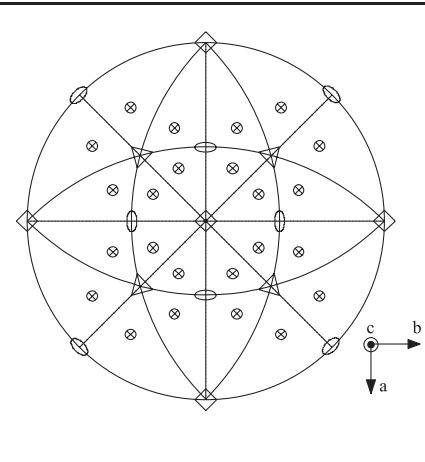
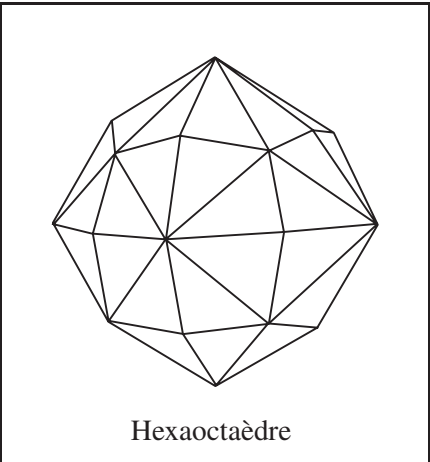
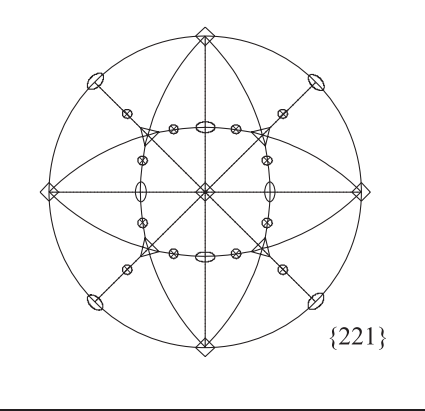
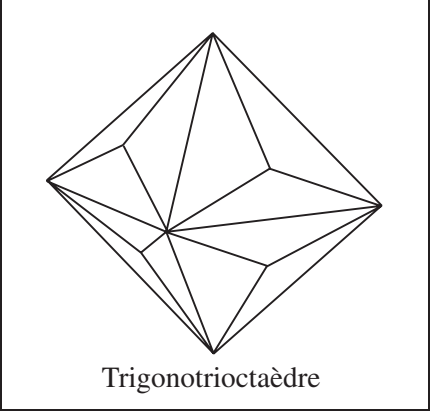
Classe $\bar{6}$ (C_{3h}) Élément : $\frac{A_3}{M}$

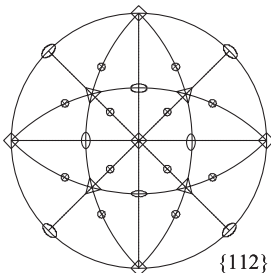
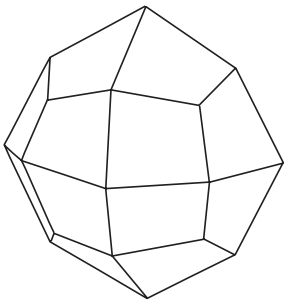
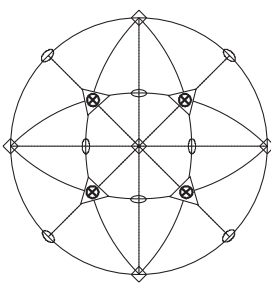
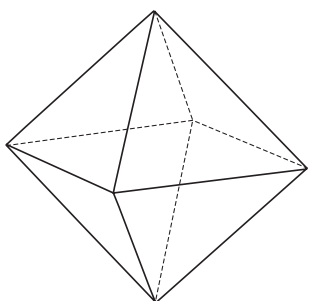
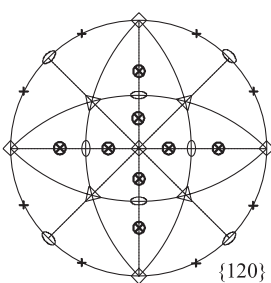
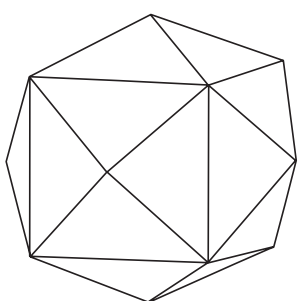
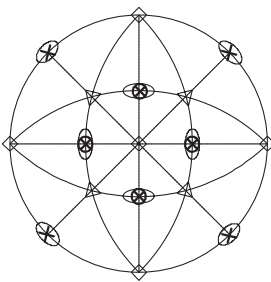
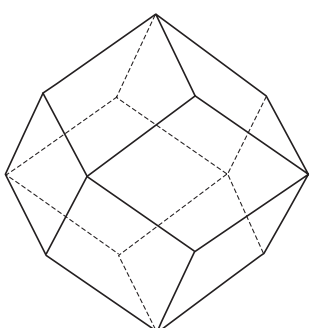
$\{hk.l\}$		 Pyramide trigonale
------------	---	--

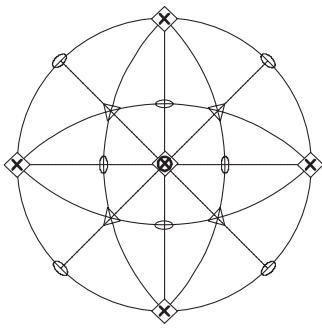
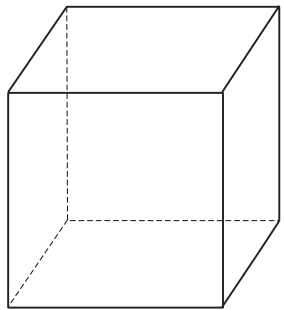
$\{h0.l\}$ $\{hh.l\}$		Dipyramide trigonale
$\{hk.0\}$		Prisme trigonal
$\{10.0\}$ $\{11.0\}$		Prisme trigonal
$\{00.1\}$		Pinacoïde

