

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hassiba Benbouali de Chlef
Faculté des Sciences Exactes & Informatique
Département de CHIMIE



Polycopié de Cours et exercices Chimie inorganique I

1^{ème} année master LMD

Catalyse

Département de chimie

Réalisé par :

Dr. BOUKABCHA Nourdine

Destiné à : Master 1 catalyse

2022/2023

Tables des matières

Avant-propos

Chapitre 1 • Rappels Cristallographie

- 1.1 Loi de constance des angles
- 1.2 Loi des indices rationnels
- 1.3 Les postulats de la cristallographie
- 1.4 Réseau, motif et structure
- 1.5 L'état cristallin

Chapitre 2 • Opérations de Symétrie dans les Réseaux Cristallins

- 2.1 Définition des opérations de symétrie
- 2.2 Représentations des opérations de symétrie
- 2.3 Axes de symétrie possibles dans un réseau cristallin
- 2.4 Opérations de symétrie — Éléments de symétrie
- 2.5 Classes, systèmes et réseaux cristallins

Chapitre 3 : Classes cristallines, systèmes cristallins

- 3.1 Dénombrement des groupes ponctuels de réseau
- 3.2 Conventions de la nomenclature internationale
- 3.3 Holoédries et mériédries
- 3.4 Projections stéréographiques des 32 classes
- 3.5 Axes hélicoïdaux des groupes d'espace cristallins
- 3.6 Miroirs de glissement
- 3.7 Groupe d'espace d'un cristal

Chapitre 4 • La Radiocristallographie

- 4.1 Les Rayons X
 - 4.1.1 Propriétés des RX
 - 4.1.2 Nature des RX
 - 4.1.3 Production des RX
 - 4.1.4 Tube à RX
- 4.2 Théorie de la diffraction des RX
 - 4.2.1 Diffraction des RX par les cristaux
 - 4.2.2 Condition de BRAGG
 - 4.2.3 Condition LAUE
- 4.3. Les méthodes radiocristallographiques.
 - 4.3.1 Les méthodes des poudres
 - 4.3.2 Les méthodes des monocristaux

Avant-propos

La cristallographie est la science qui étudie la structure des cristaux à l'échelle atomique étant donné que l'arrangement spatial des atomes dans la matière est étroitement lié à ses propriétés. La cristallographie décrit, dans un premier temps, des structures idéalement périodiques dont les éléments (atomes, molécules) se disposent dans un ordre d'une périodicité absolue. Or, cette absolue n'existe pas et les cristaux réels ne sont qu'approximativement périodiques. À cela s'ajoutent plusieurs raisons, certaines incontournables (surfaces libres, agitation thermique...) et d'autres plus occasionnelles (existence dans le cristal d'atomes étrangers ou impuretés plus simplement d'isotropes différents ; existence aussi de ruptures locales de la périodicité appelées défauts cristallins). La cristallographie doit, dans un second temps, tenir compte de toutes ces imperfections, non par seul souci de rigueur mais surtout par nécessité. Ces imperfections jouent, en effet, un rôle majeur pour de nombreuses propriétés des solides et des matériaux.

La cristallographie étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux. Chaque élément et chaque composé chimique tendent à cristalliser selon une forme définie et caractéristique si les conditions sont favorables.

Cet ouvrage est le fruit de l'expérience d'enseignement de la cristallographie au niveau de département de chimie de la Faculté des Sciences exacte et informatique. Il est destiné avant tout aux étudiants en Master 1 catalyse qui abordent l'étude de chimie inorganique I (cristallographie). Il s'adresse aussi aux étudiants des autres paliers d'enseignement supérieur qui voudraient élargir leurs connaissances en cristallographie. Le contenu de ce manuscrit résume tout ce qu'un étudiant devrait connaître sur la matière cristalline avant d'aborder l'étude des autres disciplines des sciences des matériaux (comme l'optique cristalline, la physique atomique, les défauts dans les matériaux et autres).

Il comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des généralités et des notions de base (Les postulats de la cristallographie, les réseaux de Bravais etc ...) qui sont indispensables et nécessaires, de notre point de vue, pour entamer bien l'étude de la cristallographie.

Le deuxième chapitre consacré les opérations de symétrie dans les réseaux cristallins

Dans le troisième chapitre nous avons étudié les classes cristallines et systèmes cristallins qui caractérise les matériaux cristallins. Dans le quel, les différentes opérations de symétrie ont été décrites, que ce soit pour une figure finie (la maille) ou une figure périodique infinie (le cristal).

Quelques notions sur les 32 groupes ponctuels et les 230 groupes spatiaux ont été également données.

Dans le quatrième chapitre, la diffraction des rayons X est abordée par son facteur de structure pour décrire leur utilisation dans la détermination des structures cristallines.

Au cours de ce manuscrit nous avons consolidé des séries d'exercices pour approfondir la compréhension et tester le degré de maîtrise de chaque notion présentée auparavant.

Bien que l'élaboration de ce manuscrit soit faite avec le plus grand soin, il reste bien évidemment perfectible. Nous souhaitons que cet ouvrage soit utile et servira de bonne référence à toute personne intéressée par l'étude de la cristallographie. En fin, nous remercions d'avance toute personne me rapportant des remarques ou commentaires pertinentes.

Dr. Noudine BOUKABCHA

Chapitre I

Rappels cristallographie

L'une des caractéristiques essentielles de l'état cristallin est l'anisotropie des propriétés physiques. La manifestation la plus évidente de cette anisotropie est l'aspect extérieur des cristaux qui sont limités par des faces naturelles planes. Avant d'énoncer les postulats de la cristallographie, on va rappeler brièvement les deux lois expérimentales relatives à la forme des cristaux, qui ont conduit à la formulation de ces postulats, la loi de constance des angles et celle des indices rationnels

1.1 Loi de constance des angles

Certains cristaux présentent des clivages parfaits dans des directions rigoureusement définies. Lors d'un clivage la position de la face change mais pas son orientation. Les cristaux de quartz se présentent sous la forme d'un prisme droit de section hexagonale fermé par des pyramides. La figure 1.1 représente les sections droites du prisme de deux cristaux de quartz et les normales aux faces du prisme. Pour tous les échantillons de quartz étudiés on trouve que l'angle dièdre entre deux faces successives est toujours rigoureusement égal à 120°

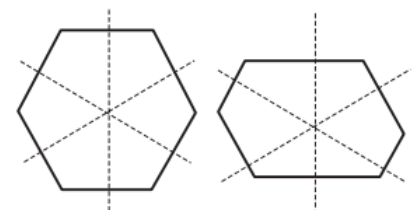


Figure 1.1

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

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

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

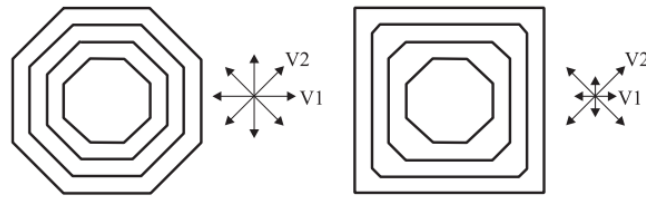


Figure 1.2

1.2 Loi des indices rationnels

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

Une face quelconque du cristal découpe sur les axes des longueurs p_a , q_b et r_c . D'après la remarque précédente seuls importent les rapports p_a/q_b , q_b/r_c et r_c/p_a .

