

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière  
Département des sciences de la matière



---

# Polycopié de Cours Cristallographie

---

3<sup>ème</sup> année licence LMD  
Département des sciences de la matière  
Filière : Chimie

Réalisé par :

**Dr. Hakima YAHY**

- 2017 -

# Avant-propos

Ce polycopié de cours de cristallographie a été rédigé à l'intention des étudiants de 3<sup>ème</sup> année licence chimie-physique qui préparent, dans le cadre de la réforme L.M.D., une licence dans le domaine des "Sciences de la Matière". Il est conforme au programme officiel. Il a été rédigé dans le but de permettre d'avoir un outil de travail et de référence recouvrant les connaissances qui leur sont demandés.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des généralités et des notions de base comme la notion de la maille et de la structure cristalline, les plans réticulaires et les indices de Miller, les réseaux de Bravais etc..... . Ces notions sont indispensables pour bien entamer l'étude de la cristallographie.

Le deuxième chapitre est réservé à la définition du réseau réciproque qui est indispensable pour l'étude du phénomène de diffraction des rayons X par les structures cristallines. Les équations essentielles qui expriment les relations entre les paramètres de maille du réseau direct et ceux du réseau réciproque sont données.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude des opérations de symétrie qui ont conduit aux quatorze réseaux de Bravais.

Dans le quatrième chapitre, les rayons X sont abordés pour décrire leur utilisation dans la détermination des structures cristallines.

Bien que l'élaboration de ce manuscrit soit faite avec le plus grand soin, il reste bien évidemment perfectible. Je remercie d'avance toute personne me rapportant des remarques ou commentaires.

# Table des matières

<b>Avant-propos</b> .....	2
<b>Chapitre I : Généralités et notions de cristallographie</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	7
<b>I.2. Etat cristallin</b> .....	8
<b>I.2.1. Cristal idéal</b> .....	8
<b>I.2.2. Cristal Réel</b> .....	9
<b>I.3. Maille, réseau, motif et structure cristalline</b> .....	9
<b>I.3.1. Définition de la maille</b> .....	9
<b>I.3.1.1. Maille de Wigner-Seitz</b> .....	10
<b>I.3.2. Définition du réseau</b> .....	11
<b>I.3.3. Définition du motif</b> .....	12
<b>I.3.4. Définition de la structure cristalline</b> .....	12
<b>I.4. Réseaux de Bravais</b> .....	13
<b>I.4.1. Symétrie et classification</b> .....	13
<b>I.4.2. Plans réticulaires</b> .....	14
<b>I.4.3. Rangées réticulaires</b> .....	15
<b>I.5. Coordinence</b> .....	16
<b>I.5.1. Définition</b> .....	16
<b>I.5.2. Compacité ou densité d'empilement</b> .....	16
<b>I.5.3. Masse volumique</b> .....	17
<b>Chapitre II : Réseau réciproque</b>	
<b>II.1. Introduction</b> .....	19
<b>II.2. Réseau réciproque</b> .....	19
<b>II.2.1. Définition</b> .....	19
<b>II.2.2. Propriétés du réseau réciproque</b> .....	20
<b>II.2.3. Distance interréticulaire <math>d_{hkl}</math></b> .....	21
<b>II.2.4. Première zone de Brillouin</b> .....	23
<b>Chapitre III : La symétrie dans les cristaux</b>	
<b>III.1. Introduction</b> .....	25
<b>III.2. Eléments de symétrie</b> .....	25
<b>III.3. Opérations de symétrie d'orientation : symétrie des figures finies</b> .....	26
<b>III.3.1. La rotation</b> .....	26
<b>III.3.1.1. Opérateurs</b> .....	28
<b>III.3.1.2. Représentations graphiques et symboles</b> .....	30
<b>III.3.2. La réflexion</b> .....	30
<b>III.3.2.1. Représentation graphique</b> .....	30

III.3.2.2. Opérateurs.....	31
III.3.3. L'inversion.....	31
III.3.3.1. Opérateurs.....	33
III.3.4. La roto-inversion.....	33
III.3.4.1. Représentations graphiques et symboles .....	34
III.3.4.2. Opérateurs.....	35
III.3.5. La roto-réflexion.....	35
III.3.5.1. Opérateurs.....	39
III.3.6. Eléments de symétrie de quelques figures finies.....	40
III.4. Opérations de symétrie de position : symétrie des figures infinies.....	40
III.4.1. La translation pure.....	41
III.4.2. Les axes hélicoïdaux.....	41
III.4.2.1. Symboles et représentations graphiques.....	42
III.4.2.2. Opérateurs.....	43
III.4.3. Les plans de glissement.....	43
III.4.3.1. Symboles et représentations graphiques.....	43
III.5. Projection stéréographique.....	44
III.5.1. Introduction.....	44
III.5.2. Principe.....	45
III.5.3. Représentation des axes de rotation directs.....	45
III.5.4. Représentation des axes inverses.....	46
III.5.5. Identité entre les opérations de symétrie.....	47
III.6. Groupes de symétrie.....	48
III.6.1. Groupes ponctuels à trois dimensions.....	48
III.6.1.1. Représentation et répartition des 32 classes cristallines.....	49
III.6.2. Groupes d'espace.....	49
III.6.2.1. Représentation et répartition de quelques groupes d'espace.....	50

## Chapitre IV : Détermination des structures cristallines à l'aide des rayons X

IV.1. Introduction .....	52
IV.2. Nature des rayons X .....	52
IV.3. Production des rayons X.....	52
IV.4. Spectres d'émission de rayons X.....	53
IV.4.1. Spectre continu.....	53
IV.4.2. Spectre de raies caractéristiques.....	54
IV.5. Absorption des rayons X.....	55
IV.5.1. Coefficient d'absorption .....	55
IV.5.2. Filtration des rayons X.....	56
IV.6. Détection des rayons X.....	57
IV.6.1. Ecrans fluorescents.....	57
IV.6.2. Films photographiques.....	57
IV.6.3. Compteurs.....	57
IV.6.3.1. Compteur Geiger.....	57
IV.6.3.2. Compteur proportionnel.....	58
IV.6.3.3. Compteur à scintillation.....	58
IV.7. Diffraction des rayons X par un cristal .....	58
IV.7.1. Diffraction par un atome.....	58
IV.7.2. Diffraction par un cristal.....	59

<b>IV.7.2.1.</b> Loi de Bragg.....	59
<b>IV.7.2.2.</b> Construction d'Ewald.....	61
<b>IV.7.2.3.</b> Facteur de structure.....	62
<b>IV.7.2.4.</b> Intensité diffractée.....	64
<b>IV.8.</b> Méthodes expérimentales de diffraction des rayons X.....	64
<b>IV.8.1.</b> Méthode de Laue.....	65
<b>IV.8.2.</b> Méthode du cristal tournant.....	66
<b>IV.8.3.</b> Méthode des poudres ou de Debye-Scherrer.....	67
<b>Références</b> .....	69

# Chapitre I

## **Généralités et notions de cristallographie**

## I.1. Introduction

Dans la nature, la matière peut exister sous trois états différents (Figure I.1) : état gazeux, état liquide et état solide. Ces états se différencient entre elles par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont, par contre, une forme propre et leur déformation exige des forces importantes.

L'état solide correspond à un empilement d'entités chimiques (atomes, molécules ou ions), qui occupent des positions bien définies dans l'espace (aux vibrations internes et externes près). Nous distinguons deux types d'arrangements :

- les solides non ordonnés, dans lesquels l'assemblage des entités ne présente pas d'ordre à grande distance, (Figure I.2.a).
- les solides ordonnés où, au contraire, l'assemblage est très régulier où l'ordre serait généralisé dans les trois dimensions, (Figure I.2.b).

La cristallographie est la branche de la science qui se consacre à l'étude de la matière cristalline à l'échelle atomique. Elle s'intéresse essentiellement aux distributions spatiales des atomes ou groupe d'atomes qui sont étroitement liées aux propriétés physico-chimiques d'un cristal.

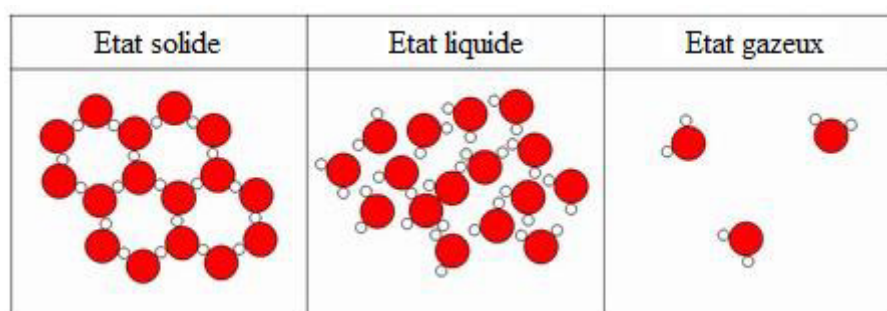


Figure I.1 : Différents états de la matière.

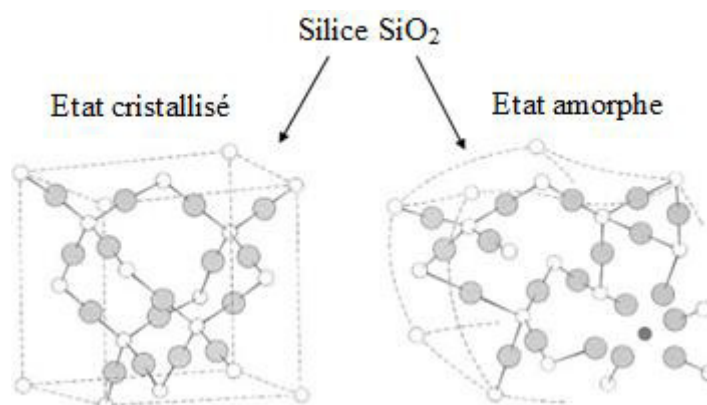
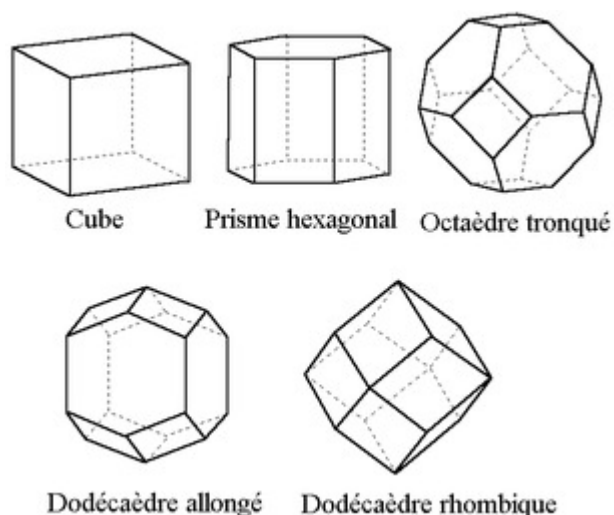


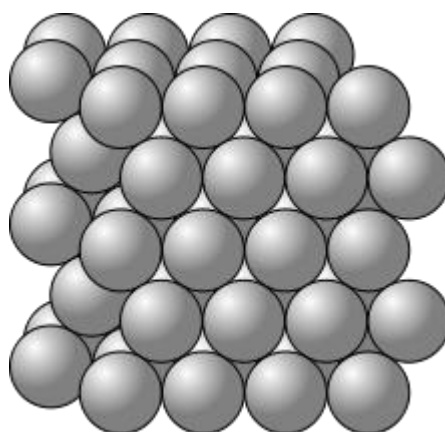
Figure I.2 : Représentation de la silice  $\text{SiO}_2$  dans ses deux états. a) ordonné et b) désordonné.

## I.2. Etat cristallin

Un cristal est un solide polyédrique, ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arrêtes droites (Figure I.3). Il a une structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes (Figure I.4), de molécules ou d'ions. L'état cristallin n'est pas un état isotrope, comme l'état liquide où les propriétés sont semblables dans toutes les directions, mais un état anisotrope où certaines directions sont privilégiées.



**Figure I.3 :** Représentation de quelques formes polyédriques.



**Figure I.4 :** Arrangement des atomes dans un cristal.

### I.2.1. Cristal idéal

Le cristal idéal ou parfait est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini. Il peut être caractérisé comme l'association : d'un réseau de points obtenu par des translations ; d'un motif, plus petite entité discernable qui se répète par translation.



### I.2.2. Cristal Réel

Un cristal réel contient un nombre très grand mais fini d'atomes. Il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts comme des lacunes ou des dislocations. Un cristal réel (ou polycristal) est constitué de plusieurs monocristaux, appelés grains ou cristallites (Figure I.5). Ces monocristaux ont des orientations différentes et sont séparés entre eux par des joints de grains.

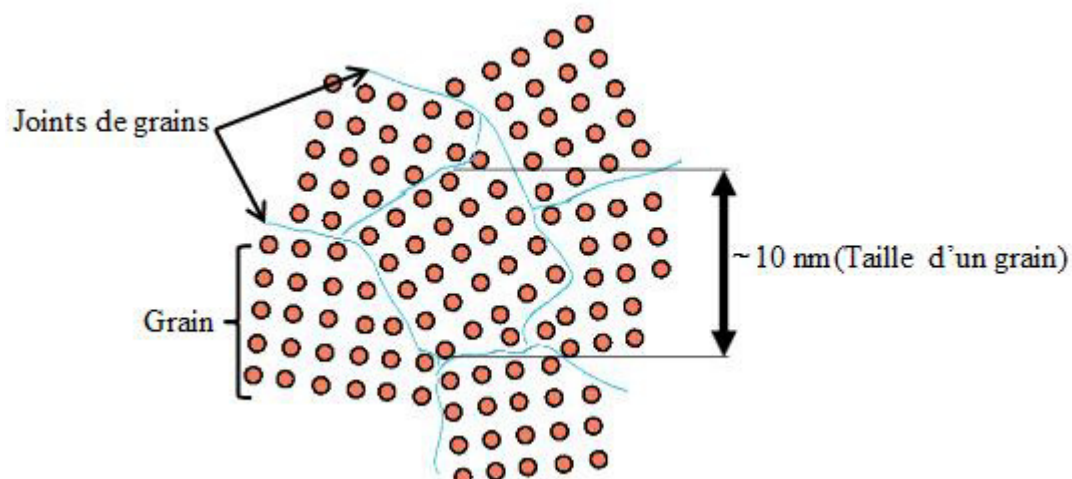


Figure I.5 : Représentation d'un cristal réel formé de plusieurs monocristaux.

## I.3. Maille, réseau, motif et structure cristalline

### I.3.1. Définition de la maille

Une maille est une unité de base parallélépipédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations. Elle est définie par une origine « O » et trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les longueurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont des arêtes, et les mesures  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des angles entre les vecteurs de base (Figure I.6).

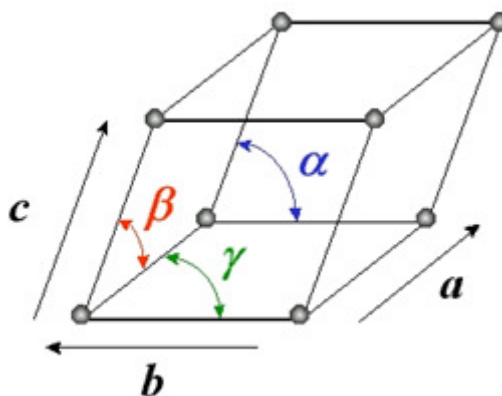
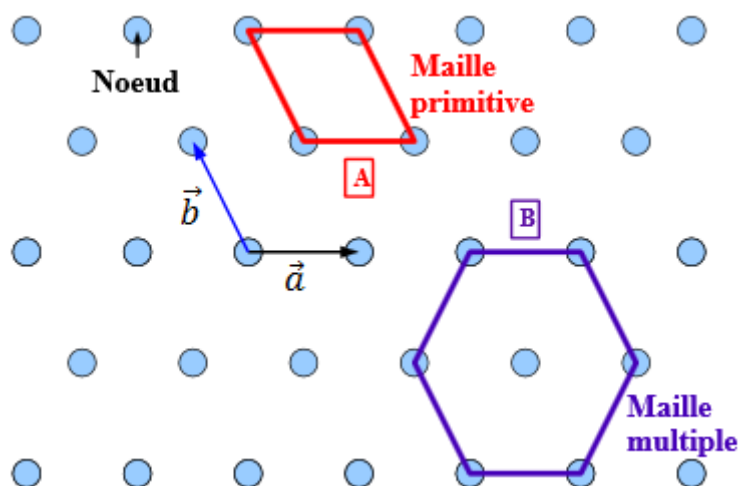


Figure I.6 : Représentation d'une maille tridimensionnelle.

Le choix d'une maille n'est pas unique car il existe une infinité de mailles pouvant être choisies pour engendrer un cristal. Parmi celles-ci, on appelle maille élémentaire ou primitive une maille de volume minimal, donné par la valeur du produit mixte des trois vecteurs de base, soit :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|$$

Par ailleurs, la maille de description doit faire apparaître toutes les symétries du système, ce qui n'est pas toujours le cas de la maille élémentaire. Il est alors utile de considérer une maille multiple ou conventionnelle, comportant plusieurs nœuds (qui ne sont pas tous situés aux sommets de la maille), faisant clairement apparaître la symétrie de la structure. Le nombre de nœuds inclus dans la maille est appelé ordre – ou multiplicité – de la maille. Sur la figure I.7 apparaît une maille primitive d'ordre 1 qui contient seulement des nœuds aux sommets de la maille. La maille multiple d'ordre 2 contient, plus des nœuds aux sommets, un nœud au centre du volume.



**Figure I.7 :** Représentation de différentes formes de mailles dans un réseau bidimensionnel.

### I.3.1.1. Maille de Wigner-Seitz

On appelle maille de Wigner-Seitz, l'ensemble de points les plus proches d'un nœud origine que de n'importe quel autre nœud (Figure I.8). L'avantage de cette maille est qu'elle est primitive et possède la symétrie du réseau. C'est pourquoi elle est utilisée en physique. L'inconvénient de cette maille est qu'elle n'est forcément pas parallélépipédique (Figure I.9)

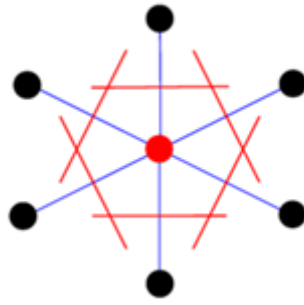


Figure I.8 : Construction d'une maille de Wigner-Seitz.