Système cubique

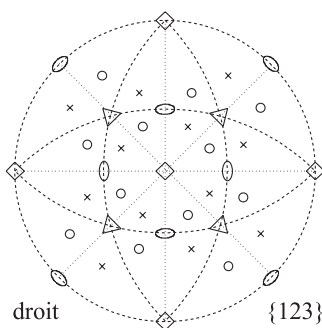
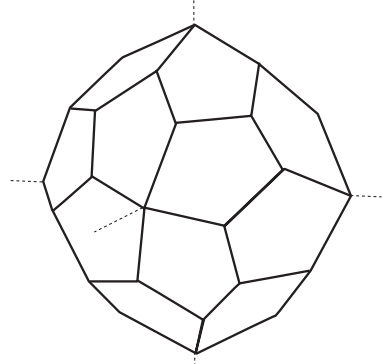
Classe $m\bar{3}m$ (O_h) Éléments : $\frac{3A_4}{3M} 4A_3 \frac{6A'_2}{6M'} C$

$\{hkl\}$		 Hexaoctaèdre
$\{hhl\}$ $h > l$		 Trigonotrioctaèdre

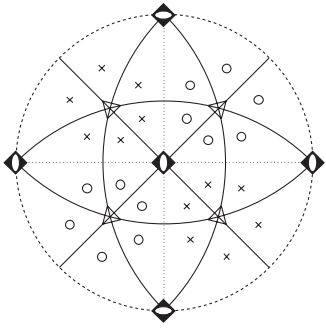
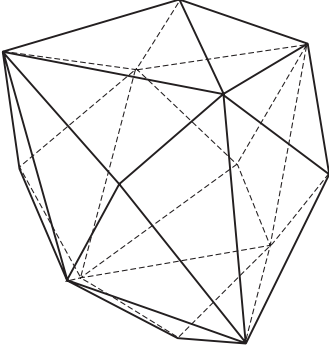
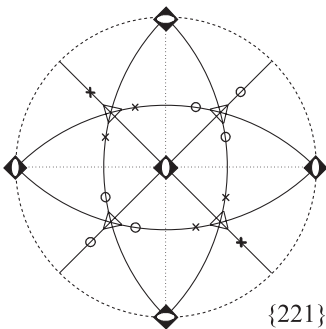
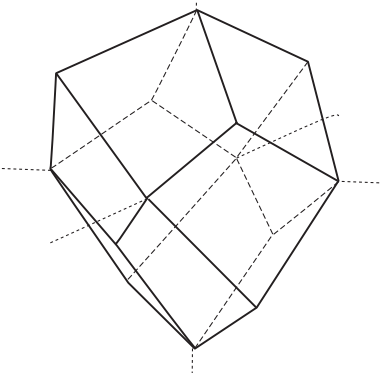
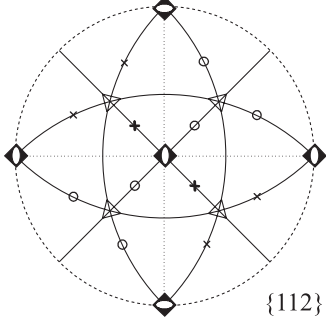
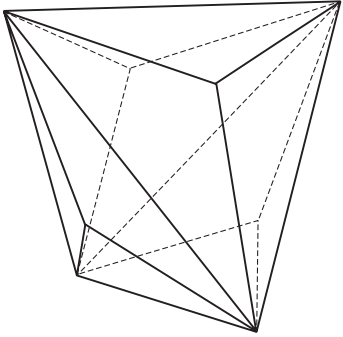
$\{hhl\}$ $h < \ell$	 {112}	 Tétragonotrioctaèdre
$\{111\}$		 Octaèdre
$\{hk0\}$	 {120}	 Tétrahexaèdre
$\{110\}$		 Dodécaèdre rhomboïdal

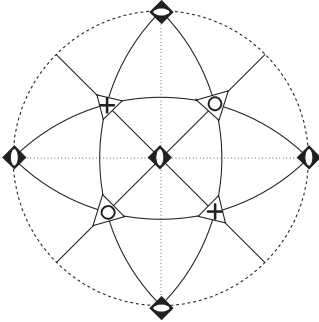
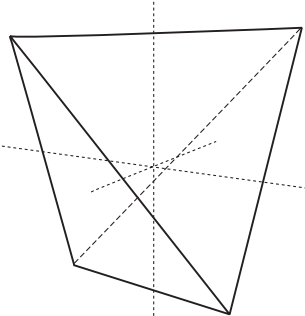
$\{110\}$		 Cube (Hexaèdre)
-----------	---	---

Classe 432 (O) Éléments : $3A_4$ $4A_3$ $6A'_2$

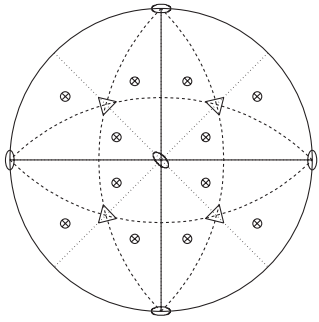
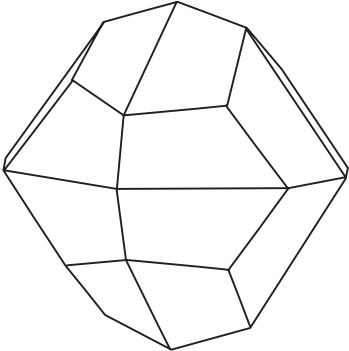
$\{hkl\}$	 droit $\{123\}$	 Pentagonotrioctaèdre (droit)
$\{hhl\}$ $h > \ell$		Trigonotrioctaèdre
$\{hhl\}$ $h < \ell$		Tétronotrioctaèdre
$\{111\}$		Octaèdre
$\{hk0\}$		Tétrahexaèdre
$\{110\}$		Dodécaèdre rhomboïdal
$\{100\}$		Cube