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

(trait continu : $p = 1$, $q = 1$) (Pointillés: $p = 1$, $q = 2$)

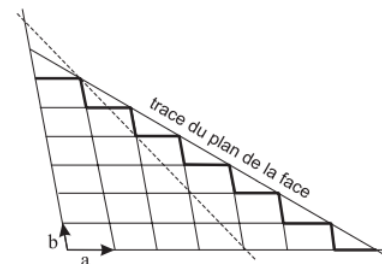


Figure 1.3

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

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

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

1.3 Les postulats de la cristallographie

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

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

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

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

1.4 Réseau, Motif et Structure

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

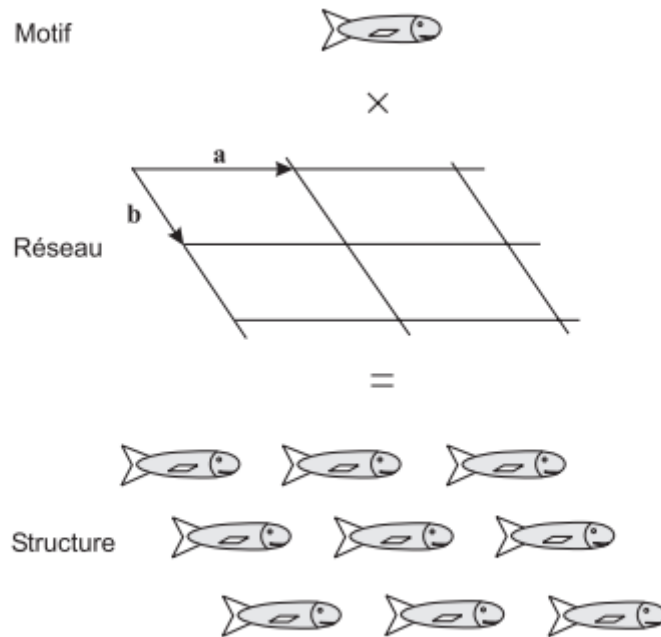


Figure 1.4

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

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

1.5 Symétries d'orientation et de position

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

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

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

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

1.6 L'état Cristallin

Un cristal parfait est caractérisé par un ordre complet à longue distance. C'est une idéalisation des cristaux réels pour lesquels l'ordre n'est jamais parfait. Les structures réelles sont toutes plus ou moins désordonnées, mais certains désordres permettent de définir une structure moyenne parfaitement ordonnée. En particulier dans une structure réelle, l'agitation thermique des atomes fait que ceux-ci vibrent autour de positions moyennes : la symétrie de translation dans un cristal est réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. On peut aussi envisager le désordre chimique : les positions atomiques forment effectivement un système périodique mais l'occupation des sites par divers types d'atomes peut être plus ou moins aléatoire. Enfin des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), des dislocations, les joints de grain (interface entre deux régions cristallines d'orientations différentes) perturbent l'ordre du cristal. Quand le nombre d'atomes concernés par ces défauts est assez faible on peut quand même conserver le modèle du cristal idéal. Avec le raffinement des techniques de la physique du solide et de la radiocristallographie, on a mis en évidence vers 1980 des structures présentant un ordre à longue distance mais qui ne sont pas rigoureusement périodiques, les incommensurables et les quasi-cristaux. Dans les incommensurables, certains atomes sont déplacés relativement aux positions idéales, suivant une onde de modulation dont la longueur d'onde l est incommensurable avec la translation de réseau T ayant la même direction (l/T est un nombre irrationnel). Le premier exemple connu de quasi-cristal a été découvert en 1984 par *Shetchtman* (trempe rapide d'alliages $Al_{86}Mn_{14}$). Les quasi-cristaux présentent des symétries (en particulier des axes d'ordre 5) incompatibles avec la symétrie des réseaux. On admet actuellement que ces structures résultent d'un pavage apériodique de l'espace par plusieurs types de mailles. Des travaux mathématiques récents indiquent que l'étude des systèmes incommensurables et des quasi-cristaux peut être effectuée avec des cristallographies construites dans des espaces de dimension supérieure à trois

L'une des caractéristiques essentielles de l'état cristallin est l'anisotropie des propriétés physiques. La manifestation la plus évidente de cette anisotropie est l'aspect extérieur des cristaux qui sont limités par des faces naturelles planes. Avant d'énoncer les postulats de la cristallographie, on va rappeler brièvement les deux lois expérimentales relatives à la forme des cristaux, qui ont conduit à la formulation de ces postulats, la loi de constance des angles et celle des indices rationnels

1.1 Loi de constance des angles

Certains cristaux présentent des clivages parfaits dans des directions rigoureusement définies. Lors d'un clivage la position de la face change mais pas son orientation. Les cristaux de quartz se présentent sous la forme d'un prisme droit de section hexagonale fermé par des pyramides. La figure 1.1 représente les sections droites du prisme de deux cristaux de quartz et les normales aux faces du prisme. Pour tous les échantillons de quartz étudiés on trouve que l'angle dièdre entre deux faces successives est toujours rigoureusement égal à 120°

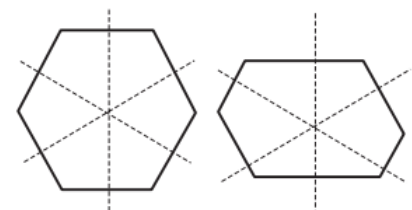


Figure 1.1

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

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

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

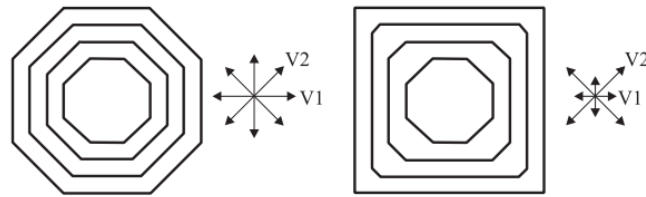


Figure 1.2

1.2 Loi des indices rationnels

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

Une face quelconque du cristal découpe sur les axes des longueurs p_a , q_b et r_c . D'après la remarque précédente seuls importent les rapports p_a/q_b , q_b/r_c et r_c/p_a .