### I.3.2. Définition du réseau

On appelle réseau un ensemble de points équivalents de l'espace appelés nœuds, engendrés par une translation par les vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Ce n'est pas un cristal. C'est un ensemble de points qui n'a aucune matérialité (Figure I.9). L'ensemble des points M forme les nœuds du réseau, occupés ou non par des particules. L'origine « O » est un nœud, donné par  $x = y = z = 0$ . Les vecteurs de base ne sont pas uniques pour un réseau et le vecteur de translation est donné par la relation :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Tel que :  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont trois entiers.  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les trois vecteurs de base suivant les trois directions de l'espace  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ , respectivement.

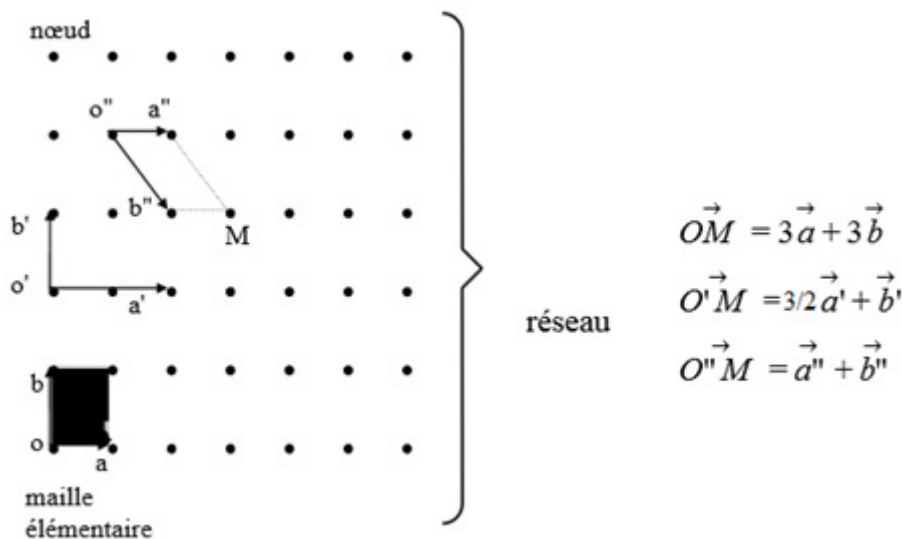


Figure I.9 : Représentation schématique d'un réseau de nœuds.

### I.3.3. Définition du motif

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation (figure I.10). Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est un ensemble de particules, constituées d'atomes, d'ions ou de molécules.

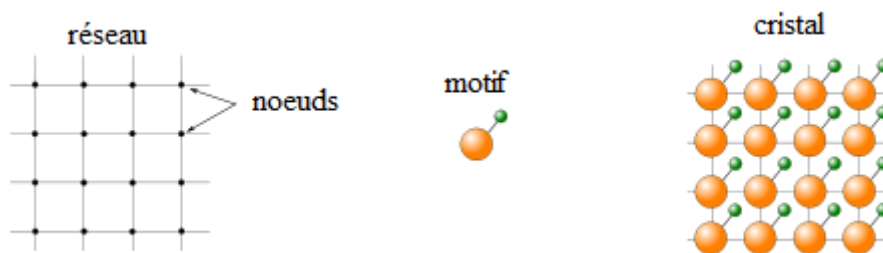


Figure I.10 : Répétition d'un motif dans un espace bidimensionnel.

### I.3.4. Définition de la structure cristalline

D'une façon plus simple, une structure cristalline est formée d'un réseau de noeuds plus un motif (Figure I.11). Ainsi, par exemple, dans un cristal de cuivre, le motif est l'atome de cuivre. Dans un cristal de benzène, le motif est une molécule de benzène (et non un fragment C-H). Dans un cristal de carbonate de calcium, le motif est formé d'un ion calcium et d'un ion carbonate. Dans un cristal de fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ , le motif est formé d'un ion calcium et de deux ions fluorure.

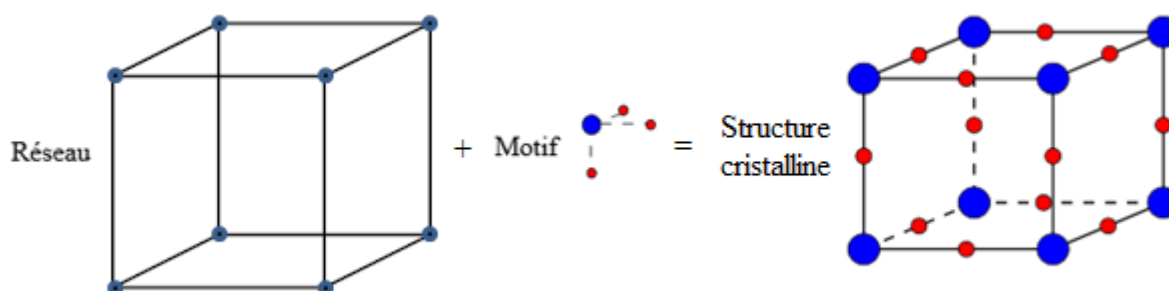
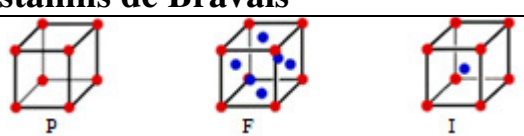
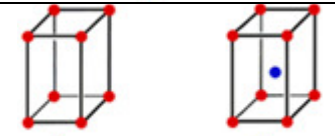
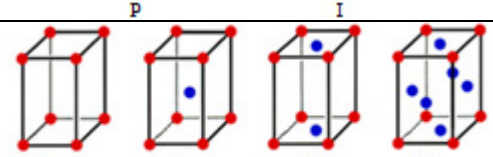
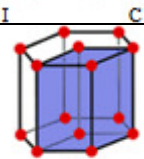
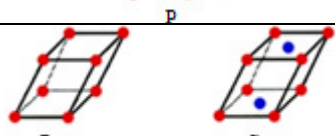
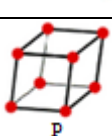



Figure I.11 : Structure cristalline tridimensionnelle.

## I.4. Réseaux de Bravais

### I.4.1. Symétrie et classification

La cristallographie consiste à classer les cristaux en fonction de leur symétrie (la symétrie sera abordée dans le chapitre II). Auguste Bravais (1848) a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié 14 types de réseaux qui sont des variantes de seulement 7 systèmes cristallins (Figure I.12).

<b>Les 14 réseaux cristallins de Bravais</b>	
Système cubique $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	
Système tétragonal $\alpha=\beta\neq\gamma=90^\circ$ $a=b\neq c$	
Système orthorhombique $\alpha=\beta\neq\gamma=90^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ $a=b\neq c$	
Système monoclinique $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système triclinique $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système rhomboédrique $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ $a=b=c$	

**Figure I.12** : les 7 systèmes cristallins de Bravais.

◆ **Système cubique:**

- Réseau cubique simple (P): atomes présents uniquement aux points du réseau.
- Réseau cubique centré (I): il y a un atome supplémentaire au centre du cube.
- Réseau cubique faces centrées (F): chaque face comporte un atome au centre de celle-ci.

◆ **Système hexagonal :** le système hexagonal peut se décomposer en prismes à base losangique (P).

◆ **Système orthorhombique :** simple (P), à 2 faces centrées (C), à faces centrées (F), à prismes centrés (I).

◆ **Système monoclinique:** simple (P), à faces centrées (F).

◆ **Système rhomboédrique:** 1 seul réseau (P).

◆ **Système tétragonal (quadratique) :** simple (P), centré (I).

◆ **Système triclinique :** 1 seul réseau (P).

### I.4.2. Plans réticulaires

On appelle plans réticulaires, toute famille de plans parallèles les uns aux autres contenant l'intégralité des nœuds du réseau (Figure I.13). Dans l'espace usuel, les nœuds peuvent être regroupés par plans parallèles équidistants contenant chacun une infinité de nœuds. Un tel plan est appelé « plan réticulaire ».

Nous appelons « indices de Miller » de la famille de plans réticulaires le triplet  $(hkl)$  des plus petits entiers naturels premiers entre eux.

Trois nœuds non alignés permettent de définir un plan réticulaire. Par ailleurs, tout nœud ayant les coordonnées  $(u, v, w)$  appartenant à la famille de plans réticulaires  $\{hkl\}$  vérifie quel que soit le système d'axes  $Ox, Oy$  et  $Oz$  l'équation :

$$hu + kv + lw = m$$

avec  $m$  un entier qui désigne le  $m^{\text{ième}}$  plan de la famille.

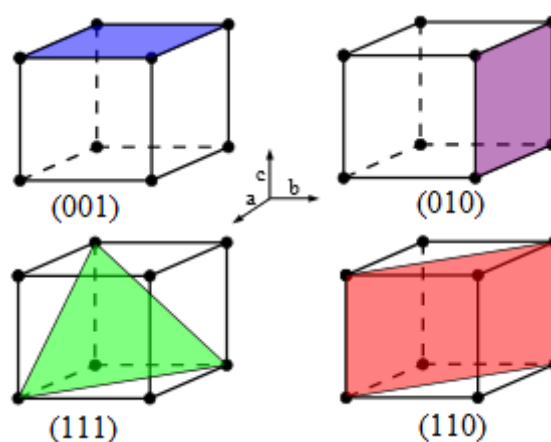


Figure I.13 : Exemples de plans réticulaires.

**Remarques :**

- Les indices des plans sont toujours mis entre parenthèses sans séparation.
- Un indice négatif par exemple  $(-h)$  est désigné par  $(\bar{h})$ .
- Un plan parallèle à un axe le coupe à l'infini, son indice de Miller correspondant à cet axe est égal à  $1/\infty = 0$ .
- Une famille de plans  $(hkl)$  est désignée par une accolade  $\{hkl\}$ .

**Exemple :**

Soit la face représentée sur la figure ci-dessous ; déterminer les indices de Miller  $(hkl)$  de cette face.

**Méthodologie :**

Chercher les intersections du plan sur les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$

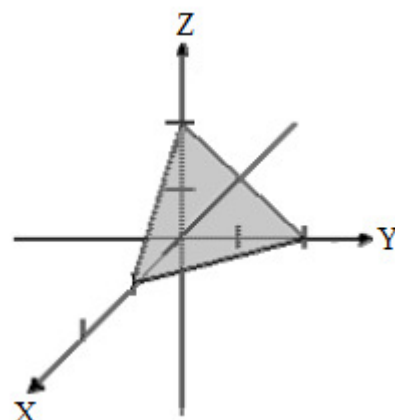
→ (1, 2, 2)

Prendre l'inverse de ces trois nombres → (1/1, 1/2, 1/2)

Les réduire en entiers ayant le même dénominateur

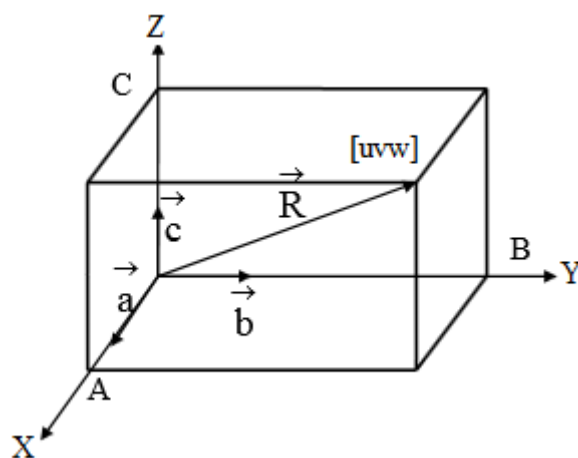
→ (2/2, 1/2, 1/2)

Les indices de Miller sont donc : (211)



**I.4.3. Rangées réticulaires**

Soit un vecteur  $\vec{R} = A\vec{a} + B\vec{b} + C\vec{c}$ , d'origine « O » (Figure I.14). La notation d'une rangée (direction) peut se faire par des indices généralement notés  $u, v, w$  obtenus en divisant les coordonnées de  $\vec{R}$  ( $A, B, C$ ) par un nombre entier de telle façon que  $u, v$  et  $w$  soient entiers et les plus petits possibles.



**Figure I.14 :** Représentation d'une rangée réticulaire.

La rangée est notée par les indices entre crochets  $[uvw]$ . La direction opposée sera, quant à elle, notée  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ .

Dans le système cubique, les directions :

$[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}]$

sont d'un point de vue cristallographique identiques. Ainsi l'ensemble des directions équivalentes dans le cube est représenté par  $\langle uvw \rangle$ , soit  $\langle 111 \rangle$ .

## I.5. Coordinnence

### I.5.1. Définition

La coordinnence A/B d'un cristal est le nombre d'atomes B plus proches voisins de l'atome A.

#### Exemple :

#### Coordinnence du cristal de polonium

Pour le polonium la coordinnence Po/Po vaut 6 (Figure I.15).

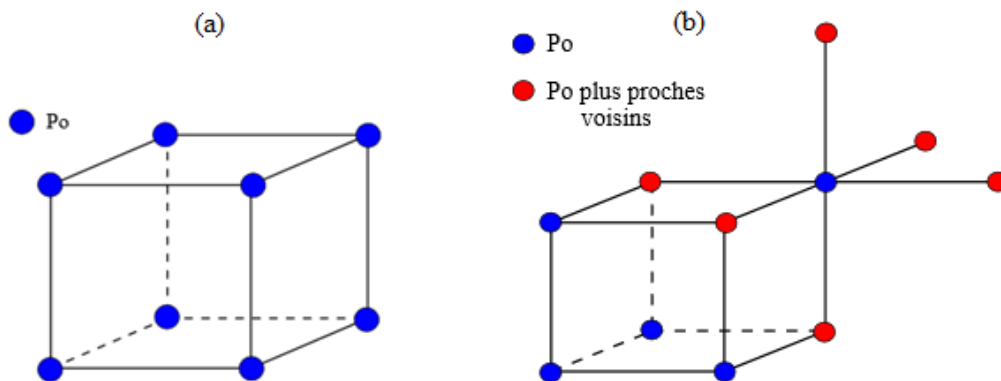


Figure I.15 : (a) Cristal de Polonium. (b) Coordinnence du Polonium.

### I.5.2. Compacité ou densité d'empilement

La compacité  $C$  d'un cristal est le volume relatif occupé par les atomes du motif dans la maille. Les constituants du cristal (atomes) se comportent comme des sphères dures rigides et indéformables. Dans ce cas, la compacité est donnée par la relation :

$$C = \frac{mV_{motif}}{V_{maille}}$$

où  $m$  est la multiplicité de la maille,  $V_{motif}$  le volume du motif et  $V_{maille}$  le volume de la maille.



**Exemple :**

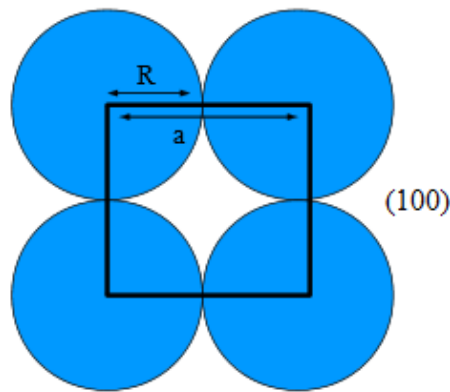
Compacité du polonium

On se place dans le cadre du modèle des sphères dures tangentes.

$$V_{maille} = a^3 V_{motif} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

La tangence des plus proches voisins (Figure 16) donne :  $a = 2R$  d'où :

$$C = \frac{1}{8R^3} \times \frac{4\pi R^3}{3} \Leftrightarrow C = \frac{1}{6} \approx 0.52 \quad (\text{Pour le polonium } m = 1)$$



**Figure I.16 :** Compacité du Polonium.

**I.5.3. Masse volumique**

La masse volumique  $\rho$  du cristal est définie par :

$$\rho = \frac{m \times m_{motif}}{V_{maille}}$$

où  $m$  est la multiplicité de la maille.

**Exemple :**

Masse volumique du cristal de polonium

Pour le polonium, les tables donnent  $a = 335.2 \text{ pm}$  et  $M_{Po} = 209 \text{ g.mol}^{-1}$

$$m_{motif} = m_{Po} = \frac{M_{Po}}{N_A} \quad \text{avec } N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$\rho_{Po} = \frac{M_{Po}}{N_A a^3} \quad \text{A. N: } \underline{\rho_{Po} = 9.22 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

# Chapitre II

## Réseau réciproque

## II.1. Introduction

En cristallographie, la détermination de la structure cristalline des cristaux est réalisée à partir de la diffraction des rayonnements (rayons X par exemple) et nécessite donc l'utilisation de deux espaces.

- Espace objet (E) du réseau direct (R) dans lequel on repère les positions des atomes ou ions, constituant le cristal ;
- Espace image (E\*) du réseau réciproque (R\*) dans lequel on repère les directions des R-X diffractés par l'objet, et à partir duquel on déduira les éléments structuraux, comme les paramètres de maille et la distance entre les plans réticulaires, repérables dans l'espace objet.

## II.2. Réseau réciproque

### II.2.1. Définition

A tout réseau direct (R), on peut associer un réseau réciproque (R\*). Soit  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs fondamentaux de la maille du réseau direct, on définit une maille, de vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ , du réseau réciproque par :

$$\begin{cases} \vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \\ \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \\ \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \end{cases}$$

avec :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|$$

V est le volume de la maille élémentaire du réseau direct. Ainsi, les vecteurs de base du réseau réciproque  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  et les vecteurs de base du réseau direct satisfont les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \\ \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{cases}$$

Le réseau réciproque de points bâtis à l'aide de cette maille  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  définit l'espace réciproque qui est l'espace dual de l'espace direct. Par ailleurs, l'ensemble de tous les points, ou nœuds, du réseau réciproque sont définies par les vecteurs  $\vec{G}_{hkl}$ , donnés par la relation :

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

avec  $h, k$  et  $l$  des entiers. Le réseau réciproque a la même périodicité du réseau direct.

L'intérêt d'un tel réseau vient de ce que tout vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  est perpendiculaire au plan réticulaire d'indices de Miller  $(hkl)$  du réseau direct.