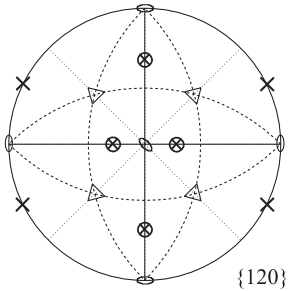
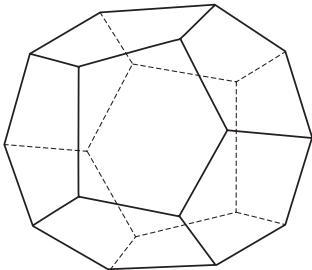
Classe $\bar{4}3m$ (T_d) Éléments : $3\bar{A}_4$ $4A_3$ $6M'$

$\{hkl\}$		 Hexatétrèdre
$\{hhl\}$ $h > l$	 $\{221\}$	 Téragonotritétrèdre
$\{hhl\}$ $h < l$	 $\{112\}$	 Trigonotritétrèdre

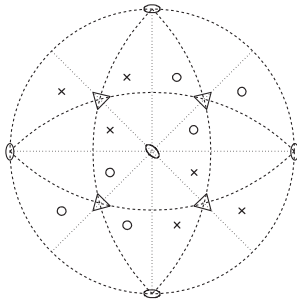
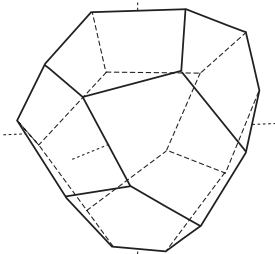
$\{111\}$		 Tétraèdre
$\{hk0\}$		Tétrahexaèdre
$\{110\}$		Dodécaèdre rhomboïdal
$\{100\}$		Cube

Classe **m3 (T_h)** Éléments : $\frac{3A_2}{3M} 4A_3 C$

$\{hkl\}$		 Didodécaèdre
$\{hhl\}$ $h > \ell$		Trigonotrioctaèdre
$\{hhl\}$ $h < \ell$		Téragonotrioctaèdre
$\{111\}$		Octaèdre

$\{hk0\}$		 Dodécaèdre pentagonal
$\{110\}$		Dodécaèdre rhomboïdal
$\{100\}$		Cube

Classe 23 (T) Éléments : $3A_2$ $4A_3$

$\{hkl\}$		 Pentagonotritétraèdre (gauche)
$\{hhl\}$ $h > \ell$		Téragonotritétraèdre
$\{hhl\}$ $h < \ell$		Trigonotritétraèdre
$\{111\}$		Tétraèdre
$\{hk0\}$		Dodécaèdre pentagonal
$\{110\}$		Dodécaèdre rhomboïdal
$\{110\}$		Cube

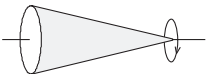
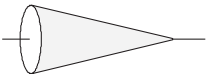
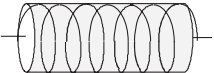
Groupes ponctuels non cristallographiques

Leur dénombrement s'effectue avec la méthode utilisée pour les groupes ponctuels cristallographiques en supprimant les contraintes liées au réseau.

Groupes cycliques	n	$5, 7, 8, 9, 10, \dots, \infty$
Groupes diédraux	$n2$	$52, 72, 822, 92, 10 \cdot 2 \cdot 2, \dots, \infty 2$
Groupes impropres	$\bar{n}$	$\bar{5}, \bar{7}, \bar{8}, \bar{9}, \bar{10}, \dots$
	n/m	$8/m, 10/m, \dots, \infty/m$ (n pair)
	nm	$5m, 7m, 8mm, 9m, 10mm, \dots, \infty m$
	$\bar{n}2$	$\bar{5}2, \bar{7}2, \bar{8}2m, \bar{9}2, \bar{10}m2, \dots$
	$\frac{n}{m}$	$\frac{8}{m}mm, \frac{10}{m}mm, \dots, \frac{\infty}{m}m = \frac{\infty}{m} \frac{2}{m}$ (n pair)
Groupes icosaédriques		$532, \bar{5}3 \frac{2}{m}$ (plusieurs axes principaux)

Les groupes *continus* ont un axe d'isotropie (∞). Il existe également les groupes sphériques (avec plusieurs axes d'isotropie) $\infty \infty$ et $\infty/m \infty/m$. La symétrie des objets du groupe $\infty \infty$ est celle d'une sphère remplie de liquide doué de pouvoir rotatoire et celle d'une sphère pour ceux du groupe $\infty/m \infty/m$.

Les 5 groupes continus avec un axe d'isotropie peuvent être représentés par les objets suivants (utilisables pour l'application des lois de Curie) :

∞		Cône tournant avec une vitesse uniforme.
∞/m		Cylindre tournant avec une vitesse uniforme. Vecteur axial (tenseur antisymétrique loi de transformation : $r'_i = \pm a_{ij} r_j$)
∞m		Cône de révolution. Vecteur polaire (tenseur, loi de transformation : $r'_i = a_{ij} r_j$)
$\infty 2$		Hélice droite infinie ou cylindre rempli d'un liquide doué de pouvoir rotatoire.
$\frac{\infty}{m} \frac{2}{m}$		Cylindre de révolution.

Annexe B

Les 17 groupes plans

Outre son intérêt didactique, l'étude des groupes plans trouve des applications en physique des surfaces. Ces groupes correspondent au pavage périodique du plan. Le graveur néerlandais Maurits Cornelis Escher¹ en a donné de nombreuses illustrations. L'identification des groupes utilisés dans ses gravures et la recherche des éléments de symétrie sont d'excellents exercices.

2.1 AXES DE ROTATION ET RÉSEAUX PLANS

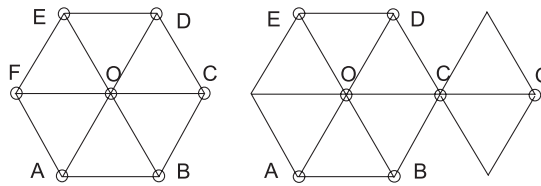
L'invariance du réseau lors des opérations de recouvrement impose que les seuls axes directs possibles sont les axes 1, 2, 3, 4 et 6. Pour les réseaux bidimensionnels, seuls les axes normaux au plan sont à prendre en compte. L'inversion est identique pour les symétries planes à un axe binaire (centre de symétrie). Il faut aussi envisager, en géométrie plane, la symétrie par rapport à une droite. On peut considérer cette droite comme la trace d'un miroir normal au plan : cette « ligne-miroir » est notée m .