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

(trait continu : $p = 1, q = 1$) (Pointillés: $p = 1, q = 2$)

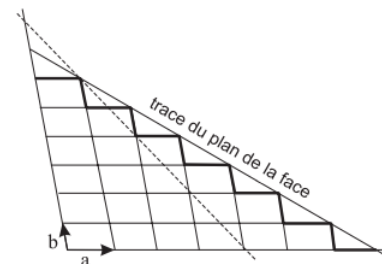


Figure 1.3

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

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

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

1.3 Les postulats de la cristallographie

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

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

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

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

1.4 Réseau, Motif et Structure

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

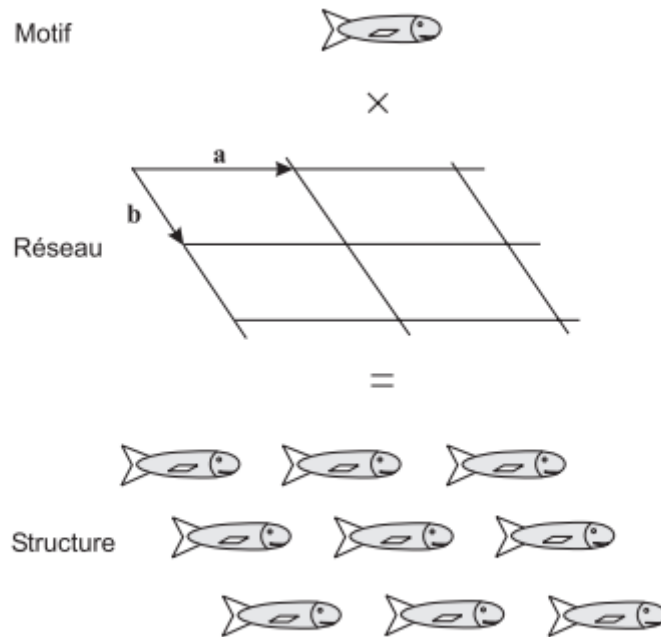


Figure 1.4

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

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

1.5 Symétries d'orientation et de position

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

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

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

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

1.6 L'état Cristallin

Un cristal parfait est caractérisé par un ordre complet à longue distance. C'est une idéalisation des cristaux réels pour lesquels l'ordre n'est jamais parfait. Les structures réelles sont toutes plus ou moins désordonnées, mais certains désordres permettent de définir une structure moyenne parfaitement ordonnée. En particulier dans une structure réelle, l'agitation thermique des atomes fait que ceux-ci vibrent autour de positions moyennes : la symétrie de translation dans un cristal est réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. On peut aussi envisager le désordre chimique : les positions atomiques forment effectivement un système périodique mais l'occupation des sites par divers types d'atomes peut être plus ou moins aléatoire. Enfin des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), des dislocations, les joints de grain (interface entre deux régions cristallines d'orientations différentes) perturbent l'ordre du cristal. Quand le nombre d'atomes concernés par ces défauts est assez faible on peut quand même conserver le modèle du cristal idéal. Avec le raffinement des techniques de la physique du solide et de la radiocristallographie, on a mis en évidence vers 1980 des structures présentant un ordre à longue distance mais qui ne sont pas rigoureusement périodiques, les incommensurables et les quasi-cristaux. Dans les incommensurables, certains atomes sont déplacés relativement aux positions idéales, suivant une onde de modulation dont la longueur d'onde l est incommensurable avec la translation de réseau T ayant la même direction (l/T est un nombre irrationnel). Le premier exemple connu de quasi-cristal a été découvert en 1984 par *Shetchtman* (trempe rapide d'alliages $Al_{86}Mn_{14}$). Les quasi-cristaux présentent des symétries (en particulier des axes d'ordre 5) incompatibles avec la symétrie des réseaux. On admet actuellement que ces structures résultent d'un pavage aperiodique de l'espace par plusieurs types de mailles. Des travaux mathématiques récents indiquent que l'étude des systèmes incommensurables et des quasi-cristaux peut être effectuée avec des cristallographies construites dans des espaces de dimension supérieure à trois

Chapitre II

Opérations de Symétrie dans les Réseaux Cristallins

II.1. Introduction :

Les cristaux sont classés selon la symétrie de leur formes ou structures. Les éléments de symétrie du système jouent un rôle important dans ce classement. Suivant leurs propriétés les éléments de symétrie sont répartis en deux types :

1- Les éléments de symétrie d'orientation qui décrivent l'ensemble de la géométrie du polyèdre (figure finie) que constitue le cristal macroscopique.

2- Les éléments de symétrie de position qui décrivent la structure périodique du milieu cristallin microscopique (figure infinie).

II. 2. Symétrie des figures finies et opérations de symétrie :

Les points, droites et plans restant immobiles lors d'une opération de symétrie sont appelés « éléments de symétrie ».

Parmi les opérations (mouvements ou transformations) qui peuvent « restituer » une figure symétrique finie, nous distinguons différentes opérations de symétrie.

La rotation, la réflexion, l'inversion, l'inversion rotatoire, la rotation suivie d'une réflexion, la réflexion suivie d'une inversion et la translation.

II. 2.1. La rotation :

La rotation est une opération de symétrie s'effectuant par rotation d'un angle de $\theta=2\pi/n$ autour d'une droite appelée axe de symétrie. n est toujours un nombre entier qui représente l'ordre de l'axe.