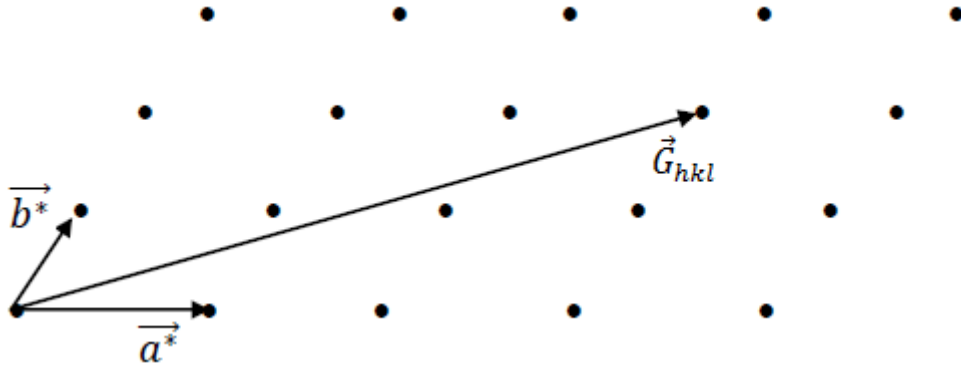


Figure II.1 : Représentation d'un réseau réciproque.

### II.2.2. Propriétés du réseau réciproque

- Si dans le réseau direct, l'unité de mesure des longueurs des vecteurs est Å, par exemple, dans le réseau réciproque l'unité de mesure des modules des vecteurs est l'inverse (Å<sup>-1</sup>),
- Le réseau réciproque possède les mêmes éléments de symétrie d'orientation que le réseau direct,
- La rangée  $[hkl]$  du réseau réciproque est orthogonale à la famille de plans  $\{hkl\}$ ,
- La maille réciproque a pour volume :

$$V^* = |\vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*)|$$

- Les volumes  $V$  et  $V^*$  des réseaux direct et réciproque, respectivement, sont liés entre eux par la relation :

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

- La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  (distance entre deux plans consécutifs  $(hkl)$  du réseau direct) est liée à la norme du vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  du réseau réciproque par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

- Le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct.
- Les paramètres angulaires du réseau réciproque peuvent être calculés à partir de la géométrie sphérique :

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

### II.2.3. Distance interréticulaire $d_{hkl}$

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est un paramètre important dans la détermination de la structure cristalline, elle est définie à partir de la relation :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

$$d_{hkl}^2 = \frac{4\pi^2}{|\vec{G}_{hkl}|^2}$$

Avec :

$$|\vec{G}_{hkl}|^2 = h^2 + k^2 + l^2$$

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{1}{V^2} \left\{ h^2 |\vec{b} \times \vec{c}|^2 + k^2 |\vec{c} \times \vec{a}|^2 + l^2 |\vec{a} \times \vec{b}|^2 + 2hk (\vec{b} \times \vec{c}) \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) \right. \\ \left. + 2kl (\vec{c} \times \vec{a}) \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) + 2hl (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \right\}$$

Le volume  $V$  de la maille élémentaire du réseau direct est :

$$V^2 = a^2 \cdot b^2 \cdot c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)$$

En utilise également la propriété suivante du produit vectoriel :

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \cdot (\vec{b} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{c}) \cdot (\vec{b} \cdot \vec{b}) = a \cdot b^2 \cdot c (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)$$

On aura :

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{a^2 \cdot b^2 \cdot c^2}{V^2} \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ \left. + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}$$

Cette relation est valable pour le cas général ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$ ).

**Exemples :**

- **Système cubique** : ( $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ).

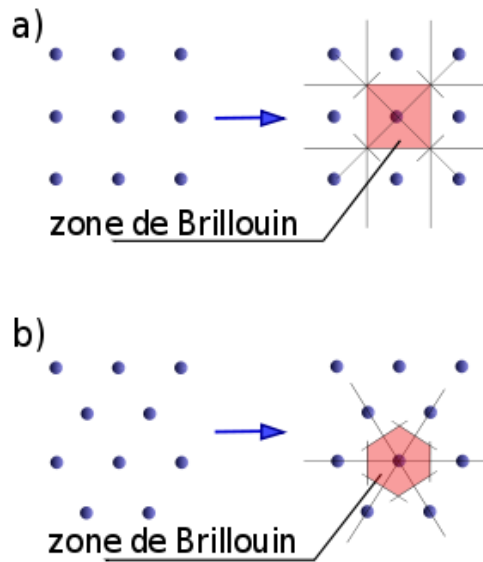
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- **Système hexagonal** : ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$ ).

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + hk + \frac{3a^2}{4c^2} l^2}}$$

### II.2.4. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau direct, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.



**Figure II.2 :** Représentation de la première zone de Brillouin. a) réseau 2D carré, b) réseau 2D hexagonal.

# Chapitre III

## La symétrie dans les cristaux



### III.1. Introduction

Les cristaux sont classés selon la symétrie de leurs formes ou structures. La symétrie cristalline est toute isométrie (transformation qui conserve les distances) qui laisse globalement invariante la structure cristalline : un atome doit avoir pour "image" un atome identique ou équivalent.

D'une manière générale, on dit qu'un objet possède de la symétrie, s'il existe une ou plusieurs opérations de symétrie (OPSY) qui le laisse invariant.

### III.2. Eléments de symétrie

Un élément de symétrie est un objet géométrique qui sert à définir l'opération de symétrie ; c'est un point, un axe ou un plan (ou miroir).

Les éléments de symétrie sont répartis en deux catégories :

- Les éléments de symétrie d'orientation qui excluent les opérations de translation et décrivent l'ensemble de la géométrie d'une figure finie.
- Les éléments de symétrie de position qui décrivent la structure périodique du milieu cristallin microscopique, c'est le cas d'une figure infinie.

Le tableau III.1 donne les symboles de tous les éléments de symétrie.

**Tableau III.1** : Symboles des éléments de symétrie.

Élément de symétrie	Symbole	OPSY
Aucun élément particulier	1	Identité
Plan de symétrie ou miroir	m	Réflexion par rapport à un plan
Centre de symétrie ou centre d'inversion	i	Inversion par rapport à un point
Axe de rotation ou axe direct	$C_n$	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe $C_n$
Axe d'inversion	$C_{\bar{n}}$	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe suivie d'une inversion par rapport à un centre situé sur cet axe
Axe de réflexion	$S_n$	Rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe, suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe

### III.3. Opérations de symétrie d'orientation : symétrie des figures finies

Parmi les opérations de symétrie d'orientation qui peuvent restituer une figure symétrique finie, nous distinguons : la rotation, la réflexion, l'inversion, la roto-inversion et la roto-réflexion.

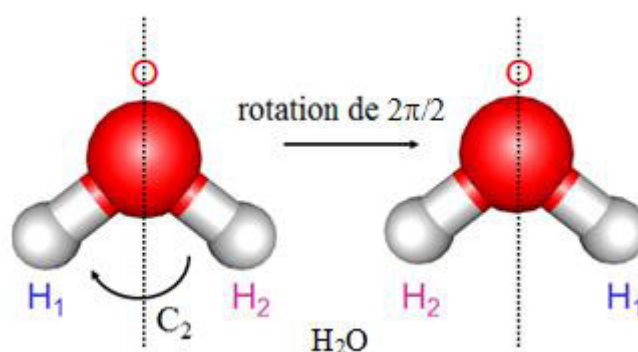
#### III.3.1. La rotation

C'est une opération de symétrie qui s'effectue par rotation d'un angle  $\theta = 2\pi/n$  autour d'un axe de symétrie «  $C_n$  ».  $n$  est un entier désignant l'ordre de l'axe. Un axe de rotation (axe de symétrie) est une droite traversant la molécule, telle qu'une rotation de  $2\pi/n$  produit une molécule qu'il est impossible de distinguer de celle du départ.

La figure III.1 montre la molécule d'eau ( $H_2O$ ) qui possède un axe de symétrie d'ordre 2 ( $\theta = \pi$ ). Dans cette figure, les deux atomes  $H_1$  et  $H_2$  sont équivalents.

**ATTENTION:** la molécule après rotation n'est pas identique à celle avant rotation, mais on ne peut pas les distinguer l'une de l'autre.

La rotation est toujours dans le sens des aiguilles d'une montre.



**Figure III.1 :** Représentation de l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule d'eau.

L'axe d'ordre 1 ( $\theta = 2\pi$ ) correspond à l'opération « identité », ce qui équivaut à l'absence de symétrie. N'importe quelle ligne dans n'importe quelle figure est un axe d'ordre 1.

La figure III.2 montre que l'application successive de deux opérations  $C_2$  sur la même molécule d'eau, résulte dans la molécule d'origine (identique):  $C_2 \times C_2 = C_2^2 = 1$  ( $2\pi/1 = 2\pi$ ).

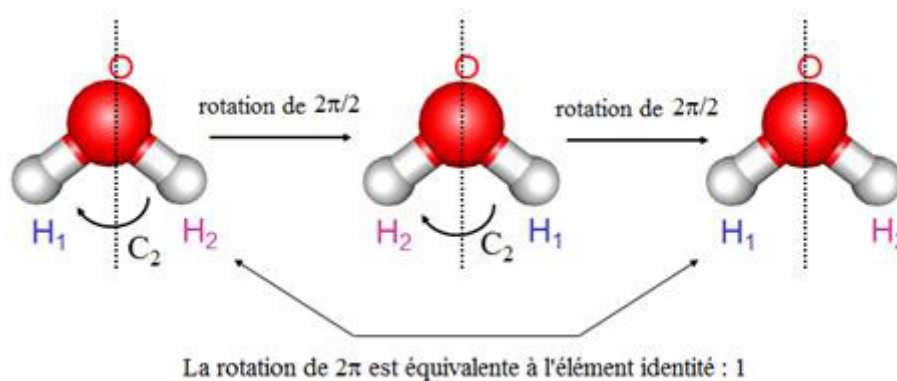


Figure III.2 : Représentation de l'application successive de deux opérations  $C_2$ .

**Exemple : Axe  $C_3$**

La figure III.3 montre une figure qui possède un axe de symétrie d'ordre 3 ( $\theta = 2\pi/3$ ) avec l'application successive des opérations  $C_3$ .

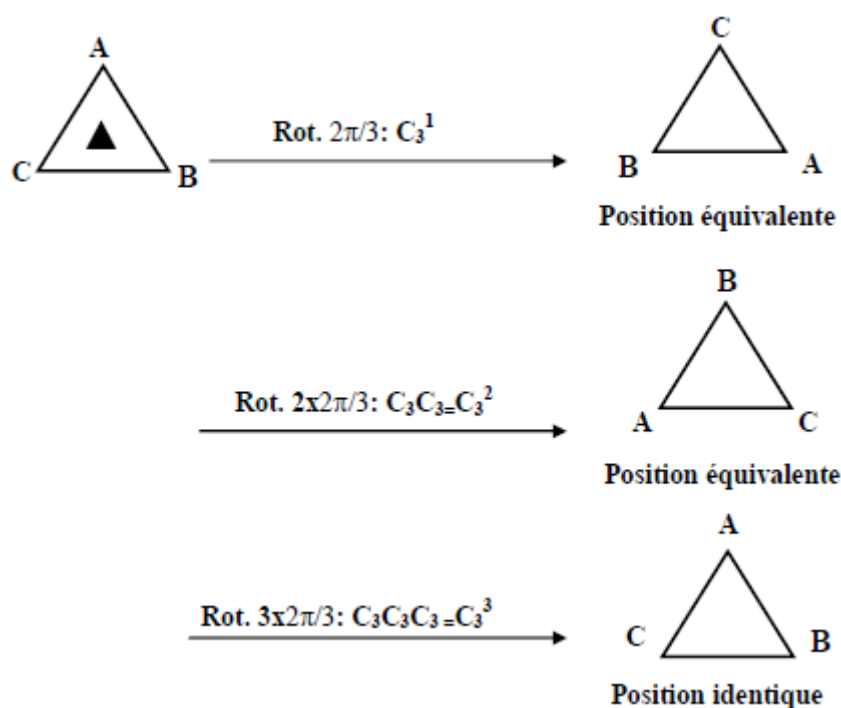
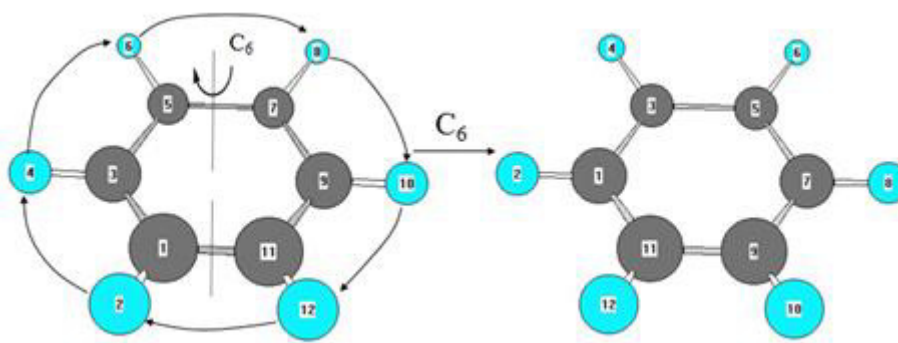


Figure III.3 : Représentation de l'application successive de l'opération  $C_3$ .

De manière générale :  $C_n^n = 1 \Rightarrow C_n^{n+1} = C_n^n \times C_n = C_n$

**Exemple : Axe  $C_6$**

La figure III.4 montre la molécule de benzène  $C_6H_6$  qui possède un axe de symétrie d'ordre 6 ( $\theta = 2\pi/6$ ).



**Figure III.4 :** Représentation de l'axe de symétrie  $C_6$  de la molécule de benzène  $C_6H_6$ .

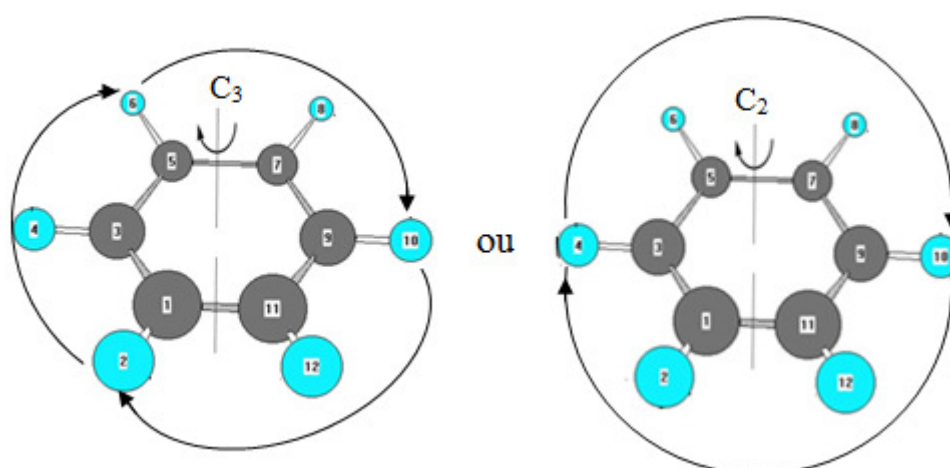
Les opérations de symétrie sont :  $C_6^1, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6$

Comme :

- $C_6^2 \equiv C_3^1$
- $C_6^3 \equiv C_2^1$
- $C_6^4 \equiv C_3^2$

Les opérations sont donc :  $C_6^1, C_3^1, C_2^1, C_3^2, C_6^5, 1$

La figure III.5 montre que si une molécule possède un axe de symétrie d'ordre 6 ( $C_6$ ), il existe forcément un axe de symétrie d'ordre 2 ( $C_2$ ) et un axe de symétrie d'ordre 3 ( $C_3$ ) colinéaires avec  $C_6$ .



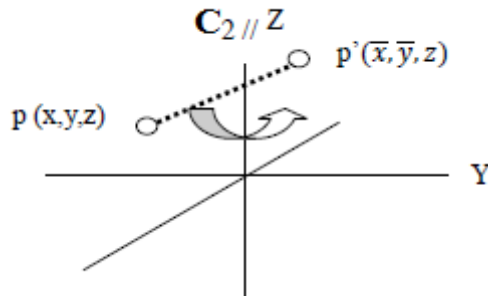
**Figure III.5 :** Représentation des axes de symétrie  $C_2$  et  $C_3$  de la molécule de benzène  $C_6H_6$ .

### III.3.1.1. Opérateurs

A chaque opération de symétrie de rotation correspond un opérateur appliqué à chacun des points de la figure pour les amener à des positions équivalentes.

♦ En coordonnées cartésiennes, l'axe  $C_2$  ( $C_2$  est dirigé suivant  $Oz$ ) de la figure III.6 transforme chaque point de coordonnées  $(x, y, z)$  en :

$$2 \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z)$$



**Figure III.6 :** l'opérateur 2 ( $C_2 //$  à l'axe  $Oz$ ) transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(\bar{x}, \bar{y}, z)$ .

Pour un axe  $C_4$ , la transformation est la suivante :

$$4 \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, y, z)$$

L'application successive de  $C_4$  donne :

$$4^2 \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z)$$

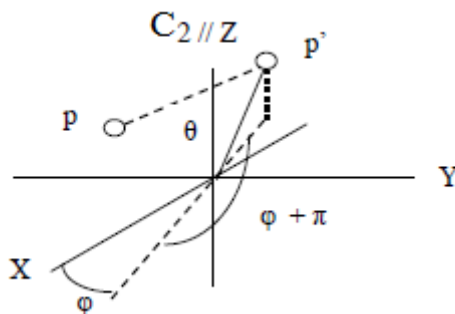
En effet, l'application deux fois de l'opération  $C_4$  donne le même résultat que l'opération  $C_2$  appliquée une seule fois.

♦ En coordonnées sphériques ( $C_2$  est dirigé suivant  $Oz$  ou autrement dit perpendiculaire au plan équatorial), les opérations de rotation prennent une forme très simple pour la figure III.7 :

$$2 \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \theta, \varphi + 2\pi)$$

On général :

$$n \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \theta, \varphi + 2\pi/n)$$



**Figure III.7 :** l'opérateur 2 ( $C_2 //$  à l'axe  $Oz$ ) transforme le point  $p(r, \theta, \varphi)$  en un point  $p'(r, \theta, \varphi + 2\pi)$ .

### III.3.1.2. Représentations graphiques et symboles

Le tableau III.2 donne les Représentations graphiques et les symboles des différents axes de rotation  $C_n$ .