Les restrictions sur les opérations de symétrie compatibles avec la périodicité d'un réseau plan font qu'il n'existe que **4 systèmes** possibles.

2.1.1 Système hexagonal

La maille est telle que : $a = b$ avec $\gamma = 2\pi/3$. Elle est compatible avec la présence d'axes 6 ou 3.

1. M. C. Escher, *Œuvre graphique*, B. Taschen, Köln, (1993).
Le monde de M. C. ESCHER, Chêne, Paris, (1972).



Un axe 6 en O génère à partir du nœud A les nœuds B, C, D, E et F. Un axe 3 en O génère seulement les nœuds C et E. Mais si la figure est un réseau, il existe aussi un axe 3 en C qui génère les nœuds B et D à partir de G. Le résultat final est donc identique.

2.1.2 Système carré

Les vecteurs de base sont : $a = b$ avec $\gamma = \pi/2$. La maille est compatible avec la présence d'axes 4.

2.1.3 Système oblique

Les vecteurs de base sont quelconques : $a \neq b$ avec $\gamma \neq \pi/2$. Une telle maille est compatible avec la présence d'axes 2.

2.1.4 Système rectangulaire

La maille est telle que : $a \neq b$ avec $\gamma = \pi/2$.

S'il existe une ligne miroir, l'invariance du réseau impose qu'elle soit parallèle à l'un des vecteurs de base et normale à l'autre : le réseau est rectangulaire.

2.2 MAILLES DE BRAVAIS

On recherche les translations non entières du réseau qui conservent sa symétrie globale. Pour le système hexagonal, on peut envisager des translations du type : $\mathbf{t}_1 = 1/3\mathbf{a} + 2/3\mathbf{b}$ et $\mathbf{t}_2 = 2/3\mathbf{a} + 1/3\mathbf{b}$ mais il existe alors une maille simple de même symétrie.

Dans tous les réseaux, les translations $\mathbf{a}/2$ ou $\mathbf{b}/2$ sont à exclure car elles ne conservent pas la symétrie (hexagonal, carré) ou elles permettent de définir une maille plus petite (oblique, rectangulaire).

La translation $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ ne conserve pas la symétrie hexagonale, conduit à une maille plus petite dans les réseaux carré et oblique, mais conserve la symétrie d'une maille rectangulaire qui est alors centrée.

Il existe donc 5 mailles de Bravais planes :

Oblique primitif **p**,
 Rectangulaire primitif **p** et rectangulaire centré **c**,
 Carré primitif **p**,
 Hexagonal primitif **p**.

Pour distinguer les réseaux plans des réseaux à trois dimensions, on note la maille de Bravais avec une minuscule.

2.3 CLASSES PLANES

L'association des opérateurs de symétrie plane (axes et lignes miroirs) conduit aux 10 groupes plans (notations identiques à celle des groupes ponctuels). Dans le tableau C.1, les 4 classes holoèdres (ayant la symétrie du réseau) sont notées en gras et les 6 classes de Laue en italique.

Tableau B.1 Les 10 classes planes

Oblique	1	2		
Rectangulaire	m	2mm		
Carré	4	4mm		
Hexagonal	3	3m	6	6mm

2.4 GROUPES PLANS

Le produit des opérations de symétrie ponctuelle par le groupe des translations génère une seule opération de symétrie nouvelle, la ligne miroir avec glissement notée *g* (de l'anglais *glide*) et représentée par des tirets.

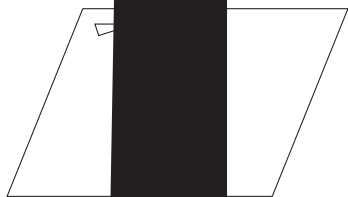
La composition de toutes les opérations possibles conduit aux 17 groupes plans dont le principe de construction est identique à celui des groupes d'espace. La méthode de notation est également identique.

Tableau B.2 Les 17 groupes plans

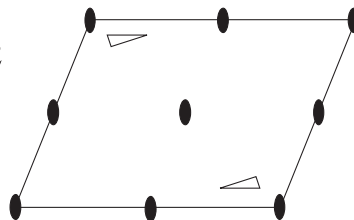
Classes	Groupes			
1	p1			
2	p2			
m	pm	pg	cm	
2mm	p2mm	p2mg	p2gg	c2mm
4	p4			
4mm	p4mm	p4gm		
3	p3			
3m	p3m1	p31m		
6	p6			
6mm	p6mm			

Les représentations des 17 groupes plans sont données ci-après. Quand la lisibilité du schéma le permet, on représente l'ensemble des objets équivalents contenus dans la maille.

p1



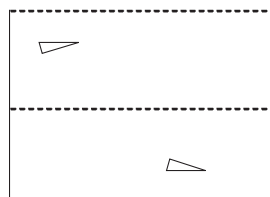
p2

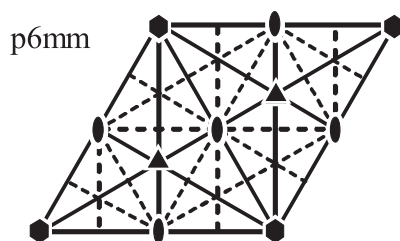
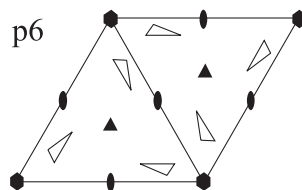
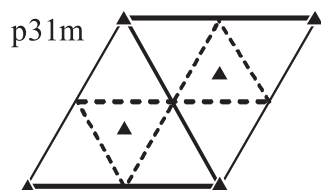
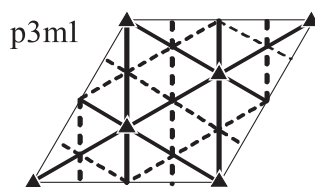
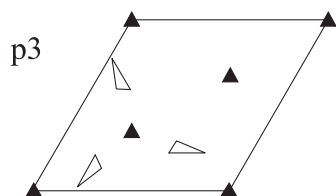
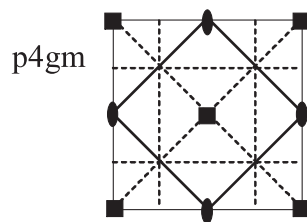
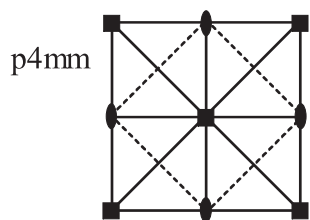


pm



pg

cm
(cg)