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

L'axe de rotation d'ordre 2 correspond à une rotation autour de cet axe d'angle $\theta = \pi$

Quand l'axe 2 est dans le plan de la projection on le représente par :

**➤ Opérateurs :**

A l'opération rotation correspond un opérateur qui appliqué à chacun des points (éléments) de la figure les amène en positions équivalentes :

- En coordonnées cartésiennes (système orthogonal ; axe dirigé suivant Z) : Axe binaire (figure I.1) :

$$2 X (x,y,z) \longrightarrow (-x,-y, z)$$

Axe quaternaire :

$$4 X(x, y, z) \longrightarrow (-x,y,z)$$

$4_2 X(x,y,z) \longrightarrow (-x,-y, z)$. En effet, $4_2 = 2$ (axe 4 appliqué deux fois successives donne le même résultat que l'axe binaire 2 appliqué une seule fois)

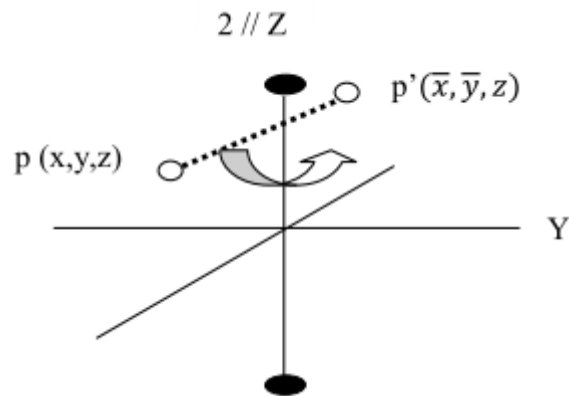


Figure II. 1. L'opérateur 2 (axe binaire // à l'axe Z) transforme le point $p(x, y, z)$ en point $p'(-x,-y, z)$.

- En coordonnées sphériques (axe dirigé suivant Z ou autrement dit perpendiculaire au plan équatorial) les opérateurs de rotation prennent une forme très simple (Figure I.2).

$$2 X (r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \theta, \varphi + 2\pi)$$

On général

$$n X (r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \theta, \varphi + (2\pi/n))$$

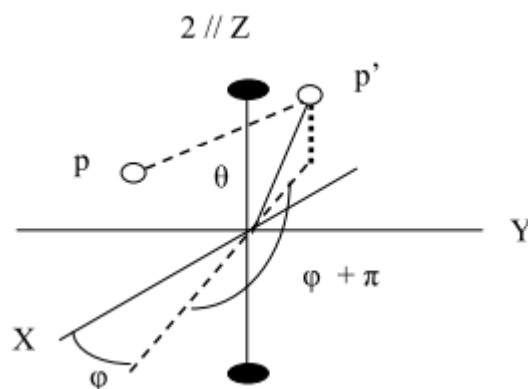







Figure II.2. L'opérateur 2(axe binaire) transforme

le point P (r, θ, φ) au point P' (r, θ, φ + 2π).

➤ **Représentations graphiques et symboles:**

Symbole de l'axe	Représentation graphique d'un axe perpendiculaire au plan du dessin	Terminologie
1	1	Identité
2		Axe binaire
3		Axe ternaire
4		Axe quaternaire
5		Axe quinaire
6		Axe sénaire


II. 2. 2. La Réflexion :

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).

Un miroir est symbolisé par : **m**

➤ **Représentation graphique :**

 Pour un miroir perpendiculaire au plan de projection

 Pour un miroir dans le plan de projection

*** Opérateurs :**

- En coordonnées cartésiennes (m confondu avec le plan Z = 0) (figure I. 3) :

$$m X (x, y, z) \longrightarrow (x, z, \bar{y})$$

- En coordonnées sphériques (m dans le plan de l'équateur) :

$$m X (r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \pi - \theta, \varphi)$$

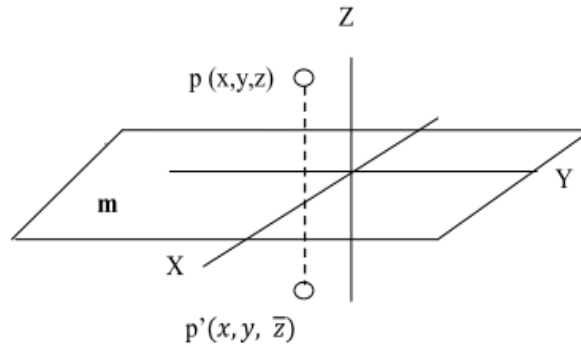


Figure II. 3. L'opérateur réflexion m (miroir confondu avec le plan (xoy)) transforme le point $p(x, y, z)$ en point $p'(x, y, \bar{z})$.

II. 2. 3. L'inversion :

Une figure possède la symétrie d'inversion par rapport à un point, appelé centre d'inversion ou de symétrie, si à tout point de coordonnées (x, y, z) correspond un point symétrique $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. Sachant que le centre de symétrie étant à l'origine des axes. La figure est dite alors Centro-symétrique.

Symbole d'un centre de symétrie : i ou $\bar{1}$

➤ **Opérateurs :**

- En coordonnées cartésiennes (figure I. 4):

$$i X(x, y, z) \longrightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}).$$

- En coordonnées sphériques :

$$i X(r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$$

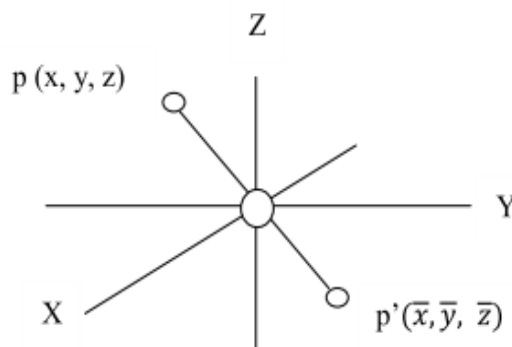


Figure II. 4. L'opérateur inversion i transforme le point $p(x, y, z)$ au point $p'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ si le centre d'inversion est à l'origine des axes.

II. 2. 4. L'inversion rotatoire :

C'est opération qui consiste en une rotation d'un angle $\theta=2\pi/n$ suivie nécessairement d'une inversion dans un centre situé sur l'axe de rotation. L'élément de symétrie est appelé axe de rotation-inversion. Les deux opérations partielles successives ne peuvent pas être dissociées. L'existence d'un axe d'inversion n'implique pas à priori l'existence indépendante d'un axe de rotation ordinaire (axe de rotation direct) et d'un centre de symétrie (centre d'inversion).