**Tableau III.2** : Représentations graphiques et symboles des axes de rotation.

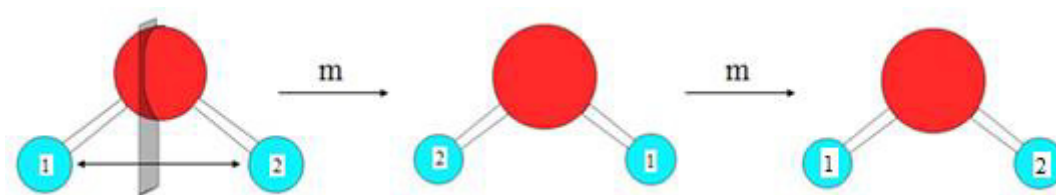
Terminologie	Symbole de l'axe	Rotation	Représentation graphique
	$C_1$	$2\pi$	•
Axe binaire	$C_2$	$2\pi/2$	◐
Axe ternaire	$C_3$	$2\pi/3$	▲
Axe quaternaire	$C_4$	$2\pi/4$	■
Axe quinaire	$C_5$	$2\pi/5$	◆
Axe sénaire	$C_6$	$2\pi/6$	●

### III.3.2. La réflexion

On dit qu'une figure possède cette symétrie si une moitié de la figure est l'image spéculaire de l'autre moitié dans un plan de symétrie (miroir) symbolisé par «  $m$  ».

Soit une molécule d'eau ( $H_2O$ ) et «  $m$  » un plan de symétrie moléculaire :

- $m \times m = 1$
- $m^{2n} = 1$
- $m^{2n+1} = m$



**Figure III.8** : Représentation de l'application successive de l'opération  $m$  pour une molécule d'eau ( $H_2O$ ).

#### III.3.2.1. Représentation graphique

La représentation graphique d'un plan de symétrie  $m$  est la suivante :

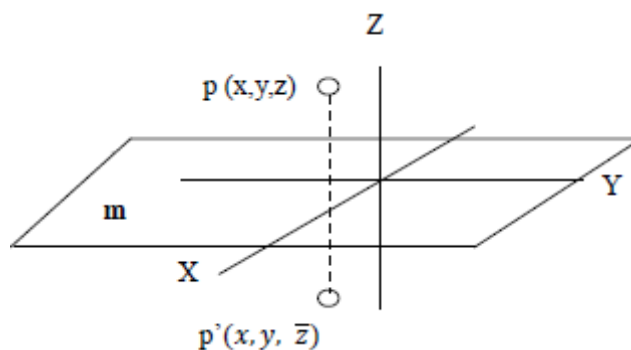
Pour un miroir perpendiculaire au plan du dessin → —

Pour un miroir dans le plan du dessin → L

### III.3.2.2. Opérateurs

◆ En coordonnées cartésiennes, si le plan  $m$  est confondu avec le plan  $(Oxy)$  de la figure III.9, on obtient :

$$m \times (x, y, z) \rightarrow (x, y, \bar{z})$$



**Figure III.9 :** L'opérateur  $m$  (plan de symétrie confondu avec le plan  $Oxy$ ) transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(x, y, \bar{z})$ .

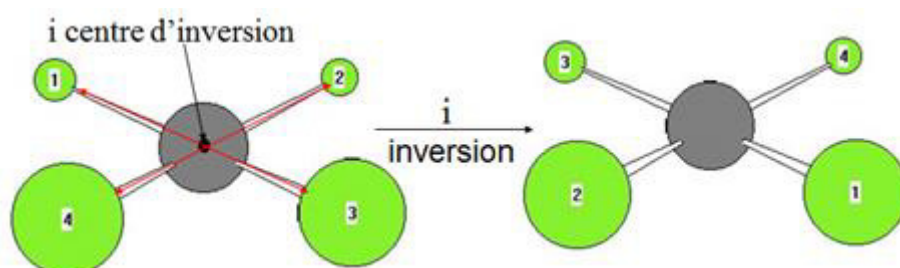
◆ En coordonnées sphériques,  $m$  est dans le plan équatorial, on obtient donc :

$$m \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi)$$

### III.3.3. L'inversion

On dit qu'une figure possède la symétrie d'inversion par rapport à un point «  $i$  », appelée centre d'inversion, si à tout point de coordonnées  $(x, y, z)$  correspond un point symétrique en  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ . Sachant que le centre de symétrie étant à l'origine des axes, la figure est dite alors centro-symétrique.

Soit une molécule de  $\text{PdCl}_4$ . Le Pd ne change pas de position, mais tous les Cl s'interchangent avec leurs atomes opposés. Le  $\text{PdCl}_4$  possède un centre d'inversion «  $i$  » comme élément de symétrie.

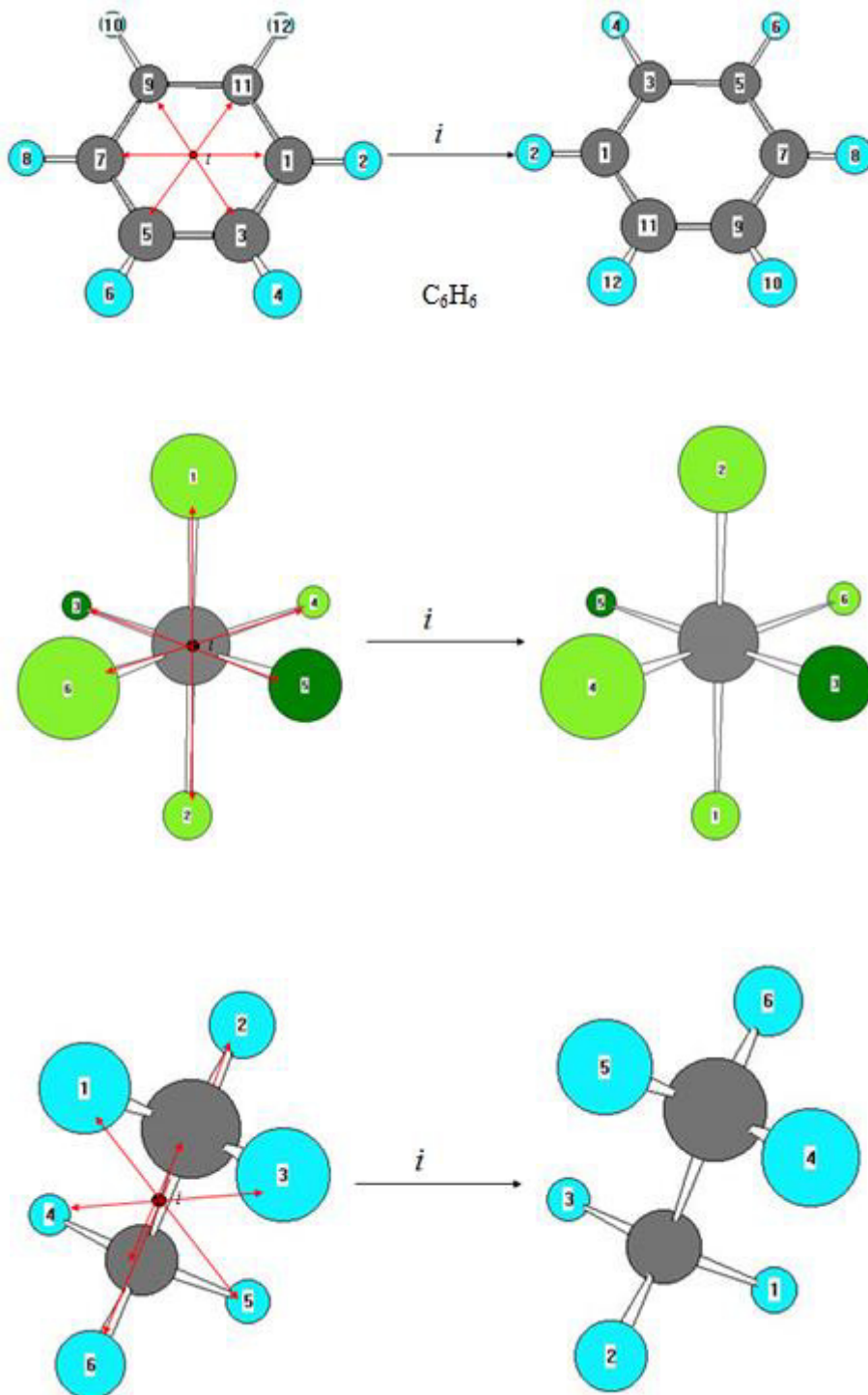


**Figure III.10 :** Représentation du centre de symétrie «  $i$  » de la molécule  $\text{PdCl}_4$ .

Une molécule donnée peut seulement posséder un seul centre d'inversion (ou aucun).

- $i^2 = i \times i = 1$
- $i^{2n} = 1$
- $i^{2n+1} = i$

**Exemples d'inversion:**



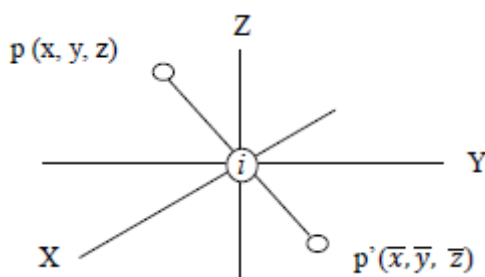
**Figure III.11 :** Représentation des centres d'inversion «  $i$  » pour différentes molécules.



### III.3.3.1. Opérateurs

♦ En coordonnées cartésiennes, l'opérateur  $i$  transforme tout point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'$  de la figure III.12 :

$$i \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$



**Figure III.12 :** L'opérateur  $i$  transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ .

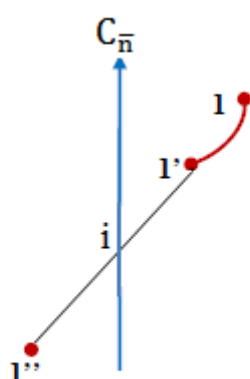
♦ En coordonnées sphériques :

$$i \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$$

### III.3.4. La roto-inversion

Cette opération consiste en une rotation d'un angle  $\theta = 2\pi/n$  suivie immédiatement par une inversion, dont le centre est situé sur l'axe de rotation. L'élément de symétrie est appelé axe d'inversion, noté par  $C_{\bar{n}}$ .

L'existence d'un axe d'inversion n'implique pas à priori l'existence indépendante d'un axe de rotation direct et d'un centre d'inversion.

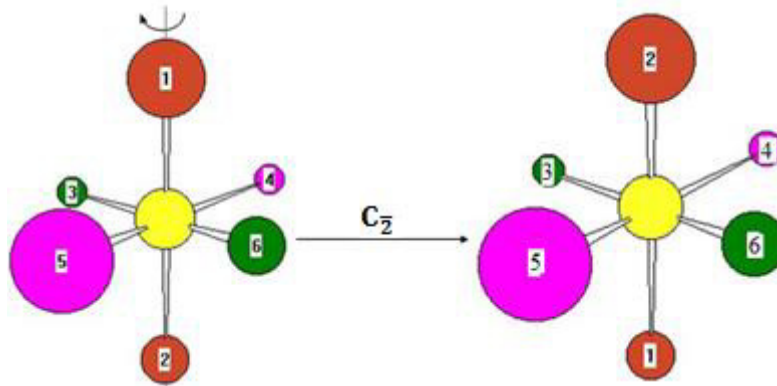


Roto-inversion ( $C_{\bar{n}} = C_n \times i$ )

**Figure III.13 :** Représentation de la roto-inversion.

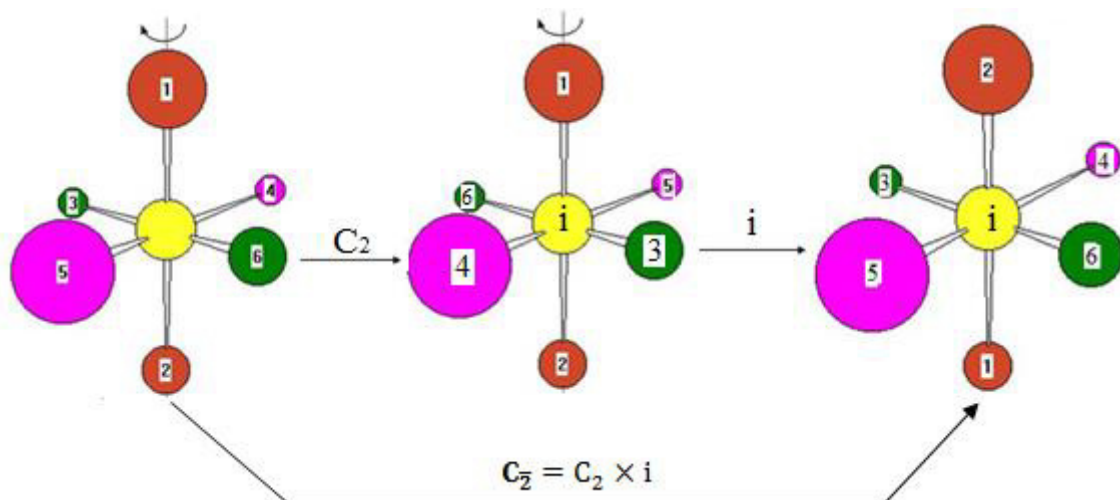
**Exemple :**

**Axe d'inversion  $C_2$**



**Figure III.14 :** Application de l'opération de symétrie  $C_2$ .

La décomposition du mouvement donne :  $C_2$



**Figure III.15 :** Décomposition de l'opération de symétrie  $C_2$ .

**III.3.4.1. Représentations graphiques et symboles**

Le tableau III.3 donne les représentations graphiques et les symboles des différents axes d'inversion  $C_n$ .

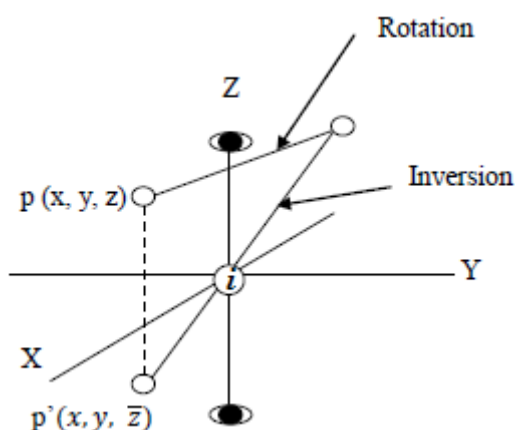
**Tableau III.3 :** Représentations graphiques et symboles des axes d'inversion.

Terminologie Axe d'inversion	Symbole de l'axe	Représentation graphique d'un axe perpendiculaire au plan du dessin
d'ordre 1 (centre de symétrie)	$C_{\bar{1}}$	○
d'ordre 2	$C_{\bar{2}}$	●
d'ordre 3	$C_{\bar{3}}$	▲
d'ordre 4	$C_{\bar{4}}$	◆
d'ordre 5	$C_{\bar{5}}$	⬠
d'ordre 6	$C_{\bar{6}}$	⬠

### III.3.4.2. Opérateurs

◆ En coordonnées cartésiennes, l'opérateur  $\bar{2}$  ( $\bar{2} // Oz$ ) transforme tout point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'$  de la figure III.16 :

$$\bar{2} \times (x, y, z) \rightarrow (x, y, \bar{z}).$$



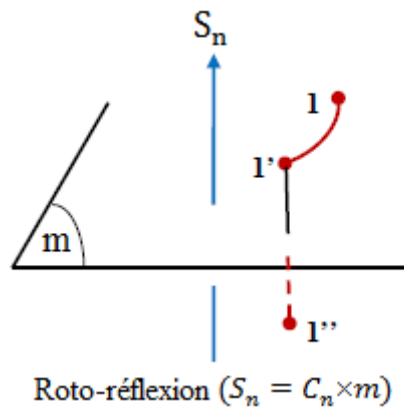
**Figure III.16 :** L'opérateur  $\bar{2}$  transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(x, y, \bar{z})$ .

◆ En coordonnées sphériques :

$$\bar{2} \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + (2\pi/n) + \pi).$$

### III.3.5. La roto-réflexion

Cette opération consiste en une rotation d'un angle  $\theta = 2\pi/n$  suivie immédiatement d'une réflexion dans un plan (miroir) perpendiculaire à l'axe. L'élément de symétrie est appelé axe de réflexion, noté par  $S_n$ .

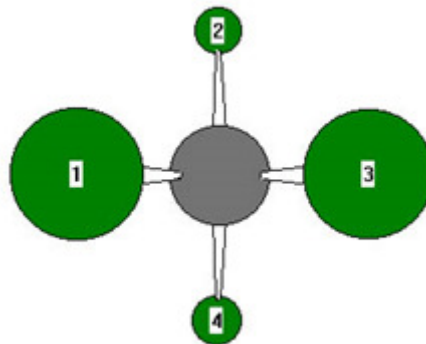


**Figure III.17 :** Représentation de la roto-réflexion.

**Exemple :**

***Axe de réflexion  $S_4$***

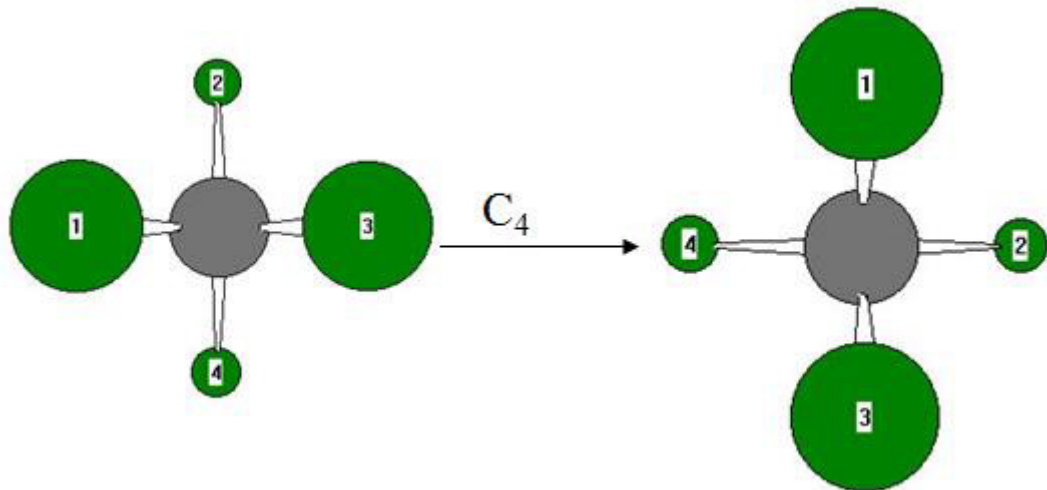
Soit la molécule  $CF_4$  représentée ci-dessous.