Annexe C

Les 230 groupes d'espace

Classes	Groupes d'espace						
Triclinique	2 groupes (1 à 2) :						
1	P1						
$\bar{1}$	$P\bar{1}$						
Monoclinique	13 goupes (3 à 15) :						
2	P2	P2 ₁	C2				
m	Pm	Pc	Cm	Cc			
2/m	P2/m	P2 ₁ /m	C2/m	P2/c	P2 ₁ /c	C2/c	
Orthorhombique	59 groupes (16 à 74) :						
222	P222	P222 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C222 ₁	C222	F222
	I222	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁					
mm2	Pmm2	Pmc2 ₁	Pcc2	Pma2	Pca2 ₁	Pnc2	Pmn2 ₁
	Pba2	Pna2 ₁	Pnn2	Cmm2	Cmc2 ₁	Ccc2	Amm2
	Abm2	Ama2	Aba2	Fmm2	Fdd2	Imm2	Iba2
	Ima2						
mmm	Pmmm	Pnnn	Pccm	Pban	Pmma	Pnna	Pmna
	Pcca	Pbam	Pccn	Pbcm	Pnnm	Pmmn	Pbcn
	Pbca	Pnma	Cmcm	Cmca	Cmmm	Cccm	Cmma
	Ccca	Fmmm	Fddd	Immm	Ibam	Ibca	Imma

<i>Tétragonal</i>	68 groupes (75 à 142) :						
4	P4	P4 ₁	P4 ₂	P4 ₃	I4	I4 ₁	
$\bar{4}$	P $\bar{4}$	I $\bar{4}$					
4/m	P4/m	P4 ₂ /m	P4/n	P4 ₂ /n	I4/m	I4 ₁ /a	
422	P422	P42 ₁ 2	P4 ₁ 22	P4 ₁ 2 ₁ 2	P4 ₂ 22	P4 ₂ 2 ₁ 2	P4 ₃ 22
	P4 ₃ 2 ₁ 2	I422	I4 ₁ 22				
4mm	P4mm	P4bm	P4 ₂ cm	P4 ₂ nm	P4cc	P4nc	P4 ₂ mc
	P4 ₂ bc	I4mm	I4cm	I4 ₁ md	I4 ₁ cd		
$\bar{4}2m$	P $\bar{4}2m$	P $\bar{4}2c$	P $\bar{4}2_1m$	P $\bar{4}2_1c$	P $\bar{4}m2$	P $\bar{4}c2$	P $\bar{4}b2$
	P $\bar{4}n2$	I $\bar{4}m2$	I $\bar{4}2c$	I $\bar{4}2m$	I $\bar{4}2d$		
4/mmm	P4/mmm	P4/mcc	P4/nbm	P4/nnc	P4/mbm	P4/mnc	P4/nmm
	P4/ncc	P4 ₂ /mmc	P4 ₂ /mcm	P4 ₂ /nbc	P4 ₂ /nnm	P4 ₂ /mbc	P4 ₂ /mnm
	P4 ₂ /nmc	P4 ₂ /ncm	I4/mmm	I4/mcm	I4 ₁ /amd	I4 ₁ /acd	
<i>Trigonal</i>	25 groupes (143 à 167) :						
3	P3	P3 ₁	P3 ₂	R3			
$\bar{3}$	P $\bar{3}$	R $\bar{3}$					
32	P321	P3 ₁ 12	P3 ₁ 21	P3 ₂ 12	P3 ₂ 21	R32	
3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c	
$\bar{3}m$	P $\bar{3}1m$	P $\bar{3}1c$	P $\bar{3}m1$	P $\bar{3}c1$	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}c$	
<i>Hexagonal</i>	27 groupes (168 à 194) :						
6	P6	P6 ₁	P6 ₅	P6 ₂	P6 ₄	P6 ₃	
$\bar{6}$	P $\bar{6}$						
6/m	P6/m	P6 ₃ /m					
622	P622	P6 ₁ 22	P6 ₅ 22	P6 ₂ 22	P6 ₄ 22	P6 ₃ 22	
6mm	P6mm	P6cc	P6 ₃ cm	P6 ₃ mc			
$\bar{6}2m$	P $\bar{6}m2$	P $\bar{6}c2$	P $\bar{6}2m$	P $\bar{6}2c$			
6/mmm	P6/mmm	P6/mcc	P6 ₃ /mcm	P6 ₃ /mmc			
<i>Cubique</i>	36 groupes (195 à 230) :						
23	P23	F23	I23	P2 ₁ 3	I2 ₁ 3		
m $\bar{3}$	Pm $\bar{3}$	Pn $\bar{3}$	Fm $\bar{3}$	Fd $\bar{3}$	Im $\bar{3}$	Pa $\bar{3}$	Ia $\bar{3}$
432	P432	P4 ₂ 32	F432	F4 ₁ 32	I432	P4 ₃ 32	P4 ₁ 32
	I4 ₁ 32						
$\bar{4}3m$	P $\bar{4}3m$	F $\bar{4}3m$	I $\bar{4}3m$	P $\bar{4}3n$	F $\bar{4}3c$	I $\bar{4}3d$	
m $\bar{3}m$	Pm $\bar{3}m$	Pn $\bar{3}n$	Pm $\bar{3}n$	Pn $\bar{3}m$	Fm $\bar{3}m$	Fm $\bar{3}c$	Fd $\bar{3}m$
	Fd $\bar{3}c$	Im $\bar{3}m$	Ia $\bar{3}d$				

Le classement des groupes dans ce tableau est celui des tables internationales et correspond aux groupes « standards » (le choix des vecteurs de base respecte les conventions). Un choix différent des vecteurs de base implique en général une modification du nom du groupe. Pour respecter les notations des tables internationales, les classes cubiques m $\bar{3}$ et m $\bar{3}m$ sont notées m $\bar{3}$ et m $\bar{3}m$. Noter aussi la nomenclature des groupes trigonaux dont la maille est hexagonale.