Symbole d'un axe de rotation-inversion : \bar{n}

• **Opérateurs :**

- En coordonnées cartésiennes ($\bar{2} // Z$ figure I.5):

$$\bar{2} X (x, y, z) \longrightarrow (x, y, \bar{z})$$

- En coordonnées sphériques :

$$\bar{n} X (r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + (2\pi/n) + \pi)$$

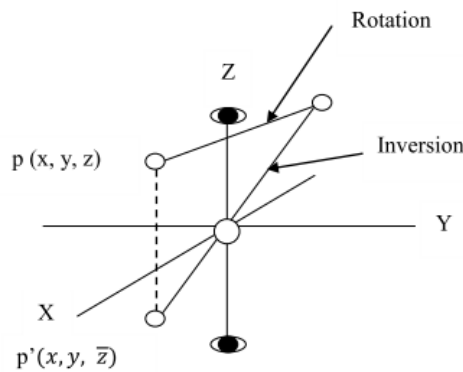


Figure II. 5. L'inversion rotatoire d'ordre 2, $\bar{2}$ transforme un point p (x, y, z) en p'(x, y, -z). Cette opération est donc équivalente à une réflexion dans un miroir situé à Z=0 ($m \perp Z$).

➤ Représentations graphiques et symboles des axes

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

d inversion : i

II .2.5. La Réflexion rotatoire :

Opération qui consiste en une rotation d'un angle $\theta=2\pi/n$ suivie nécessairement d'une réflexion dans un plan (miroir) perpendiculaire à l'axe. L'élément de symétrie est appelé axe de réflexion.

Symboles : $1', 2', 3', 4', 5'$ et $6'$

➤ Opérateurs :

- En coordonnées cartésiennes ($2' // Z$, miroir en XOY figure I.6):

$$2' X (x, y, z) \longrightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}).$$

- En coordonnées sphériques :

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

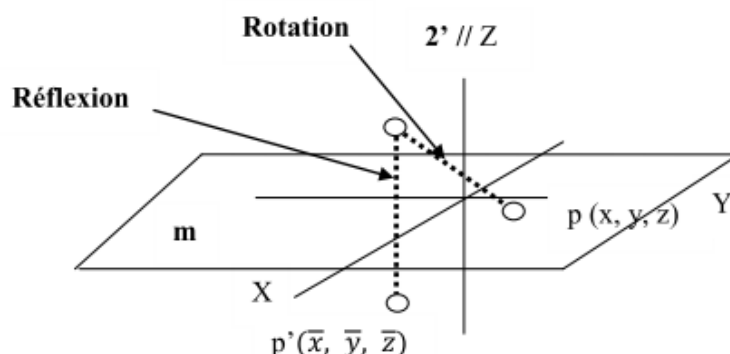


Figure II.6 La réflexion rotatoire d'ordre 2, $2'$ transforme un point $p (x, y, z)$ au point $p'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. Elle équivaut à une inversion par rapport à un centre situé à l'origine du repère.

II. 2. 6. La Réflexion suivie d'une inversion :

Lorsque le centre d'inversion est dans le plan du miroir, cette opération équivaut à celle d'un axe binaire perpendiculaire au miroir et passant par le centre.

➤ **Opérateurs :**

$$\begin{array}{ccccc} (x, y, z) & \xrightarrow{\mathbf{m}} & (x, y, \bar{z}) & \xrightarrow{\mathbf{C}} & (\bar{x}, \bar{y}, z) \\ (x, y, z) & \xrightarrow{\mathbf{C}} & (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) & \xrightarrow{\mathbf{m}} & (\bar{x}, \bar{y}, z) \end{array}$$

II. 2.7. La Translation :

Il faut en cristallographie structurale (étude du cristal à l'échelle atomique), considérer encore d'autres opérations de symétrie : la translation ainsi que des opérations complexes qui associent la translation aux rotations ou à la réflexion. Mais, ces opérations ne s'appliquent qu'à des figures périodiques infinies (cristal à l'échelle atomique) et ne sont donc pas à retenir parmi les opérations de symétrie des figures finies (les mailles par exemple).

II.3. RESEAU RECIPROQUE

II.3.1 Définition du réseau réciproque

La base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ du réseau réciproque est définie à partir de la base, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du réseau direct, par les relations suivantes:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Tel que : $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$ Volume de la maille élémentaire dans le réseau direct.

$$\begin{array}{ccc} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{array}$$

Ces ensembles de relations définissent sans ambiguïté les trois vecteurs (les trois périodes) $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, du réseau réciproque.

Le réseau construit sur les trois vecteurs de la base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ s'appelle "Réseau réciproque", R^* . Il est constitué par l'ensemble des points, ou nœuds, extrémités de tous les vecteurs (\vec{R}^*) définis par :

$$\vec{R}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad \text{avec } h, k \text{ et } l \text{ des entiers.}$$

Ce réseau est aussi appelé "Réseau polaire".

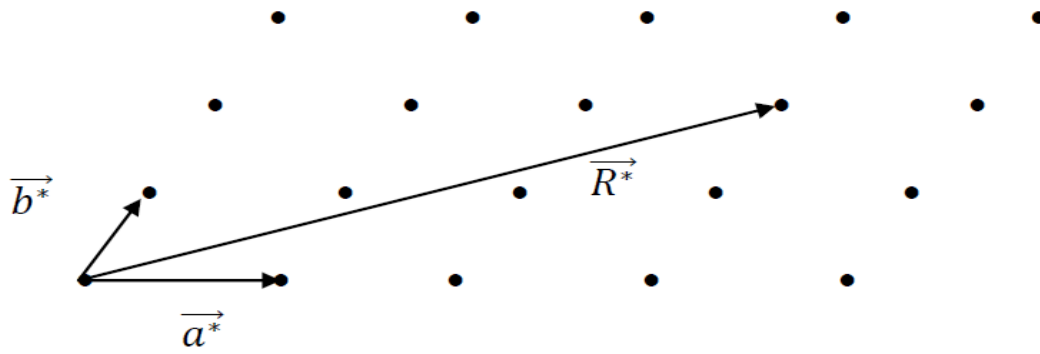


Figure II-16 : Exemple de vecteur de translation R^* aboutissant à un nœud du réseau réciproque.

Ici : $\vec{R}^* = 3.\vec{a}^* + 2.\vec{b}^*$.

II.3.2 Propriétés du réseau réciproque et relation avec le réseau direct

A chaque famille de plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin (réseau direct) correspond une rangée du réseau réciproque, perpendiculaire au plan (hkl), et de distance nodale:

$$|\vec{R}^*_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire (distance entre les plans notés (hkl) dans le réseau direct).

On notera une rangée du réseau réciproque par : $[hkl]^*$.

Quant aux paramètres angulaires du réseau réciproque, ils peuvent être calculés à partir de la géométrie sphérique:

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

La maille réciproque à a pour volume : $V^* = |\vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \wedge \vec{c}^*)|$.