**Figure III.18 :** Représentation de la molécule  $CF_4$ .

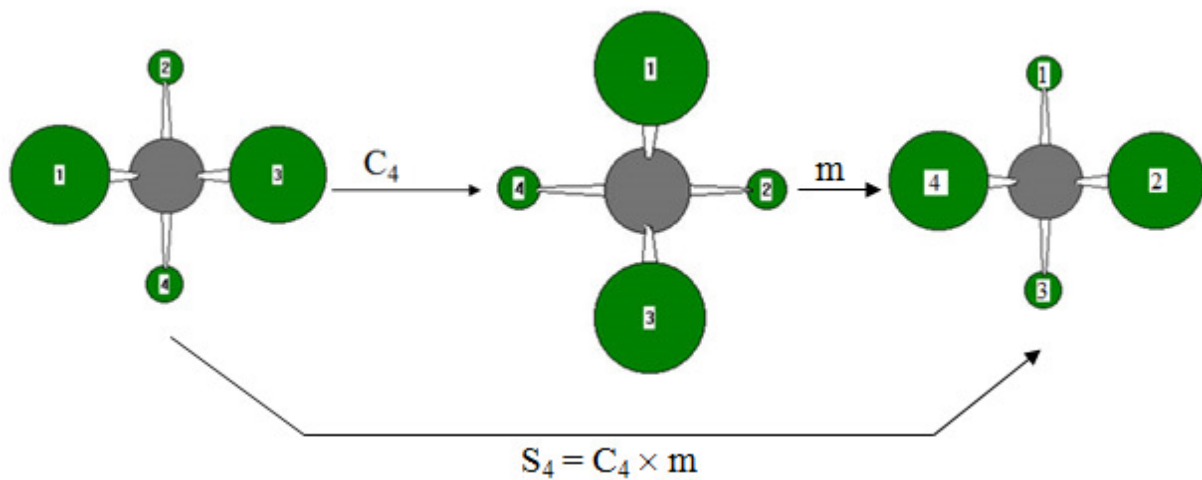
On remarque que l'atome de carbone (C) est entouré de quatre atomes de Flore (F), dont deux se trouvent à l'avant et les deux autres se trouvent à l'arrière.

En appliquant une rotation de  $2\pi/4$  autour de l'axe  $C_4$  perpendiculaire au plan de l'image, on obtient la figure III.19 :



**Figure III.19** : Application de l'opération de symétrie  $C_4$  sur la molécule  $CF_4$ .

Si nous appliquons maintenant une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation (plan de l'image) nous obtenons une molécule semblable, figure III.20 :



**Figure III.20** : Application de l'opération de symétrie  $S_4$  sur la molécule  $CF_4$ .

Dans le cas d'application successive de  $S_4$ , nous obtenons (figure III.21), tel que les atomes en gris sont situés à l'arrière et les atomes en blanc sont situés à l'avant.

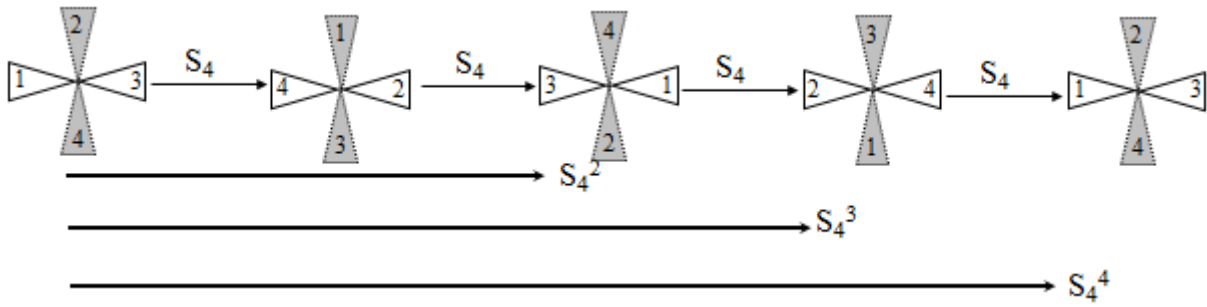


Figure III.21 : Applications successives de l'opération de symétrie  $S_4$ .

On remarque que :

- $S_4^2 \equiv C_2^1$
- $S_4^4 \equiv C_2^2 \equiv 1$

Donc, les seules opérations de symétrie unique à partir d'un axe  $S_4$  sont  $S_4^1$  et  $S_4^3$ .

**Exemples :**

***Axe de réflexion  $S_2$***

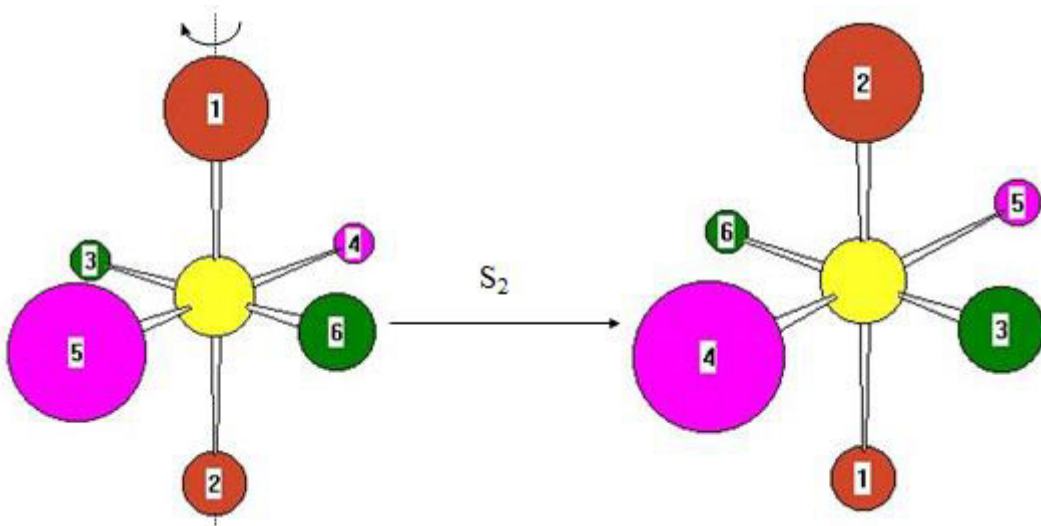


Figure III.22 : Application de l'opération de symétrie  $S_2$ .

La décomposition du mouvement donne :

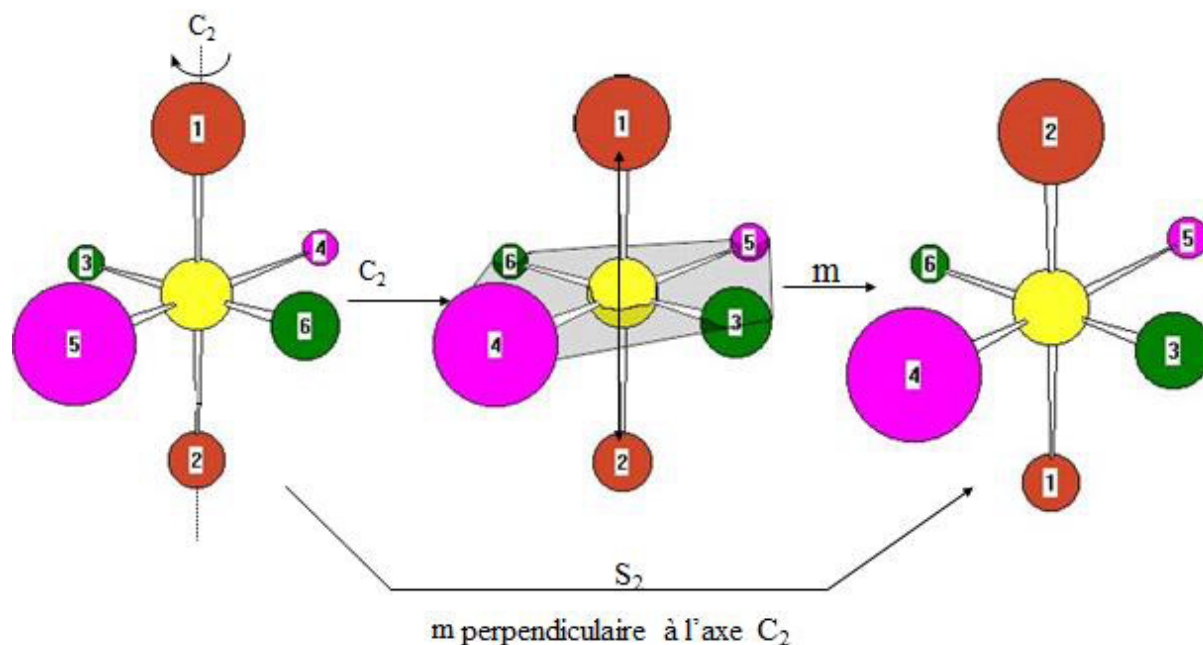


Figure III.23 : Décomposition de l'opération de symétrie  $S_2$ .

### III.3.5.1. Opérateurs

◆ En coordonnées cartésiennes, l'opérateur  $2'$  ( $2' // Oz$ ) transforme tout point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'$  de la figure III.24 :

$$2' \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}).$$

◆ En coordonnées sphériques :

$$n' \times (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + 2\pi/n).$$

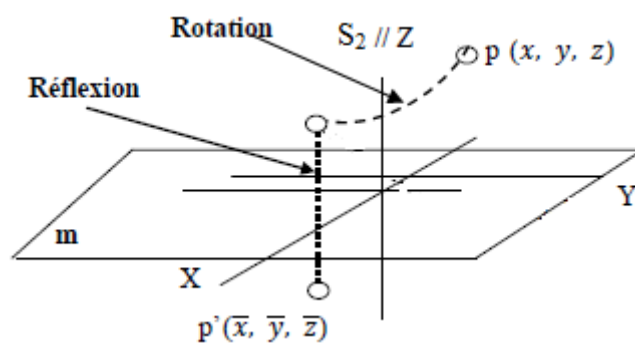
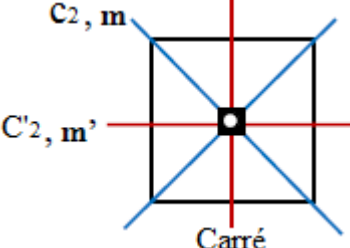
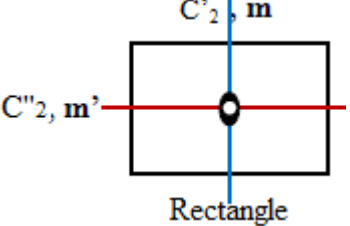
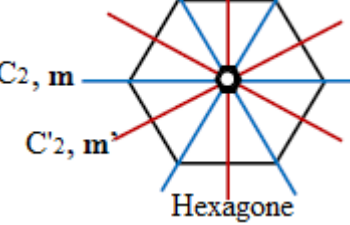
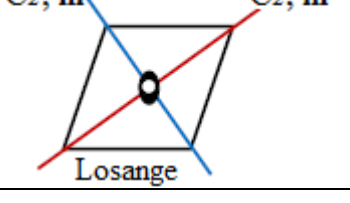
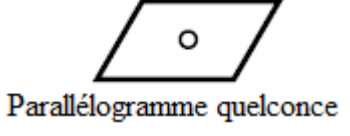


Figure III.24 : L'opérateur  $2'$  transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ .

### III.3.6. Eléments de symétrie de quelques figures finies

Le tableau III.4 donne les éléments de symétrie de quelques figures finies.

Tableau III.4 : Représentation des éléments de symétrie de quelques figures finies.

Géométrie de la figure finie	Eléments de symétrie
 <p>Carré</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_4</math> perpendiculaire au plan du carré.</li> <li>- 4 axes directs ; <math>2C_2</math> et <math>2C'_2</math> perpendiculaires à l'axe <math>C_4</math></li> <li>- 4 plans de symétrie : <math>2m</math> et <math>2m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du carré</li> </ul>
 <p>Rectangle</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_2</math> perpendiculaire au plan du rectangle.</li> <li>- 2 axes directs <math>C'_2</math> et <math>C''_2</math> dans le plan du rectangle.</li> <li>- 2 plans de symétrie <math>m</math> et <math>m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du rectangle.</li> </ul>
 <p>Hexagone</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_6</math> perpendiculaire au plan de l'hexagone.</li> <li>- 6 axes directs, <math>3C_2</math> et <math>3C'_2</math> perpendiculaires à l'axe <math>C_6</math></li> <li>- 6 plans de symétrie : <math>3m</math> et <math>3m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre de l'hexagone.</li> </ul>
 <p>Losange</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_2</math> perpendiculaire au plan du losange.</li> <li>- 2 axes directs <math>C_2</math> : diagonales du losange.</li> <li>- 2 plans de symétrie : <math>m</math> et <math>m'</math> : plans diagonaux.</li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du losange.</li> </ul>
 <p>Parallélogramme quelconce</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre de la figure.</li> </ul>

### III.4. Opérations de symétrie de position : symétrie des figures infinies

A l'échelle atomique, le cristal est formé d'un ensemble d'atomes arrangés périodiquement dans les trois dimensions de l'espace. La figure obtenue par la répétition du motif est périodique et pratiquement infinie puisque la période est souvent de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$ . De ce fait, il faut environ un million de motif pour couvrir un millimètre du cristal.

La symétrie des figures périodiques infinies permet de mettre en évidence, à côté des éléments de symétrie d'orientation, d'autres éléments de symétrie qui font intervenir une



translation de période  $T$ , associée ou non à une rotation. Ces éléments dits de position sont : la translation pure, les axes hélicoïdaux et les plans de glissement.

### III.4.1. La translation pure

Elle est représentée par le vecteur de translation :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs de base de périodes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , respectivement (les paramètres de maille),  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers.

### III.4.2. Les axes hélicoïdaux

Les axes hélicoïdaux associent une rotation autour d'un axe direct  $C_n$ , suivie nécessairement d'une translation de vecteur  $\vec{T}$ , parallèle à l'axe  $C_n$ . La compatibilité des deux opérations implique que :  $T = \frac{p}{n}H$ , avec  $p$  un entier compris entre 1 et  $(n-1)$ .

Les axes hélicoïdaux sont notés  $n_p$ . L'axe  $n_p$  correspond à une rotation de  $2\pi/n$  autour de l'axe  $C_n$ , suivie d'une translation de  $T = \frac{p}{n}H$  parallèlement à cet axe, avec  $1 \leq p \leq n-1$  et  $H$  et la période ou pas de l'hélice ( $H = c$  si l'axe hélicoïdal est porté par  $Oz$ ).

Pour une figure infinie, l'axe  $C_5$  est exclu parce qu'il ne vérifié pas la périodicité (par exemple à deux dimensions on ne peut pas remplir une surfaces avec une figure de forme pentagonique sans laisser des lacunes). Ainsi, les seuls axes possibles dans les figures périodiques infinies sont les axes d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6.

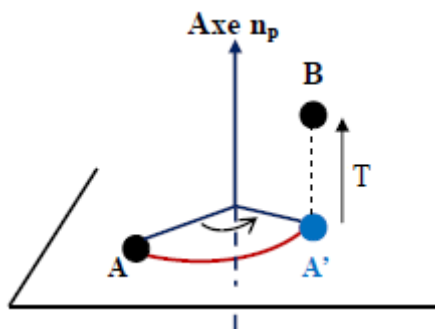


Figure III.25 : Représentation d'un axe hélicoïdal  $n_p$ .

#### Exemples :

Dans la figure III.26, l'axe  $3_1$  associe une rotation de  $2\pi/3$  suivie d'une translation de  $(1/3)H$  parallèlement à cet axe, et l'axe  $3_2$  associe une rotation de  $2\pi/3$  suivie d'une translation de  $(2/3)H$  parallèlement à cet axe.

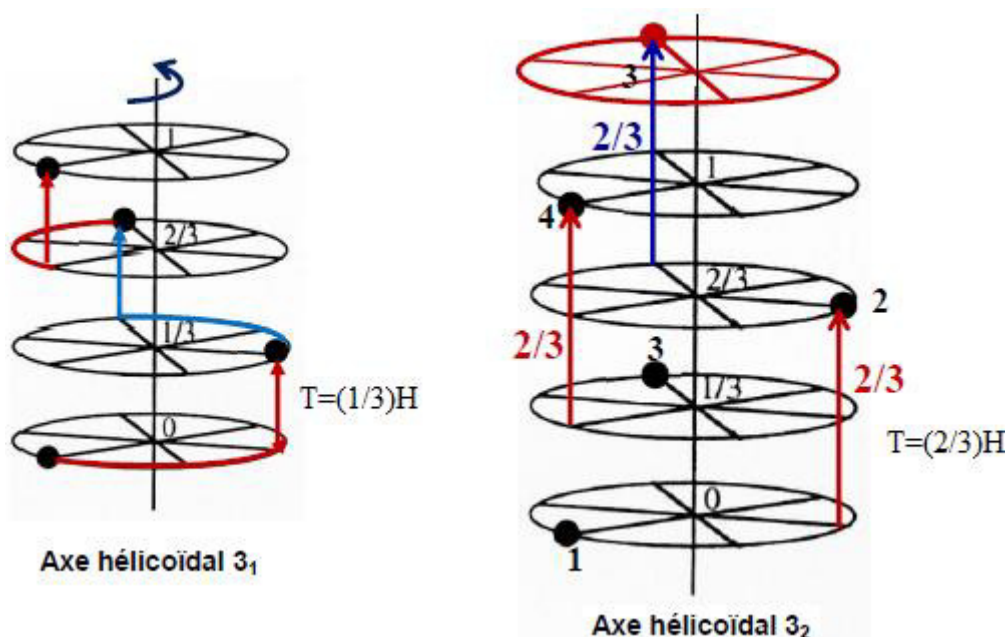


Figure III.26 : Représentation des axes hélicoïdaux  $3_1$  et  $3_2$ .

#### III.4.2.1. Symboles et représentations graphiques

Le tableau III.5 donne les symboles et les représentations graphiques des axes hélicoïdaux perpendiculaires au plan de la projection.