Annexe D

Programmes d'application

Vous trouverez à l'adresse :

<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/cristallo/cristal.html>

le fichier téléchargeable **setupfr.exe** (taille 764 ko) contenant un certain nombre de logiciels de cristallographie que j'ai écrit à l'intention de mes étudiants et qui m'ont aussi servi à réaliser les illustrations de ce manuel.

C'est un fichier compacté avec auto-installation. Après chargement sur votre machine, faites un double clic sur le nom du fichier pour lancer la procédure d'installation des fichiers et du programme de désinstallation. L'ensemble des fichiers occupe après installation environ 2 Mo sur le disque. Tous les programmes sont écrits en **Visual-Basic™** version 3 et **fonctionnent uniquement sur des compatibles PC.**

- Le programme **GP** (pour groupes ponctuels) permet la visualisation des projections stéréographiques des éléments de symétrie des 32 groupes ponctuels ainsi que celles de toutes les formes possibles. Il autorise également tous les calculs classiques dans les réseaux directs et réciproques y compris l'étude des zones. Une option permet le tracé des abaques de Wulff et des réseaux polaires. Avec ce programme, les calculs dans les réseaux sont immédiats. L'utilisateur ne doit pas oublier que dans les réseaux non cubiques, ces calculs sont en fait complexes et nécessitent souvent plusieurs changements d'axes. L'option « *Forme associée* » du menu « *Afficher* » permet de visualiser le faciès après avoir effectué le choix des indices h , k et l . Toutes les faces ont le même développement. (*Voir les chapitres 2, 3, 6 du manuel*)
- Le programme **SPACE** (pour groupes d'espace) permet de visualiser les projections des 230 groupes d'espace ainsi que les positions équivalentes et conditions d'extinction systématiques. Le programme respecte les conventions des *Tables Internationales de Cristallographie*. (*Voir les chapitres 7, 8 du manuel*)
- Le programme **SYM** permet de visualiser les éléments de symétrie et les produits d'éléments de symétrie dans les cristaux. Il permet en particulier de déterminer la

rotation équivalente à un produit de deux rotations quelconques. Une version Java de ce programme est également disponible sur le site. (*Voir les chapitres 4, 6, 7 du manuel*)

- Le programme **FORMS** permet de visualiser le faciès de quelques cristaux et de rechercher leurs éléments de symétrie. Les fichiers de données sont dans le répertoire nommé « \for ». On trouvera aussi des exemples de la même forme avec des développements différents des faces.
- Les programmes **LAUE** et **BRAGG** permettent la simulation de la position des taches de diffraction de cristaux, dont la structure est connue, par diverses techniques. *Les intensités ne sont pas calculées.* Des sorties graphiques à l'échelle 1 permettent la comparaison avec des spectres réels. J'ai utilisé le programme LAUE dans mon laboratoire pour orienter puis tailler des cristaux dépourvus de faces naturelles. (*Voir les chapitres 10, 11, 12, 13 du manuel*)
- Le programme **CRIS** permet la visualisation de structures cristallines et les calculs classiques de distances et d'angles ainsi que les études de coordinence. Dans le répertoire nommé « \cri », on trouvera des fichiers de données relatifs à de nombreuses structures types. L'utilisation d'une imprimante couleurs est conseillée. (*Voir le chapitre 16 du manuel*)

Certains des programmes sont accompagnés par un fichier d'aide aux normes Windows. Pour obtenir l'aide sur un menu, mettre celui-ci en surbrillance puis presser la touche F1. Ces fichiers d'aide contiennent également des rappels théoriques.

Notes techniques : Tous les programmes fonctionnent sur des « PC » dotés d'une version de « Windows ? » postérieure à 3.0 (3.1, 95, NT, 98...) et d'une carte graphique ayant une résolution au moins égale à 640 par 480. Il n'y a pas d'exigences particulières au niveau mémoire mais il est nécessaire d'utiliser une machine dotée d'un processeur assez rapide (minimum DX4-100 ou Pentium 75). Tous les programmes sont écrits en « Visual Basic » version 3.0. J'ai renoncé à utiliser les versions suivantes à cause de la taille des bibliothèques d'exécution.

Le programme d'installation a été contrôlé sur diverses machines fonctionnant sous Windows 3.1, 95, 98 et sous Windows NT.

Les programmes ont été testés avec de nombreuses imprimantes. La dimension exacte des sorties graphiques peut varier légèrement (quelques %) en fonction du type de l'imprimante et du driver utilisé. Tous les programmes sont dotés de sorties au format HPGL. Pour l'incorporation, sans pertes d'informations, de ces fichiers dans une application, il faut utiliser un filtre d'importation qui respecte la norme PCL5.

Le programme « vbrun300.dll » est copié dans le répertoire C :\windows\system et n'est pas retiré par le programme de désinstallation car beaucoup d'autres programmes utilisent cette bibliothèque d'exécution.

Ces logiciels sont accessibles en l'état et l'auteur ne pourra être tenu pour responsable de tout dommage de quelque nature que ce soit lié à leur utilisation. Leur usage à des fins autres que pédagogiques suppose l'accord de l'auteur.

Bibliographie

International Tables for Crystallography

volume A : Space-group Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989)

volume B : Reciprocal lattice, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993)

volume C : Mathematical, Physical and Chemical Tables, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992)

Tables Internationales de Cristallographie IV

AZAROFF L. V. BUERGER M. J. – *The powder method in x-ray crystallography*, McGraw-Hill, New-York (1958).

BACON G. E. – *Neutron Diffraction*. Oxford University Press, New-York (1975).

BORCHARDT – OTT W. – *Crystallography*. Springer-Verlag, Berlin (1993).

BORN M. and WOLF E. – *Principles of Optics*, Pergamon, London, 6th Edition (1980).

BOUASSE H. – *Cristallographie géométrique*. Delagrave, Paris (1929).

BUERGER M. J. – *The precession method*. Wiley, New-York (1964).

BUERGER M. J. – *Introduction to crystal geometry*. McGraw-Hill, New-York (1971).

COMPTON A.H. – *Phil. Mag.* 45, 1121, (1923).