II.3.3 La distance interréticulaire (distance entre plans cristallins) d_{hkl} :

À partir de la relation :

$$|\vec{R}^*_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

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

$$|\vec{R}_{hkl}^*|^2 = h^2 \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* + k^2 \cdot \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* + l^2 \cdot \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* + 2h \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + 2hl \cdot \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* + 2kl \cdot \vec{b}^* \cdot \vec{c}^*$$

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{1}{V^2} \{ h^2 |\vec{b} \wedge \vec{c}|^2 + k^2 |\vec{c} \wedge \vec{a}|^2 + l^2 |\vec{a} \wedge \vec{b}|^2 + 2h.k (\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) + 2k.l (\vec{c} \wedge \vec{a}) \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) + 2h.l (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \}$$

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

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

On utilise également la propriété suivante du produit vectoriel:

$$(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \cdot (\vec{b} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{c}) \cdot (\vec{b} \cdot \vec{b}) = ab^2 \cdot c [\cos\gamma \cdot \cos\alpha - \cos\beta]$$

On aura:

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

Cette relation est valable pour le cas général le système triclinique

($a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$).

Exemples :

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

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\left(h^2 + k^2 + h.k + \frac{3}{4} \cdot \frac{a^2}{c^2} \cdot l^2 \right)^{1/2}}$$

- Pour le système cubique : ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Chapitre III
**Classes cristallines, systèmes
cristallins**

III. 3. Points équivalents (Projection Stéréographique) :

Il est quelque fois utile de représenter un opérateur de symétrie par l'ensemble des points équivalents que l'on obtient en répétant l'opération autant de fois que nécessaire, au départ d'un premier point. On énumère alors les points de l'ensemble :

- Soit en donnant la liste des coordonnées des points équivalents ; exemple : les points équivalents par symétrie et qui sont générés par un axe de rotation direct (ni inversion ni réflexion) d'ordre 4 ($4//Z$) sont représentés par:

$$(x, y, z) ; (\bar{x}, y, z); (x, y, \bar{z}); (x, \bar{y}, z).$$

- Soit en représentant les points équivalents, qui se disposent à la surface d'une sphère dans toute opération de symétrie qui ne fait pas intervenir la translation (on aura remarqué, en effet, qu'aucun des opérateurs correspondant à ces opérations de symétrie ne modifie la coordonnée sphérique (\mathbf{r})).

La projection stéréographique est la projection d'une sphère sur un plan. En mathématiques, la projection stéréographique peut s'effectuer sur un plan quelconque. Par convention en cristallographie, ce plan passe par le centre O de la sphère : il s'agit d'un plan équatorial. La projection stéréographique donne une représentation commode, parce que inscrit dans un plan, l'ensemble de points situés à la surface d'une sphère (pôles sphériques). En voici le principe :

Les pôles sphériques (de coordonnées θ, φ) sont reliés par des droites aux pôles Sude ou Nord selon qu'ils sont dans l'hémisphère Nord ou Sud, respectivement. Les intersections des droites de liaison avec le plan de l'équateur sont les pôles stéréographiques (Figure I.7). Dans le plan de projection, à l'intérieure du cercle de l'équateur, une croix (X) indique le pôle stéréographique d'un point se trouvant dans l'hémisphère Nord et un rond (O), le pôle stéréographique d'un point se trouvant dans l'hémisphère Sud.

Dans la figure I.6, on choisit un point S de la sphère comme centre de projection. Le point S est appelé « pôle sud » de la sphère et le point N qui lui est diamétralement opposé

« pôle nord ». Le point P_1 de la sphère est projeté vers son image P_1' sur le plan, 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.

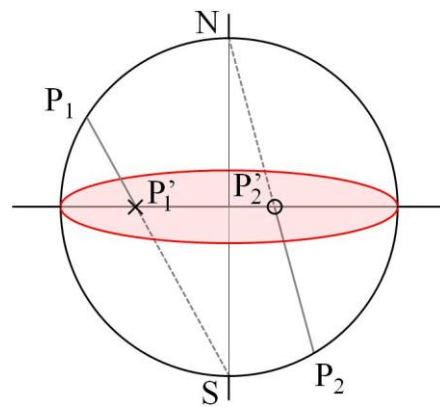
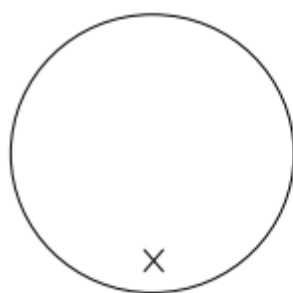


Figure III.1. Principe de la projection stéréographique en cristallographie.

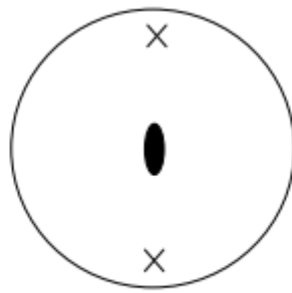
Exemples :

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

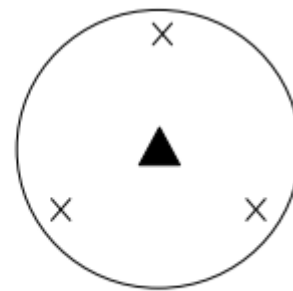
Axes de rotation directe (propre)