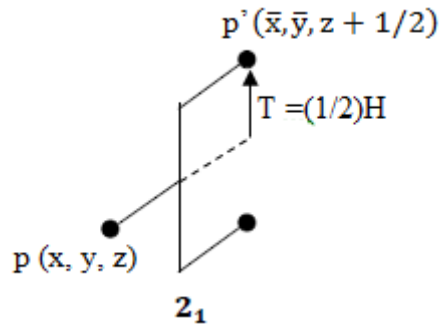
**Tableau III.5** : Symboles et représentations graphiques des axes hélicoïdaux perpendiculaires au plan de la projection.

Symbole	Représentation graphique	Symbole	Représentation graphique
$2_1$		$6_1$	
$3_1$		$6_2$	
$3_2$		$6_3$	
$4_1$		$6_4$	
$4_2$		$6_5$	
$4_3$			

### III.4.2.2. Opérateurs

♦ L'axe  $2_1$  est suivant  $Oz$  :

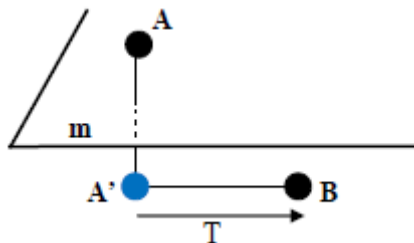
$$2_1 \times (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2)$$



**Figure III.27 :** L'opérateur  $2_1$  transforme le point  $p(x, y, z)$  en un point  $p'(\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2)$ .

### III.4.3. Les plans de glissement

Les plans de glissement associent une réflexion par rapport à un plan de symétrie de type  $m$ , suivie d'une translation  $T$  parallèlement à ce plan. La notation des plans de glissement tient compte à la fois de la valeur de  $T$  et des directions de l'espace concerné.



**Figure III.28 :** Représentation d'un plan de glissement de période  $T$ .

#### III.4.3.1. Symboles et représentations graphiques

Le tableau III.6 donne les symboles, les représentations graphiques et la nature de la translation de quelques plans de glissement.

**Tableau III.6 :** Symboles, représentations graphiques et nature de la translation des plans de glissement.

Notation	Type	Représentation $\perp$ au plan de projection	Représentation $//$ au plan de projection
<b>m</b>	Miroir « normal »		(1)
<b>a, b</b>	Miroir de glissement $//$		(1) (2)
<b>c</b>	Miroir de glissement $\perp$		
<b>n</b>	Glissement oblique		(1) (2)
<b>d</b>	Miroir diamant	(2)	

(1) On suppose que le plan du miroir est situé à la cote 0.

(2) La flèche indique la direction de la translation.

### III.5. Projection stéréographique

#### III.5.1. Introduction

En cristallographie, la projection stéréographique est utilisée pour représenter les formes des cristaux, leurs groupes ponctuels de symétrie, ainsi que l'orientation préférentielle des polycristaux. Elle consiste à projeter une sphère sur un plan qui passe par le centre de la sphère : il s'agit d'un plan équatorial. De ce fait, la projection stéréographique est une transformation qui conserve les angles et permet de donner une meilleure représentation de l'ensemble des points équivalents, obtenus par les opérateurs de symétrie.

### III.5.2. Principe

Le principe de la projection stéréographique consiste à placer le centre du cristal étudié au centre d'une sphère imaginaire. C'est l'intersection des éléments de symétrie du cristal avec la sphère qui est projetée sur le plan équatorial lors de la projection stéréographique.

Dans la figure III.29, le point  $S$  de la sphère indique le pôle sud, tandis que le point  $N$ , qui lui est immédiatement opposé, est le pôle nord. Le point  $P_1$  de la sphère est projeté vers son image  $P_1'$  sur le plan équatorial, définie comme le point d'intersection de la droite  $SP_1$  avec le plan. De la même manière, le point  $P_2$  de la sphère est projeté vers son image  $P_2'$  sur le plan, définie comme le point d'intersection de la droite  $NP_2$  avec le plan.

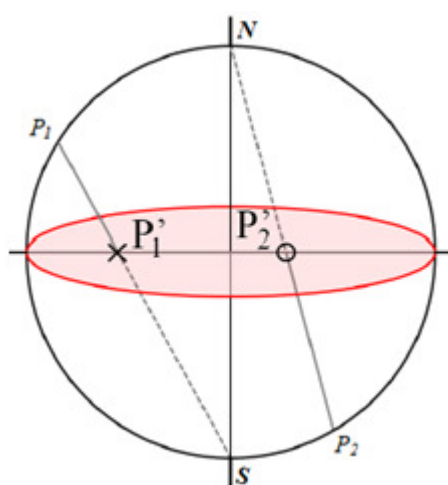


Figure III.29 : Principe de la projection stéréographique.

### III.5.3. Représentation des axes de rotation directs

Dans les représentations suivantes, le point de départ de l'opération de symétrie est considéré toujours dans l'hémisphère nord.

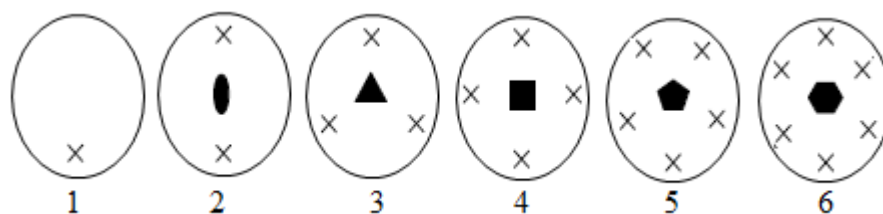


Figure III.30 : Représentation stéréographique des axes de rotation directs.

### III.5.4. Représentation des axes inverses

La figure III.31 montre que dans le cas des axes inverses (rotation + inversion), les points équivalents par symétrie sont partagés entre l'hémisphère nord (les croix) et l'hémisphère sud (les ronds).

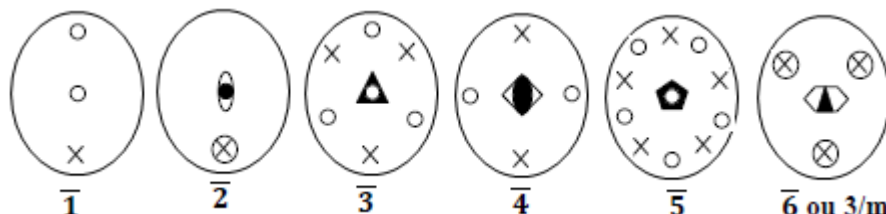


Figure III.31 : Représentation stéréographique des axes inverses.

Les classes cristallines :  $m$ ,  $1m$ ,  $2mm$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $5m$  et  $6mm$ .

- $m$  : plan de symétrie (miroir) dans la plan équatorial,
- $1m$  : un miroir perpendiculaire au plan du dessin,
- $2mm$  : axe de rotation direct d'ordre 2, obtenu par l'intersection de deux miroirs perpendiculaires au plan du dessin,
- $3m$  : axe de rotation direct d'ordre 3, obtenu par l'intersection de trois miroirs perpendiculaires au plan du dessin,
- $4mm$  : axe de rotation direct d'ordre 4, obtenu par l'intersection de quatre miroirs perpendiculaires au plan du dessin,
- $5m$  : axe de rotation direct d'ordre 5, obtenu par l'intersection de cinq miroirs perpendiculaires au plan du dessin,
- $6mm$  : axe de rotation direct d'ordre 6, obtenu par l'intersection de six miroirs perpendiculaires au plan du dessin.

#### Remarques :

- Lorsque le nombre des miroirs est pair, on double le  $m$  dans le symbole de la classe cristalline comme :  $2mm$ ,  $4mm$  et  $6mm$ .
- Lorsque le nombre des miroirs est impair, on ne double pas le  $m$  dans le symbole de la classe cristalline comme :  $1m$ ,  $3m$  et  $5m$ .

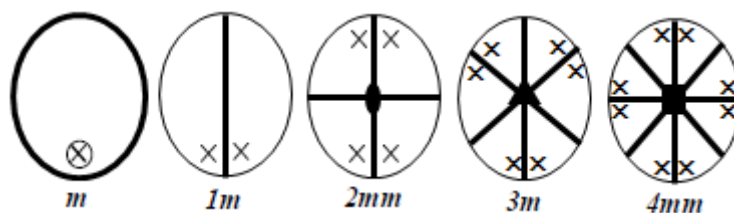


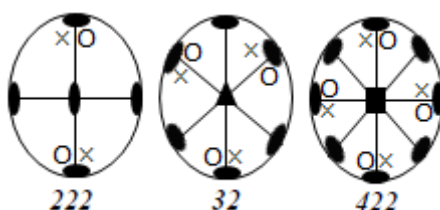
Figure III.31 : Représentation stéréographique des classes cristallines  $m$ ,  $1m$ ,  $2mm$ ,  $3m$  et  $4mm$ .

Les classes cristallines : 222, 32, 422, 52 et 622.

- 2 : axe de rotation direct perpendiculaire au plan du dessin,
- 222 : deux axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan (un suivant l'axe  $Ox$  et l'autre suivant l'axe  $Oz$ ) et leur intersection est un axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant  $Oz$ ,
- 32 : trois axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 3 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant  $Oz$ ,
- 422 : quatre axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 4 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant  $Oz$ ,
- 52 : cinq axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 5 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant  $Oz$ ,
- 622 : six axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 6 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant  $Oz$ .

**Remarques :**

- Lorsque le nombre des axes d'ordre 2 dans le plan est pair, on double le 2 dans le symbole de la classe cristalline comme : 222, 422 et 622.
- Lorsque le nombre des axes d'ordre 2 dans le plan est impair, on ne double pas le 2 dans le symbole de la classe cristalline comme : 32 et 52.



**Figure III.32 :** Représentation stéréographique des classes cristallines 222, 32 et 422.

Dans ces dernières projections stéréographiques, à savoir 222, 32 et 422, les croix sont générées par l'axe de rotation perpendiculaire au plan du dessin suivant  $Oz$ . Par contre, les ronds sont générés par les axes de rotation d'ordre 2 situés dans le plan  $Oxy$ .

**III.5.5. Identité entre les opérations de symétrie**

On dit que deux ou trois opérations de symétrie sont identiques lorsque les points générés sont les mêmes.

**Exemples :**

- ◆ Un axe d'inversion d'ordre  $4n$  est identique à un axe de réflexion de même ordre, soit :

$$\overline{4n} \equiv (4n)' \rightarrow \bar{4} \equiv 4'$$

♦ Les axes d'inversion des autres ordres pairs  $(4n+2)$  sont identiques aux axes de réflexion d'ordre  $(4n+2)/2$  ; ce sont aussi des axes de rotation direct d'ordre  $(2n+2)$  perpendiculaires à un miroir, soit :

$$\overline{(4n+2)} \equiv (2n+1)' \equiv (2n+1)/m \rightarrow \bar{6} \equiv 3' \equiv 3/m$$

♦ Un axe d'inversion d'ordre impair  $(2n+1)$  est identique à un axe de réflexion d'ordre  $2(2n+1)$  ; ou encore, c'est un axe direct d'ordre  $(2n+1)$  associé à un centre d'inversion, soit :

$$\overline{(2n+1)} \equiv (4n+2)' \equiv (2n+1). \bar{1} \rightarrow \bar{3} \equiv 6' \equiv 3. \bar{1}$$

Où  $n$  est un entier positif.

### III.6. Groupes de symétrie

Lorsqu'une figure possède un ou plusieurs éléments de symétrie, les opérations de symétrie forment un groupe au sens mathématique du terme. Un groupe de symétrie a les caractéristiques suivantes :

- Le produit (c'est-à-dire l'application successive) de plusieurs opérations de symétrie du groupe est toujours une opération de symétrie de ce groupe,
- Le produit de plusieurs opérations de symétrie  $A$ ,  $B$  et  $C$  doit être associatif :  $A.(B.C)=(A.B).C$ ,
- L'opération « identité » existe : c'est l'opération  $I$ ,
- A toute opération correspond une opération inverse, tel que leur produit soit 1 ;  $n.n^{-1}=I$  ;  $n^{-1}$  est une rotation d'un angle  $(2\pi-2\pi/n)$  ou encore, ce qui est identique à une rotation semblable à  $n$  mais dans le sens inverse.

#### III.6.1. Groupes ponctuels à trois dimensions

Lorsqu'une figure finie (la maille par exemple) possède plusieurs éléments de symétrie, ces éléments doivent se couper au moins en un point, d'où le nom de groupe ponctuel. Le symbole du groupe ponctuel s'écrit en désignant les éléments de symétrie qui le composent.

Il est commode de diviser les groupes ponctuels à trois dimensions en deux catégories :

- Catégorie des groupes n'ayant au plus qu'un seul axe d'ordre supérieur à 2,
- Catégorie des groupes qui ont plusieurs axes d'ordre supérieur à 2.

Le nombre des groupes ponctuels cristallographiques à trois dimensions est égal à 32 groupes ponctuels (32 classes cristallines).



### III.6.1.1. Représentation et répartition des 32 classes cristallines

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

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

La répartition des 32 classes cristallines dans le tableau III.7 est basée sur la notation internationale d'Hermann-Mauguin et les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes du système de coordonnées. Pour les miroirs, c'est la direction de la normale au plan qui est prise en compte. Pour les systèmes possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, la direction de l'axe  $Oz$  est celle de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Les classes du système trigonal font exception à cette règle.

**Tableau III.7** : Répartition des 32 classes cristallines sur les 7 systèmes cristallins.

Système	Groupes ponctuels (classes cristallines)
Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, $m$ , $2/m$
Orthorhombique	222, $2mm$ , $mmm$
Trigonal (Rhomboédrique)	3, $\bar{3}$ , $32$ , $3m$ , $\bar{3}m$
Tétragonal (Quadratique)	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, $m\bar{3}$ , $432$ , $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$

### III.6.2. Groupes d'espace

Un groupe d'espace est la combinaison d'un sous-groupe de translation (réseau) et d'opérations de symétrie dont les éléments sont apparentés au groupe ponctuel (groupe qui décrit la symétrie d'une figure finie) :

$$\text{Groupe ponctuel} + \text{Translation} = \text{Groupe d'espace}$$

Les divers groupes d'espace à 1, 2 ou 3 dimensions sont répertoriés dans les tables internationales de cristallographie et sont désignés par des symboles (Symboles de Hermann-Mauguin). Les symboles d'Hermann-Mauguin ont le mérite de représenter sous forme très condensée les opérations de symétrie essentielles aux groupes.

Le caractère utilisé pour la lettre du mode de réseau indique s'il s'agit d'un groupe à 1, 2 ou 3 dimensions.

**Exemple :**

À 2 dimensions → caractères minuscules : p, c

À 3 dimensions → caractères majuscules : P, F, I, C.

Comment lire le symbole  $P2_1/m$  ?

- P majuscule désigne un groupe d'espace à 3 dimensions de mode de réseau primitif,
- Les opérations de symétrie sont ceux de la classe cristalline  $2/m$ , mais l'axe binaire 2 s'est transformé en un axe hélicoïdal  $2_1$ ,
- Le système compatible avec  $2/m$  est le système monoclinique.

**III.6.2.1. Représentation et répartition de quelques groupes d'espace**

Le dénombrement des groupes d'espace à 3 dimensions est abouti au nombre de 230 groupes. Ils décrivent les 230 manières différentes d'arranger régulièrement dans l'espace des éléments de symétrie relatifs à des figures périodiques infinies tridimensionnelles. Le groupe d'espace résulte de la combinaison d'un mode de réseau avec un groupe ponctuel appartenant au même système. Les 230 groupes d'espace sont décrits dans des tables internationales et sont répartis sur les 7 systèmes cristallins.

Le tableau III.8 donne la représentation et la répartition de quelques groupes d'espace.

**Tableau III.8 :** Représentation et répartition de quelques groupes d'espace à trois dimensions.

Groupe d'espace	Groupe ponctuel	Système	Mode du réseau
$P\bar{1}$	$\bar{1}$	Triclinique	$P$
$P2_1/c$	$2/m$	Monoclinique	$P$
$P2_12_12_1$	$222$	Orthorhombique	$P$
$P6_3mc$	$6mm$	Hexagonal	$P$
$Fd3c$	$m3m$	Cubique	$F$

# Chapitre IV

## **Détermination des structures cristallines à l'aide des rayons X**

## IV.1. Introduction

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 en Allemagne. Quelques années plus tard, ce nouveau rayonnement révolutionne la physique de la matière. Ainsi Von Laue (1912), Bragg (1913), Ewald et Scherrer (1915) montrent que l'interaction des rayons X avec la matière donne des informations sur l'arrangement cristallographique et proposent une interprétation simple des phénomènes de diffraction.

## IV.2. Nature des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques constituées des ondes transversales où le champ électrique  $\vec{E}$  est perpendiculaire au champ magnétique  $\vec{B}$ . Ces radiations sont localisées entre le rayonnement  $\gamma$  et le rayonnement ultraviolet (Figure IV.1), elles sont caractérisées par un vecteur d'onde  $\vec{k}$  ( $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) et une longueur d'onde qui s'étend de 0.1 Å à 100 Å. En radiocristallographie, on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est dans la gamme de 0.5 Å à 2.5 Å, alors que les rayons X médicaux sont plus 'durs' (de 0.1 Å à 1 Å).

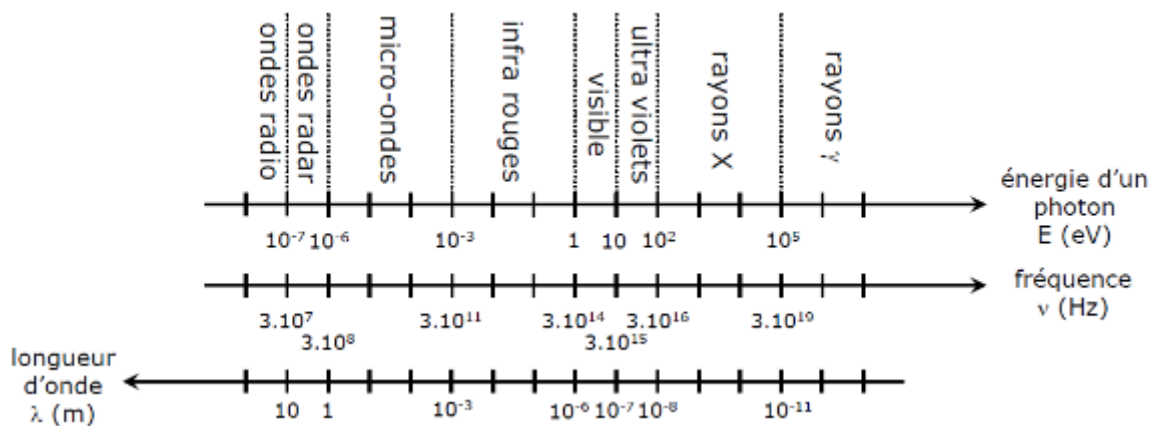


Figure IV.1 : Situation des rayons X par rapport aux différents rayonnements.