EBERHART J.-P. – *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, Paris (1989).

- FORSTER R. – *Helv. Phys. Acta.* 1, 18, (1927).
- GIACOVAZZO C. – *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography. Oxford University Press, New-York (1992).
- GUINIER A. – *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris (1964).
- HAYMANN P. – *Théorie dynamique de la microscopie et diffraction électronique*. PUF, Paris (1974).
- HERMANN C. – *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*. Gebrüder Borntraeger, Berlin (1935).
- HULIN M. BETBEDER O. – *Théorie des groupes appliquée à la physique*. Éditions de Physique, Les Ulis (1991).
- JAMES R.W. – *The optical principles of the diffraction of x-rays*, G. Bell and Sons, London, (1967).
- JANOT C. – *Quasicrystals*. Clarendon Press, Oxford (1992).
- JEFFERY J. W. – *Methods in X-Ray cristallography*, Academic Press, Londres (1971).
- KIESSIG H. – *Ann. Der Physik.* 10, 715, (1931).
- LEKNER J. – *Theory of reflection of electromagnetic and particle waves*. Martinus Nijhoff Publishers (1987).
- MEGAW H. D. – *Crystal structures : a working approach*. Saunders, Philadelphie (1973).
- NYE J. F. – *Propriétés physiques des cristaux*. Dunod, Paris (1961).
- PARRAT L.G. – *Phys. Rev.* 95, 359, (1954).
- PETIT R. – *Ondes Electromagnétiques en radioélectricité et en optique*. Masson, (1989).
- PRINS J.A., ZEIT F. – *Physik.* 47, 479, (1928).
- SIVARDIERE J. – *La symétrie en mathématique, physique et chimie*. PUG, Grenoble (1995).
- VIDAL B. and VINCENT P. – *Applied Optics.* 23, 1794, (1984).
- WYCKOFF R. W. G. – *Crystal structures, Vol 1-6*. J. Wiley, New-York (1962-1971).

Index

A

amorphe, 160, 225, 226, 230
angle critique, 249, 258
anticathode, 107–112, 114, 115, 124,
139–141, 157, 167, 230, 231, 280,
282, 284, 286, 288, 289
Auger, 113
axe
de zone, 18, 26, 30, 142, 295
hélicoïdal, 44, 45, 86, 87, 92, 99, 187,
288, 301, 318

B

blende, 188, 199, 214, 215, 319
Bragg, 113, 130–133, 137, 139–141,
148, 150, 156, 159, 162, 164, 165,
173, 182, 231, 279, 360
Buerger, 145, 151, 152, 154, 186, 289

C

calcite, 208, 209, 269, 293
classe, 32, 58, 60, 62, 63, 65–67, 69, 70,
80, 82, 92–98, 103, 105, 136, 145,

184–186, 267, 269, 271, 272, 274,
280, 285, 287, 295, 300, 301, 317,
319, 321–329, 331–339, 341–345,
347–350, 354, 357, 358
coefficient d'absorption, 106, 112, 113,
179, 180, 232
conditions de Laue, 129, 130, 133, 182
coordinence, 200, 201, 203–206, 209,
212, 215, 220, 279, 318, 360
coordonnées réduites, 21, 78, 105, 135,
205, 206, 210, 213, 215, 216, 276,
279–281, 286, 288, 289, 307, 308,
318
covalente, 198, 199, 214, 216
CsCl, 173
cubique, 24, 33–35, 62, 64–68, 74, 80–
82, 90, 99, 101, 135, 136, 144, 150,
162–164, 172, 179, 184, 185, 188,
204, 205, 208–217, 219, 240, 267–
269, 276–282, 284–287, 291, 292,
294, 297, 305–307, 309, 311, 313,
315, 316, 319, 322, 345, 358, 359
cuprite, 216, 280, 310

D

- densité électronique, 124–126, 128, 133, 134, 189, 191, 193, 221–223, 240
- diamant, 90, 171, 188, 214, 276, 278, 305–307
- diffraction, 11, 70, 105–107, 114, 115, 118, 120–122, 124, 125, 127–145, 147–153, 155, 156, 158–162, 164, 165, 168–170, 172–183, 186, 188, 192, 193, 195, 221, 224–226, 229, 234, 236, 241, 268, 277, 279, 282, 284, 286, 308, 315, 360
- diffusion
 - anomale, 136
 - Compton, 112, 122, 123
 - Thomson, 112, 123

E

- électron, 107–111, 113, 116, 122–125, 127, 138, 168, 175, 177, 180–182, 189, 190, 197–200, 214, 222, 227, 228, 230, 231
- énantiomorphe, 38
- Ewald, 130, 131, 133, 137, 138, 140–142, 147–152, 159, 182, 313

F

- facteur
 - de Debye-Waller, 133, 134
 - de diffusion atomique, 106, 125–127, 133–136, 138, 172, 222, 225, 240, 277, 283
 - de Lorentz, 136–138, 283
 - de structure, 128, 130, 134–136, 138, 172, 173, 186, 187, 189, 191–193, 222, 240, 243, 276, 277, 280, 286, 305, 307, 310, 316
 - de température, 134

formule de Stern, 227, 229

G

- graphite, 157, 175, 216
- groupe
 - cyclique, 51
 - d'espace, 5, 7, 67, 84–86, 91–95, 98, 99, 154, 158, 173, 184, 187, 188, 191, 195, 205–207, 209, 211, 214–216, 240, 273, 274, 279, 280, 282, 285, 288, 289, 297, 299, 300, 354, 357, 359
 - diédraux, 51
 - impropre, 53, 54, 60–62, 351
 - propre, 53–55, 57, 60–62
 - symmorphique, 93, 95, 96

H

- Hermann-Mauguin, 39
- hexagonal, 3, 64–66, 69, 73, 74, 78–80, 99, 164, 209–211, 215, 216, 219, 237, 268, 269, 276, 281, 284, 286, 288, 292, 304, 316–318, 329–334, 339–344, 352–354, 358
- holoédrie, 66

I

- indice de réfraction, 247, 248, 250, 254, 256
- indices de Miller, 11, 14–16, 79, 80, 171, 237, 267, 269, 272, 291, 292, 315, 316
- ionique, 188, 197–201, 203, 204, 318