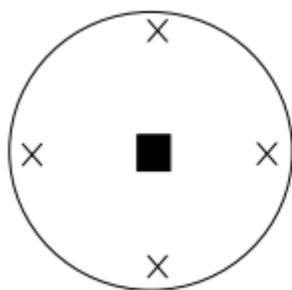
1



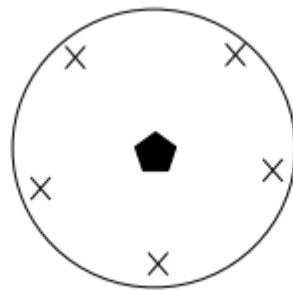
2



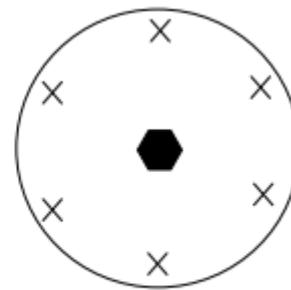
3



4



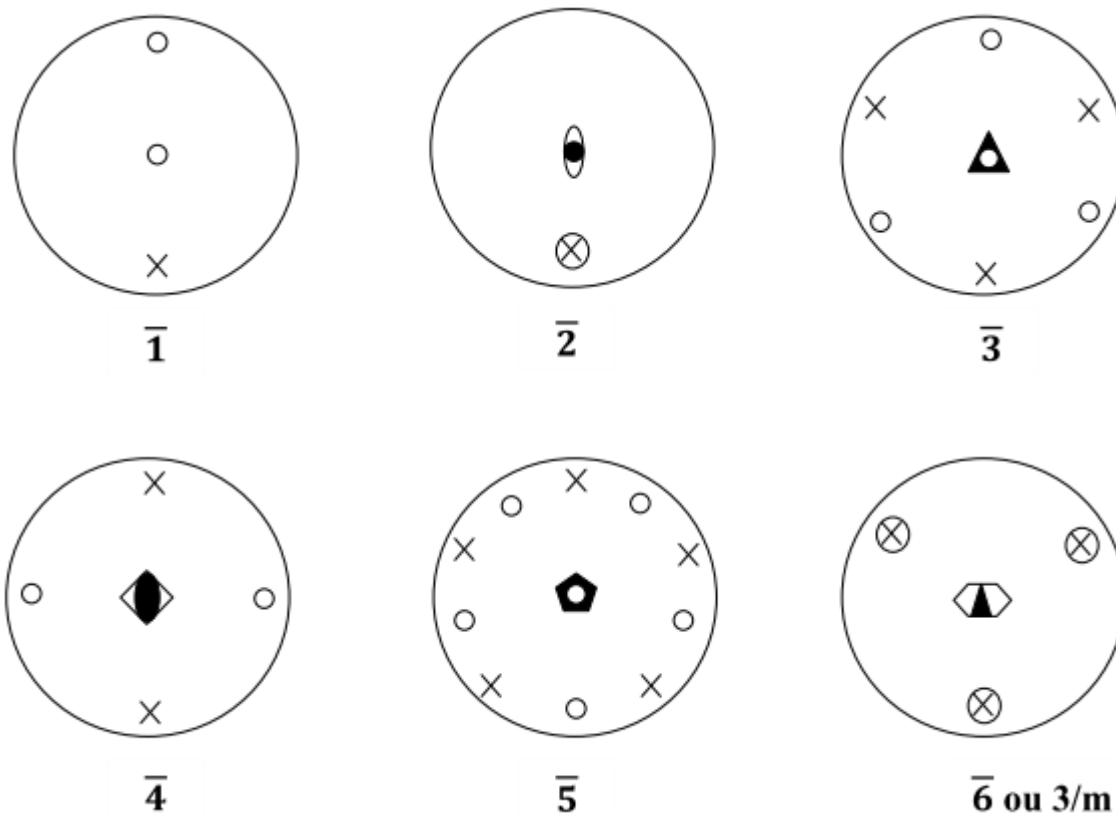
5



6

On remarque dans le cas des axes de rotation direct que les points équivalents par symétrie sont toujours situés dans l'hémisphère nord (uniquement des croix)

Axes d'inversion (impropre)



On remarque dans le cas des axes d'inversion (rotation + inversion) que les points équivalents par symétrie sont partagés entre l'hémisphère nord (les croix) et l'hémisphère sud (les ronds).

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

m: plan de symétrie dans le plan (c'est-à-dire le plan de l'équateur, dans la sphère de projection stéréographique, est un miroir).

1m: un miroir perpendiculaire au plan du dessin

2mm: l'axe d'intersection de deux miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 2.

3m: l'axe d'intersection de trois miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 3.

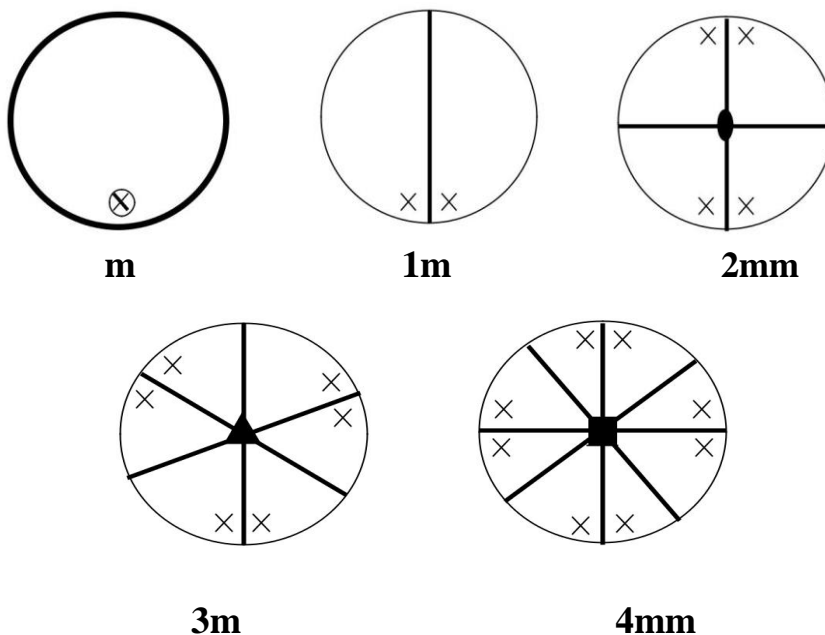
4mm: l'axe d'intersection de quatre miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 4.

5m : l'axe d'intersection de cinq miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 5.

6mm : l'axe d'intersection de six miroirs perpendiculaires au plan du dessin est un axe de rotation direct d'ordre 6

Remarques :

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



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

2: axe de rotation direct perpendiculaire au plan de projection.

222: deux axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan (un suivant ox et l'autre suivant oy) 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.

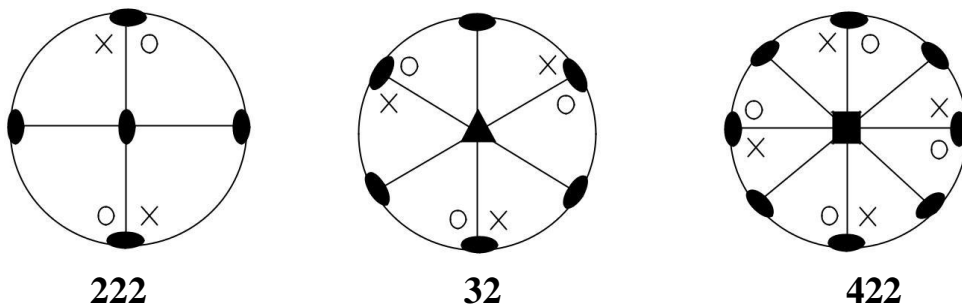
422: quatre axes de rotation direct d'ordre 2 dans le plan et un axe de rotation direct d'ordre 4 perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz.