## IV.3. Production des rayons X

Les rayons X sont produits dans des tubes à vide (Figure IV.2) où règne un vide poussé. Dans ces tubes à rayons X, des électrons sont émis par un filament en tungstène dans lequel circule un courant électrique de faible intensité (3 à 5 A sous une tension 6 à 10 V). Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créée par une haute tension (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament, qui sert de cathode, et l'anode. Ces électrons entrent en collisions avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts : d'une part, les électrons se déplaçant à une

vitesse très élevée et ayant une énergie très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental (Figure IV.3). D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X. La collision du faisceau d'électrons avec l'anode génère essentiellement de la chaleur et le système doit donc être refroidit par une circulation d'eau.

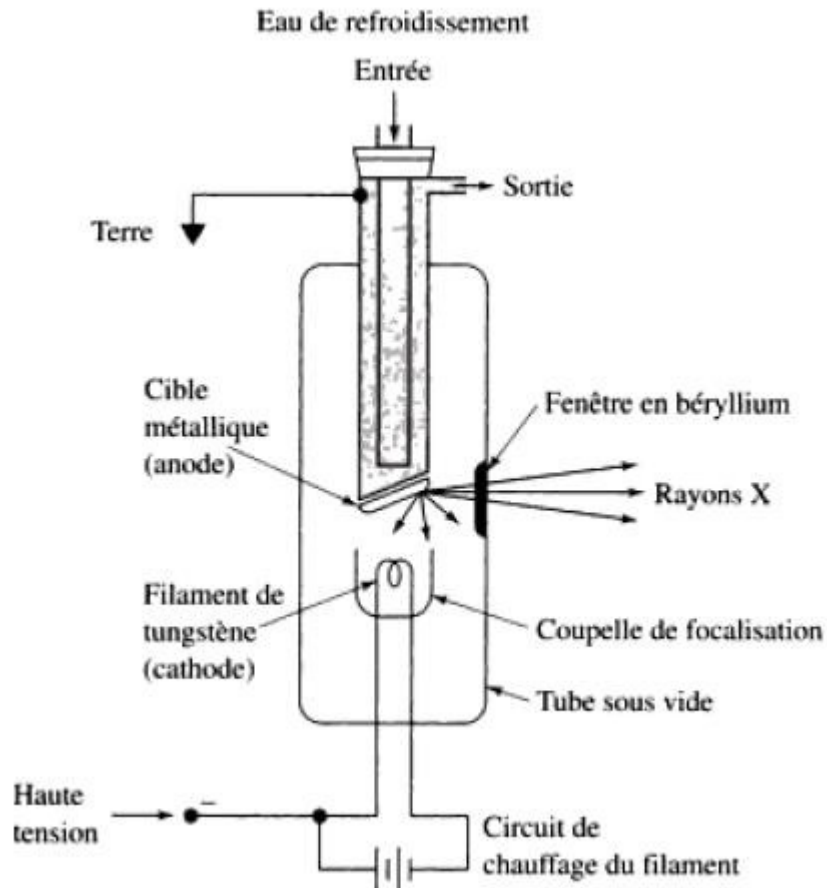


Figure IV.2 : Tube à rayons X.

### IV.4. Spectres d'émission de rayons X

Les spectres obtenus se présentent comme la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies, figure IV.3.

#### IV.4.1. Spectre continu

Le spectre continu est dû à la décélération des électrons incidents lorsqu'ils entrent en contact avec l'anticathode. Certains électrons, stoppés net par un seul choc, transmettent toute leur énergie et donnent naissance à des photons X dont l'énergie est égale à l'énergie des électrons incidents.

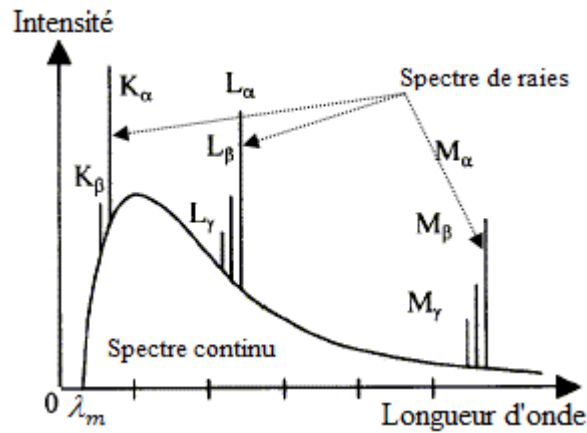


Figure IV.3 : Spectres d'émission de rayons X.

La longueur d'onde des photons émis ne peut être inférieure à  $\lambda_m$  qui décroît quand la tension croît. On remarque que cette longueur d'onde est indépendante de la cible et ne dépend que de la tension d'accélération des électrons.

$$\lambda_m = \frac{hc}{eV} \Rightarrow \lambda_m(\text{\AA}) = \frac{12400}{V(\text{volts})}$$

où  $\lambda_m$  est la valeur minimale de la longueur d'onde des photons X émis.

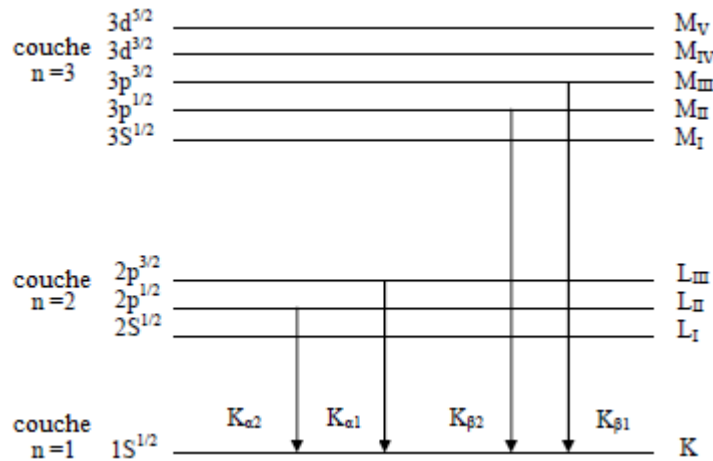
D'autres électrons transmettent leur énergie à la suite de plusieurs chocs et donnent naissance à des photons de moindre énergie, de longueur d'onde supérieure, qui composent le spectre continu.

#### IV.4.2. Spectre de raies caractéristiques

Contrairement au spectre continu, le spectre de raies caractéristiques dépend essentiellement du matériau au sein duquel les rayons X prennent naissance. Les longueurs d'onde des raies spectrales sont totalement indépendantes de la tension d'accélération des électrons.

Les raies sont groupées en séries K, L, M, ..., appartenant à des domaines de longueurs d'onde distinctes et elles peuvent être interprétées comme des transitions entre les niveaux d'énergie de l'élément constituant l'anticathode. Il faut pour cela que l'énergie des électrons incidents soit supérieure à l'énergie de liaison des électrons qui gravitent sur leur orbitale. L'atome se trouve alors dans un état excité et la désexcitation peut se faire par le retour aux orbitales initiales par l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome.

Les longueurs d'ondes utilisées dans la diffraction de rayons X par les structures cristallines sont  $\lambda_{K\alpha}$  ( $\lambda_{K\alpha1}$  et  $\lambda_{K\alpha2}$ ) et  $\lambda_{K\beta}$  ( $\lambda_{K\beta1}$  et  $\lambda_{K\beta2}$ ) correspondant aux transitions atomiques entre les séries L et K et les séries L et M, respectivement, figure IV.4.



**Figure IV.4 :** Représentation de quelques transitions permises composant le spectre d'émission de rayons X.

Le tableau IV.1 donne les longueurs d'onde des principales raies du spectre caractéristique des anodes (anticathodes) les plus utilisées en cristallographie.

**Tableau IV.1 :** Longueurs d'onde des principales raies du spectre caractéristique des anodes (anticathodes) les plus utilisées en cristallographie.

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)			Seuil V (volts)
Élément	Numéro atomique	$\lambda$ (K <sub>α1</sub> )	$\lambda$ (K <sub>α2</sub> )	$\lambda$ (K <sub>β</sub> )	
Chrome	24	2.2896	2.2934	2.0848	5950
Fer	26	1.9360	1.9360	1.7565	7100
Cobalt	27	1.7889	1.7928	1.6208	7700
Nickel	28	1.6578	1.6616	1.5001	8300
Cuivre	29	1.5406	1.5443	1.3922	9000
Molybdène	42	0.7093	0.7135	0.6323	20000
Tungstène	74	0.2090	0.2138	0.1844	69500

## IV.5. Absorption des rayons X

### IV.5.1. Coefficient d'absorption

Lorsqu'on irradie une substance avec un faisceau de rayons X de longueur d'onde bien déterminée et d'intensité initiale  $I_0$  (Figure IV.5), l'intensité  $I(x)$  de cette radiation après avoir traversé une épaisseur  $x$  est donnée par la loi de Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire.

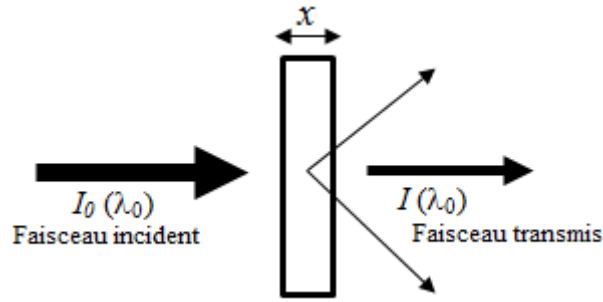


Figure IV.5 : Absorption des rayons X.

### IV.5.2. Filtration des rayons X

En cristallographie, on désire le plus souvent utiliser une radiation monochromatique. On choisit donc une raie du spectre caractéristique (très généralement la raie  $K_\alpha$  qui est la plus intense). Pour y arriver, on utilise un filtre comportant un élément dont la discontinuité d'absorption est placée à cette raie (Figure IV.6).

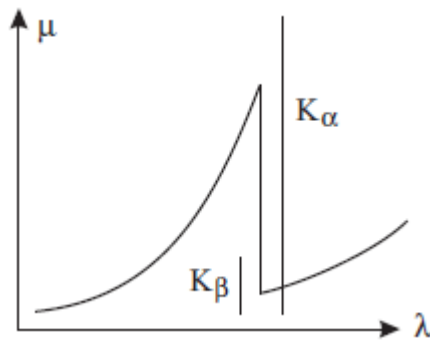


Figure IV.6 : Représentation d'un filtre dont la discontinuité d'absorption est placée à la raie  $K_\alpha$ .

Pour obtenir une radiation réellement monochromatique, il faut utiliser des monochromateurs à cristal. Le tableau IV.2 indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie  $K_\beta$ .



**Tableau IV.2 :** Filtres utilisés pour les anticathodes usuelles.

Type d'anticathode	$\lambda_{K\alpha}$ (Å)	Filtre		Transmission $K_{\alpha}$ (%)	Transmission $K_{\beta}$ (%)
		Nature	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )		
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

## IV.6. Détection des rayons X

### IV.6.1. Ecrans fluorescents

Les rayons X sont invisibles à l'œil, mais ils peuvent être transformés en radiations visibles. Ils ont la propriété de rendre fluorescent 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. L'usage de ces écrans est maintenant limité à la localisation des faisceaux lors des réglages.

### IV.6.2. Films photographiques

Les films photographiques sont utilisés pour déterminer avec précision la position et 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. L'usage des films est maintenant réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des tâches de diffraction.

### IV.6.3. Compteurs

Les compteurs sont utilisés pour des expériences quantitatives, et sont repartis en plusieurs types, parmi lesquels on peut citer :

#### IV.6.3.1. Compteur Geiger

Dans ce type de compteurs, une différence de potentiel est établie entre l'anode et la cathode, créant ainsi un champ électrique intense au voisinage de l'anode. Un photon X qui pénètre dans l'enceinte du compteur ionise un atome du gaz qui la remplit et libère ainsi un électron qui, accéléré par le champ électrique, vient ioniser un atome du fil qui compose l'anode, et libère à son tour un nouvel électron,...etc. Le champ électrique provoque une accélération du phénomène ce qui entraîne une décharge électrique entre les deux électrodes. Un photon X unique provoque donc une décharge électrique et c'est le nombre de décharge qui est compté.

### IV.6.3.2. Compteur proportionnel

Le principe est le même que pour le compteur Geiger, mais la différence de potentiel appliquée est dans ce cas plus faible. L'électron éjecté de l'atome de gaz ionisé n'a plus suffisamment d'énergie pour ioniser un atome de l'anode. On mesure simplement la charge électrique reçue par l'anode qui est proportionnelle au nombre de photons X.

### IV.6.3.3. Compteur à scintillation

Les photons X sont recueillis sur un cristal d'iodure de sodium. Sous l'action des photons X, le cristal émet un rayonnement de fluorescence dans le domaine du visible. Ce rayonnement est mesuré par une cellule photoélectrique et le signal obtenu est amplifié.

## IV.7. Diffraction des rayons X par un cristal

### IV.7.1. Diffraction par un atome

Dans les phénomènes de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que le cristal est constitué d'atomes indépendants et négliger l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique. Pour déterminer l'intensité diffusée par un atome isolé, on suppose que la distribution des électrons est décrite par une densité  $\rho(r)$ , seulement fonction de  $r$  et que l'intégrale de  $\rho(r)$  sur l'atome est égale au nombre d'électron  $Z$ . La diffusion totale est la superposition des contributions des différents éléments de volume de cette distribution de charge.

Considérons une onde incidente monochromatique de vecteur d'onde  $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}_0$  et une onde diffusée de vecteur d'onde  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}$ ,  $\vec{S}_0$  et  $\vec{S}$  sont les vecteurs unitaires des ondes incidente et diffusée, respectivement (Figure IV.7).

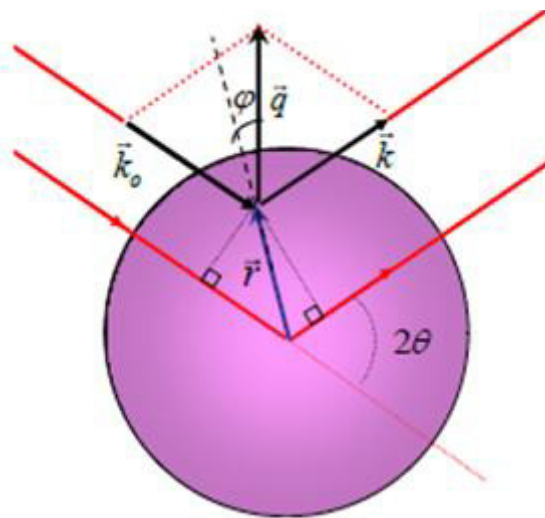


Figure IV.7 : Diffraction des rayons X par un atome.

$\vec{q}$  est défini comme étant le vecteur de diffusion, donné par la relation :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

Si la densité électronique est de symétrie sphérique, alors :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int 4\pi r^2 \rho(r) dr = Z$$

En prenant l'origine au centre de l'atome et d'après la représentation de la figure IV.7 :

$$\vec{q} \cdot \vec{r} = qr \cos \varphi$$

Ainsi, le facteur de diffusion atomique ou facteur de forme de l'atome est défini par :

$$f(q) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} e^{i2\pi qr \cos \varphi} \rho(r) 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr = \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(2\pi qr)}{2\pi qr} dr$$

Les facteurs de diffusion atomique ont fait l'objet de nombreuses études et sont tabulés dans les « Tables Internationales de Cristallographie ». Comme l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du facteur de diffusion atomique (voir après), ce sont les atomes de grand nombre atomique qui vont contribuer le plus à la diffusion élastique des rayons X.

### IV.7.2. Diffraction par un cristal

Les rayons X d'énergie comprise entre 10 et 50 keV sont très utilisés dans l'étude des matériaux cristallisés. L'étude de la diffraction des R-X par les cristaux s'appuie sur la loi de Bragg.

#### IV.7.2.1. Loi de Bragg

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915.

Cette loi établit un lien entre la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , séparant les plans atomiques d'un cristal, et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

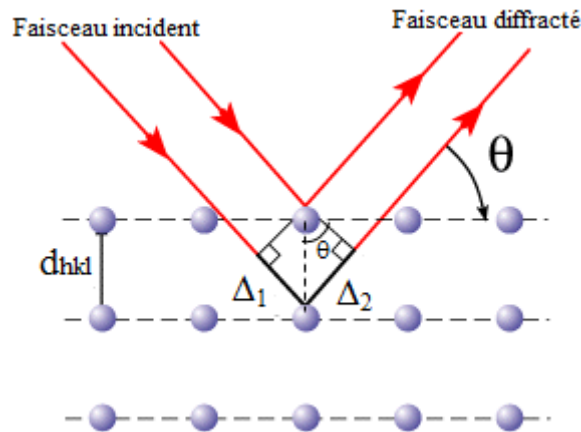
Un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ), frappant un cristal, est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires distants de  $d_{hkl}$  (Figure IV.8). La différence de marche entre deux faisceaux, incident et diffracté par deux plans consécutifs, est égale à :

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = 2d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Donc, pour qu'il y ait une interférence constructive, la différence de marche doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde d'où la loi de Bragg :

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

où  $n$  est un entier indiquant l'ordre de diffraction,  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X et  $\theta$  est l'angle de Bragg.



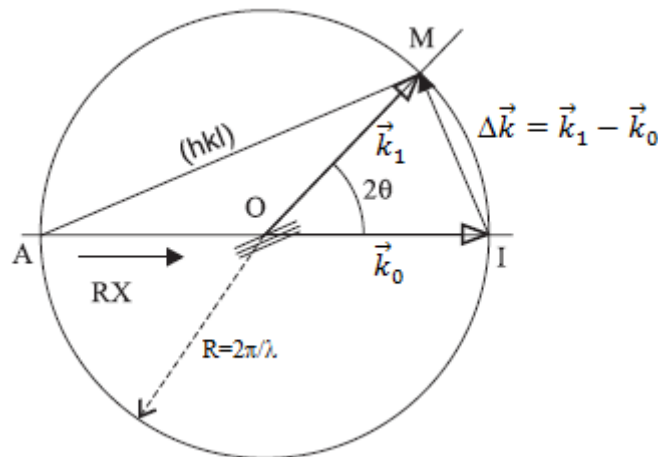
**Figure IV.8 :** Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires et visualisation de la loi de Bragg.