L

- Laue, 70, 107, 129, 130, 133, 136, 139, 140, 142–145, 182, 185, 319, 354, 360
- loi de Friedel, 70, 136, 142, 185

M

maille, 8
matrice
 homogène, 47, 239, 240
 rotation, 45
mériédrie, 66, 184
miroir de glissement, 45, 89, 90, 92, 99, 186, 187, 301
monochromateur, 114, 124, 156, 157, 160, 164, 165, 167, 168, 176, 228
monoclinique, 12, 15, 32, 64–66, 69, 73, 74, 77, 93, 99, 101, 236, 268, 276, 285, 291, 292, 295, 303, 324, 357
motif, 6, 62, 106, 121, 122, 128, 133, 135, 138, 173, 204, 206, 208, 209, 214, 219, 239, 240, 242, 284, 289, 313, 320

N

NaCl, 173
neutron, 174–180, 279, 308
nœud, 8

O

opération de symétrie, 5–7, 36–39, 43, 45–48, 50, 51, 53, 55, 80, 84–86, 92, 96, 101, 105, 185, 186, 239, 301, 352, 354
orbite, 98
orthorhombique, 15, 64–66, 69, 73, 74, 77, 90, 92, 99, 101, 103, 164, 167, 209, 267, 274, 276, 289, 295, 300, 304, 308, 314, 315, 326–328, 357

P

paramètre de maille, 32, 33, 112, 136, 149–151, 154, 155, 162, 168, 171, 173, 174, 179, 183, 184, 206–208, 210, 214–216, 271, 278, 279, 284, 285, 308, 317

plan réticulaire, 10
pôle, 22–26, 29, 30, 32, 33, 41, 55–59, 70, 280, 294, 297, 322
position équivalente, 88, 93, 98, 99, 105, 188, 239, 240, 276, 289, 359
profondeur de pénétration, 256, 257
projection
 gnomonique, 143, 144, 182
 stéréographique, 22–24, 31–34, 37, 48, 55, 57, 69, 70, 267, 270–272, 275, 280, 295, 297

R

rangée, 8, 9, 11, 13, 14, 16–21, 30, 35, 59, 69, 79, 81, 93, 129, 130, 141, 142, 147–151, 172, 182, 184, 235–237, 268, 269, 273, 280, 284–287, 289, 291–293, 296, 310, 313, 317
rayon X, 106, 107, 112, 115, 118, 120, 122–124, 128, 177–179, 181, 225, 283
rayonnement synchrotron, 109
réflexion spéculaire, 245, 254
relations de Fresnel, 250, 252, 256
repère international, 20, 21, 236
réseau(x), 5
 de Bravais, 70, 72, 74, 277
 direct, 8, 10–14, 16, 18–21, 74–77, 81, 141, 149, 235–237, 268, 281, 359
 réciproque, 11–14, 17, 18, 21, 74–76, 79, 81, 130, 131, 133–137, 140, 141, 143–145, 147–154, 159, 193, 224, 235, 236, 268, 272, 273, 281, 292, 296, 297, 311, 313
rotation
 impropre, 43
 propre, 43, 44, 46, 47, 56, 86, 95, 239
rutile, 173

S

Schönflies, 39

stéréogramme, 25, 28, 30, 271, 272, 287

strate, 148–151, 280, 284–286, 288, 289, 297, 310, 313, 314

système, 4, 7, 14, 21, 23, 33, 35, 39, 55–58, 62–66, 71, 73, 74, 76–78, 80–82, 93, 99, 103, 108, 121–123, 153–155, 162, 165, 166, 168–170, 173, 182, 201, 203, 209, 210, 216, 228, 229, 231, 234, 241, 242, 269, 276, 282, 284, 286, 287, 292, 302, 321–324, 326, 329, 334, 339, 345, 352, 353

T

tenseur métrique, 9

tétragonal, 33, 64–66, 69, 73, 74, 81, 92, 95, 99, 164, 172, 213, 217, 236,

268, 269, 272, 274, 276, 278, 286, 291–293, 300, 303, 306, 314–316, 334–339, 358

transformation de Fourier, 11, 189, 229

triclinique, 64–66, 69, 73, 74, 76, 77, 99, 323, 357

trigonal, 64–66, 69, 73, 74, 79, 99, 164, 209, 237, 243, 269, 272, 281, 282, 284, 286, 295, 311, 329, 331–334, 339, 343–345, 358

V

vecteurs de base, 8

Z

zone, 18, 26, 28–30, 32, 33, 108, 113, 141, 142, 149, 153, 168, 170, 185, 272, 286, 289, 295, 359

050198 - (I) - (1,5) - OSB 80° - PUB - MPN

Achevé d'imprimer sur les presses de
SNEL Grafics sa
Z.I. des Hauts-Sarts - Zone 3
Rue Fond des Fourches 21 – B-4041 Vottem (Herstal)
Tél +32(0)4 344 65 60 - Fax +32(0)4 286 99 61
janvier 2007 — 40964

Dépôt légal : mars 2007
Dépôt légal de la 1^{re} édition : octobre 1995

Imprimé en Belgique

Jean-Jacques Rousseau
Alain Gibaud



3^e édition

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de 3^e année de Licence et de Master de Physique, Chimie et Sciences de la Terre, ainsi qu'aux élèves des écoles d'ingénieurs.

Le manuel introduit les principes de base de la cristallographie géométrique, par l'étude des réseaux, des opérations de symétrie, du dénombrement et de la construction des groupes ponctuels et des groupes d'espace. L'ouvrage se consacre aussi à la radiocristallographie en décrivant la production des rayons X et leurs propriétés, avec l'étude de la diffraction. Des applications et des exercices corrigés illustrent les points importants du cours.

Cette 3^e édition, entièrement actualisée, est enrichie d'un nouveau chapitre sur les nouvelles techniques de détermination des structures cristallines comme la réflectométrie X et les détecteurs utilisés dans le domaine des nanotechnologies.

Un atlas des formes cristallographiques est proposé sur le web, ainsi qu'un programme de visualisation et de simulation.



9 782100 501984

6494421

ISBN 978-2-10-050198-4

www.dunod.com