On remarque à ce niveau que pour observer de la diffraction, il faut d'une part que  $\lambda < 2d_{hkl}$ , d'autre part que  $\theta$  ne soit pas trop petit. Ceci impose alors que la longueur d'onde du faisceau incident soit de l'ordre de grandeur des distances interatomiques  $d_{hkl}$ .

**IV.7.2.2. Construction d'Ewald**

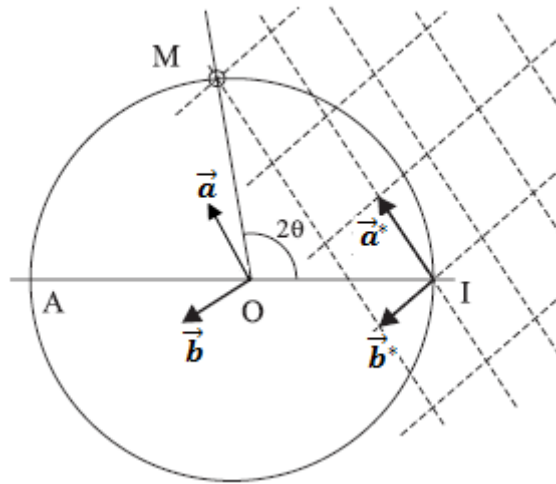
La sphère d'Ewald est une construction géométrique utilisée dans la description théorique de la diffraction de rayons X par un cristal. La sphère d'Ewald est nommée d'après Paul Ewald (1888-1985), physicien allemand qui fut pionnier dans l'étude de la diffraction des rayons X. Dans une géométrie de diffraction donnée, elle permet de déterminer graphiquement les points du réseau réciproque (les nœuds), c'est-à-dire les familles de plans cristallins, donnant lieu à la diffraction.

Dans la géométrie la plus simple, on considère un faisceau monochromatique incident sur un cristal fixe placé au centre «  $O$  » de la sphère d'Ewald de rayon  $R = 2\pi/\lambda$  (Figure IV.9). Le faisceau incident  $\vec{k}_0$  traverse la sphère d'Ewald en  $I$ . Si le faisceau diffracté  $\vec{k}_1$  coupe la sphère d'Ewald au point  $M$ , celui-ci est un nœud du réseau réciproque construit avec le point  $I$  comme origine  $(0, 0, 0)$ . Le rayonnement diffracté par le cristal peut avoir à priori n'importe quelle direction ; on impose simplement que son énergie soit identique à celle du faisceau incident (hypothèse de la diffusion élastique  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). La droite  $AM$  est parallèle aux plans réticulaires donnant lieu à la diffraction.



**Figure IV.9 :** Sphère d'Ewald.

Lors de la rotation du cristal autour de «  $O$  », le réseau réciproque tourne autour de «  $I$  ». La figure IV.10 représente l'intersection de la sphère d'Ewald par un nœud  $(310)$  du réseau réciproque qui correspond à une famille de plans  $\{310\}$  dans le réseau direct. Le point  $M$  étant sur la sphère définit la direction de diffraction  $OM$ .



**Figure IV.10** : Détermination du réseau réciproque à partir de la construction d'Ewald.

### IV.7.2.3. Facteur de structure

La loi de Bragg exprime une condition nécessaire pour qu'il y ait diffraction mais ce n'est pas une condition suffisante. Il faut que le faisceau diffracté correspondant ait une intensité non nulle. Cette intensité s'exprime en fonction des indices de Miller de la famille de plans diffractant et liée directement au facteur de structure.

Le facteur de structure représente la transformée de Fourier de la densité électronique dans une maille et s'exprime par la relation :

$$F(\vec{q}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

Admettons que la densité électronique est la somme des densités électroniques de chaque atome de la maille et grâce à la définition du facteur de diffusion atomique  $f$ , on peut alors écrire :

$$F(\vec{q}) = \sum_j^{\text{maille}} f_j e^{i2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$$

La diffraction des rayons X par un cristal permet d'obtenir une image de diffraction représentant le réseau réciproque du cristal étudié (le réseau direct). Soit  $x_j$ ,  $y_j$  et  $z_j$  les

coordonnées d'un atome  $j$  de la maille repéré par le vecteur position  $\vec{r}_j$  et  $h, k$  et  $l$  les coordonnées d'un nœud du réseau réciproque repéré par le vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  du réseau réciproque. Et sachant que le vecteur  $\vec{q}$  correspond à des pics de Bragg ( $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$ ), alors :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{G}_{hkl}} = \sum_j f_j e^{i(x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) \cdot (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*)}$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

où  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ .  $i$  est le nombre complexe.

La loi de Bragg étant satisfaite, on aura diffraction si  $F_{hkl}$  est non nul, ce qui impose des conditions sur les indices  $h, k$  et  $l$ .

**Exemples de calcul de facteurs de structures:**

***Calcul de  $F_{hkl}$  pour des structures cubiques***

◆ Cubique simple

La maille contient un seul nœud. Si le motif est composé d'un seul atome situé à la position  $(0, 0, 0)$ , donc et  $x_j = y_j = z_j = 0$ , ce qui implique :

$$F_{hkl} = f_j e^0 = f_j$$

On conclut alors pour la structure cubique simple que tous les plans  $(hkl)$  diffractent.

◆ Cubique centré

La maille contient deux nœuds. Si le motif est composé d'un seul atome, les positions occupées sont donc :  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , ce qui implique :

$$F_{hkl} = f_j [e^0 + e^{i\pi(h+k+l)}] = f_j [1 + e^{i\pi(h+k+l)}]$$

Dans ce cas, les conditions d'extinctions sont obtenues si  $F_{hkl} = 0$  :

$F_{hkl} = 0$  lorsque :  $e^{i\pi(h+k+l)} = -1$ , donc :  $h + k + l = 2n + 1$  (rappelons que :  $e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$ )

On conclut alors pour la structure cubique centrée que les plans qui ont la somme impaire de leurs indices ( $hkl$ ), ne diffractent pas. Exemples : (111), (120), (320), (333),.....

### IV.7.2.4. Intensité diffractée

L'intensité  $I_{hkl}$  diffractée par les plans ( $hkl$ ) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Pour son calcul on est amené à écrire :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

Donc :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

En réalité, la constante de proportionnalité dépend de plusieurs paramètres et l'expression précise de l'intensité diffractée est :

$$I_{hkl} = C \cdot m \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \frac{V_{éch}}{V_{maille}^2} |F_{hkl}|^2$$

$C$  est une constante incluant  $A_{él}^2$  (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 ( $L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}$ ) 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  $(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2})$  pour un rayonnement primaire non polarisé,  $A$  est la correction d'absorption par l'échantillon,  $V_{éch}$  est le volume de l'échantillon et  $V_{maille}$  est le volume de la maille.

## IV.8. Méthodes expérimentales de diffraction des rayons X

Les différentes méthodes d'analyse cristalline des corps solides dérivent de trois méthodes principales. Ces trois méthodes diffèrent par le type du rayonnement utilisé (monochromatique ou polychromatique) et par le caractère mono ou polycristallin du solide étudié. Elles sont indiquées dans le tableau IV.3.



**Tableau IV.3 :** Classification des diverses méthodes expérimentales de diffraction des rayons X.

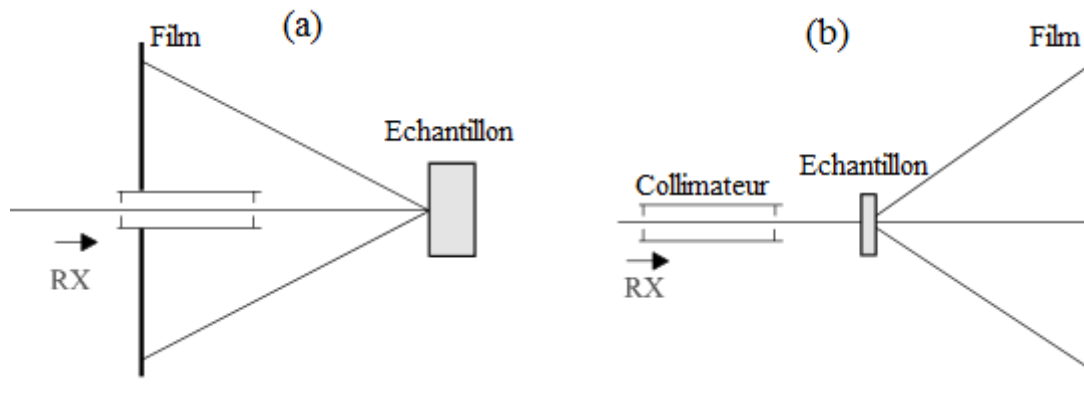
	Méthode de Laue	Méthode du cristal tournant	Méthode des poudres
Type du solide étudié	Monocristal	Monocristal	Polycristal
Type du rayonnement X	Polychromatique	Monochromatique	Monochromatique

### IV.8.1. Méthode de Laue

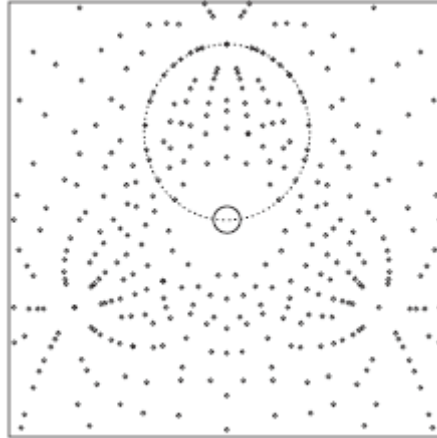
Un faisceau de rayons X polychromatique, éclaire un monocristal immobile. La longueur d'onde des rayons X étant variable, chaque plan cristallin ( $hkl$ ) correspondant à un facteur de structure non nul, donnera un faisceau diffracté. On obtient ainsi un réseau de points sur la plaque photographique, située avant l'échantillon (montage en réflexion ; Figure IV.9.a) ou après l'échantillon (montage en transmission; Figure IV.9.b). Chaque tache du digramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires  $\{hkl\}$  dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion.

Les diagrammes de Laue sont caractérisés par :

- Une tache du diagramme correspond à une famille de plans réticulaires.
- La longueur d'onde de la radiation incidente pour une tache de diffraction donnée est inconnue ; il n'est donc pas possible de déduire de ces diagrammes des informations concernant les paramètres de maille.
- 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 (Figure IV.10).



**Figure IV.9 :** Méthode de Laue. a) Diffraction par réflexion. b) Diffraction par transmission.



**Figure IV.10 :** Exemple de diagramme de diffraction de Laue d'un cristal cubique avec un axe 3// au faisceau de rayons X.

#### IV.8.2. Méthode du cristal tournant

Cette méthode consiste à placer un monocristal au centre d'une chambre cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe  $[uvw]$  qui coïncide avec l'axe de la chambre (Figure IV.11). L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique perpendiculaire à l'axe de rotation. Ainsi, il n'y aura diffraction que si un nœud du réseau réciproque se trouvera sur la surface de la sphère d'Ewald.

Le lieu de diffraction est composé de taches de diffraction disposées en strates (lignes droites) perpendiculaires à l'axe de rotation (Figure IV.12). En effet, la famille de plans réticulaires  $\{hkl\}$  du réseau réciproque, d'équidistance  $d^*_{hkl}$ , est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation ces plans réciproques vont découper sur la sphère d'Ewald des cercles  $S_0, S_1, S_2, \dots$  distants de  $d^*_{hkl}$ .

La méthode du cristal tournant permet la détermination des paramètres de maille. Par contre la détermination des angles entre les vecteurs de base à partir de cette seule méthode n'est pas toujours évidente. Lors de rotations complètes, il y a superposition sur le cliché de taches de diffraction qui correspondent à des nœuds réciproques différents. En outre, la reconstitution du réseau réciproque à partir des clichés de diffraction suppose des constructions géométriques qui peuvent être complexes. C'est pourquoi d'autres méthodes ont été développées.

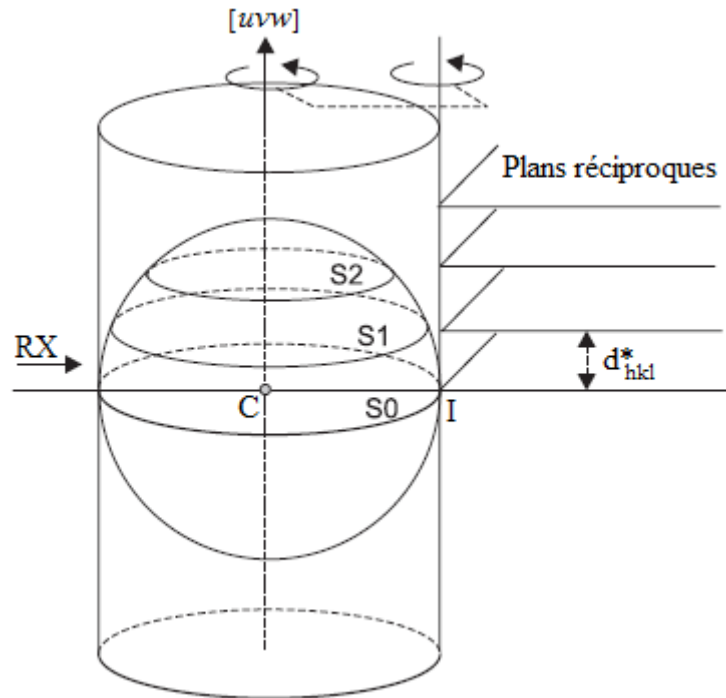


Figure IV.11 : Méthode du cristal tournant.

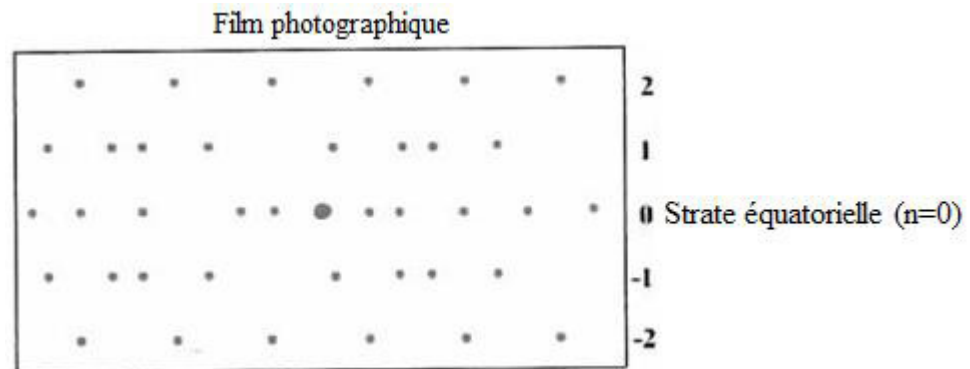


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction obtenu par la méthode du cristal tournant.

### IV.8.3. Méthode des poudres ou de Debye-Scherrer

C'est une méthode très courante qui permet essentiellement d'identifier des phases cristallisées présentes au sein d'un matériau. Un échantillon polycristallin (sous forme de poudre constituée d'un très grands nombre de monocristaux à orientations aléatoires) est éclairé par un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . La poudre à caractériser est placée dans un tube capillaire, disposé au centre de la chambre de Debye-Scherrer. Pour une famille de plans  $\{hkl\}$ , il existe donc toujours parmi les cristallites (monocristaux) un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayons X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg.

Le lieu des rayons X diffractés est un cône de révolution, d'axe  $\vec{k}_0$  (vecteur d'onde incident) et de demi-angle au sommet  $2\theta_{hkl}$  (Figure IV.13).

L'intersection des cônes de diffraction avec le film photographique, placé à l'intérieur de la chambre de Debye-Scherrer, donne des anneaux circulaires (Figure IV.14). À chaque valeur de  $d_{hkl}$  correspond un cône de diffraction et donc un anneau sur le film photographique. Le dépouillement de celui-ci permet d'établir la liste des distances interréticulaires de l'échantillon étudié.

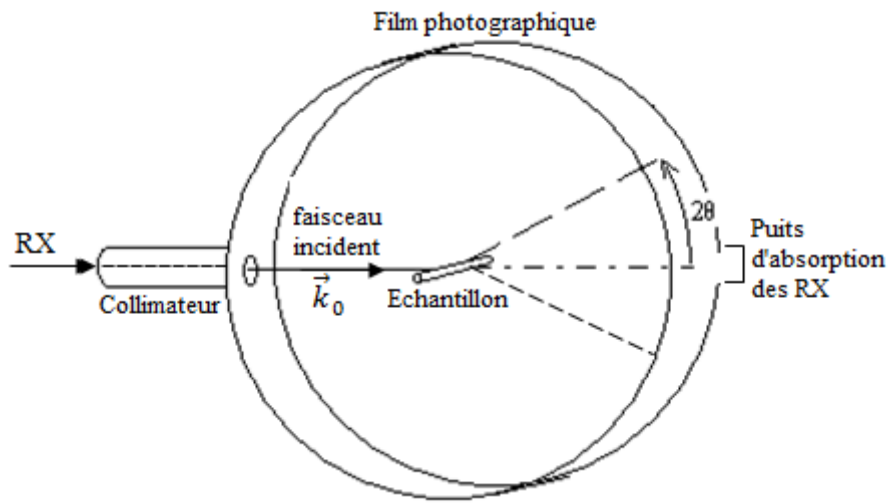


Figure IV.13 : Chambre de Debye-Scherrer.



Figure IV.14 : Cliché de Debye-Scherrer.

# Références

1. Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud. Cristallographie géométrique et radiocristallographie, cours et exercices corrigés. Dunod, Paris, 3<sup>e</sup> édition, 2000,2007, ISBN 978-2-10-050198-4.
2. Nicolas Lequeux, Matériaux Cristallisés. Depth de Escher (The World of M.C. Escher, ed. J. L. Locher, H. N. Abrams, Inc., Publishers, New-York, 1971).
3. Mahboub Mohammed Sadok, Polycopie Cours de cristallographie, Université d'El- Oued, 2013-2014.
4. Abbas Belfar, Polycopie Cours et Exercices de cristallographie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2014-2015.