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 directe 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 paire, 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 impaire, on ne double pas le 2 dans le symbole de la classe cristalline comme : **32 et 52**.



Dans ces derniers projections stéréographiques, à savoir, **222, 32 et 422** les croix sont générées par l'axe de rotation perpendiculaire au plan du dessin et dirigé suivant oz. Par contre les ronds sont générés par les axes de rotation d'ordre 2 situés dans le plan (oxy).

III. 4. Identités entre 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 :

$$\overline{4n} \equiv (4n)' \longrightarrow \overline{4} \equiv 4'$$

- Les axes d'inversion des autres ordres paires ($4n + 2$) sont identiques aux axes de réflexions

d'ordre $(4n + 2)/2$

Ce sont aussi des axes de rotation direct d'ordre $(2n+1)$ perpendiculaires à un miroir ;

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

- Un axe d'inversion d'ordre impair $(2n+1)$ est égal à un axe de réflexion d'ordre

$(2n+1)$; ou encore, c'est un axe direct d'ordre $(2n+1)$ associé à un centre d'inversion.

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

Où n est tout entier positif, y compris le 0.

III. 5. Groupes ponctuels:

Lorsqu'une figure possède un ou plusieurs éléments de symétrie, les opérations de symétrie forment un groupe au sens mathématique du terme. En effet, elles en ont les caractères :

- Le produit (c'est-à-dire l'application successive de deux ou de plusieurs opérations de symétrie du groupe) est toujours une opération de symétrie de ce groupe. De plus,
- le produit de plusieurs opérations (A, B, C) doit être associatif : $\mathbf{A. (B.C) = (A.B).C}$

L'opération « identité » existe : c'est l'opération 1.

A toute opération correspond une opération inverse, telle que leur produit soit 1 ;

$$\mathbf{n. n^{-1} = 1} ; \mathbf{n^{-1}}$$
 est une rotation d'un angle $2\pi - \frac{2\pi}{n}$ ou encore, ce qui est équivalent,

une rotation semblable à \mathbf{n} mais de sens inverse.

$$\mathbf{m^2 = 1} ; \mathbf{C2 = 1} ; \text{réflexion et inversion sont donc leurs propres inverses.}$$

III . 5.1 Groupes ponctuels à trois dimensions (32 classes cristallines) :

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:

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

Le dénombrement des groupes ponctuels cristallographiques à trois dimensions est abouti à 32 groupes ponctuels (32 classes cristallines)

III . 5. 2. Représentation et répartition des 32 classes cristallines :

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

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

Avant de donner la répartition des 32 classes cristallines sur les 7 systèmes cristallins, on doit avancer les deux remarques suivantes :

La notation utilisée pour la représentation des classes cristallines dans le tableau s'appelle Notation International *Hermann- Maugin*. Il faut citer la présence d'une autre notation appelée *Notation de Schönflies*.

Par exemple dans cette dernière les deux classes cristallines du système Triclinique sont représentées comme suit : C_1 et C_i

Les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes du système de coordonnées du système considéré. Pour les miroirs, c'est la direction de la normale au plan qu'est prise en compte. Dans les systèmes possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, (axe principal) la direction de l'axe z est celle de l'axe de

Symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Les classes du système trigonal font exception à cette règle.

Les 32 classes cristallines sont réparties sur les 7 systèmes cristallins comme suit :

<i>Système</i>	<i>Groupes ponctuels (classes cristallines)</i>
<i>Triclinique</i>	1 , $\bar{1}$
<i>Monoclinique</i>	2, m, 2/m
<i>Orthorhombique</i>	222, 2mm, mmm
<i>Trigonal (Rhombodrique)</i>	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
<i>Tétragonal (Quadratique)</i>	4, $\bar{4}$, 4/m, 4mm, 422, $\bar{4}2m$, 4/mmm
<i>Héxagonal</i>	6, $\bar{6}$, 6/m, 6mm, 622, $\bar{6}2m$, 6/mmm
<i>Cubique</i>	23, m3, 432, $\bar{4}3m$, m3m

III. 6. Symétrie des figures périodiques infinies :

A l'échelle atomique, le cristal est formé d'un ensemble d'atomes arrangés suivant un ordre strict. On peut considérer cet ensemble comme étant engendré par la répétition, dans les trois dimensions de l'espace, d'un "motif" ou autrement dit d'une maille. La figure obtenue par la répétition de ce « motif » (cette maille) est périodique. Elle est aussi pratiquement infinie puisque la période est souvent de l'ordre de 10 Å et qu'il faut déjà environ un million de "motifs" pour couvrir un millimètre.

Un cristal est considéré comme une figure périodique infinie. De ce fait, il comporte une infinité d'éléments de symétrie. L'ensemble de ces éléments de symétrie forme un groupe : le groupe d'espace ou le groupe spatial.

III .6.1 Opérations de symétrie des figures périodiques infinies :

Les différentes opérations de symétrie à prendre en considération dans les figures périodique infinies sont:

✓ **La translation pure:**

Représentée par le vecteur de translation : $T = \mathbf{u.a} + \mathbf{v.b} + \mathbf{w.c}$

a, b et c les périodes suivants les trois directions de l'espace (les paramètres de maille)

u, v et w des entiers.

✓ **B/ La translation associée à une rotation :**

C'est une rotation de d'un angle de $\theta=2\pi/n$ autour d'un axe, suivie nécessairement d'une translation d'une valeur τ parallèlement à l'axe de rotation. L'élément de symétrie de cette opération s'appelle axe hélicoïdal. Tel que :

$$n \cdot \tau = k \cdot d \quad ; \quad k \text{ entier et } d \text{ période (dans le cas général)}$$

$$0 \leq \tau < d.$$

Il s'en suit que : $0 \leq k < n$, mais puisque ($k=0$) signifierait une absence de translation donc:

$$1 \leq k < n.$$

D'autre part, les seuls axes possibles dans les figures périodiques infinies sont les axes d'ordre **1, 2, 3, 4, et 6**. Pour l'axe d'ordre **5** il est absent dans les figures périodiques infinies, parce qu'il ne vérifié pas la périodicité (par exemple à deux dimensions on ne peut pas remplir une surface avec une figure de forme pentagone sans laisser des lacunes).

Ces considérations permettent de justifier la limitation du nombre des axes hélicoïdaux. On note un axe hélicoïdal : n_k . L'indice k donne la valeur de translation τ

$$\text{Par rapport à } d: \tau = \frac{k}{n} \cdot d$$

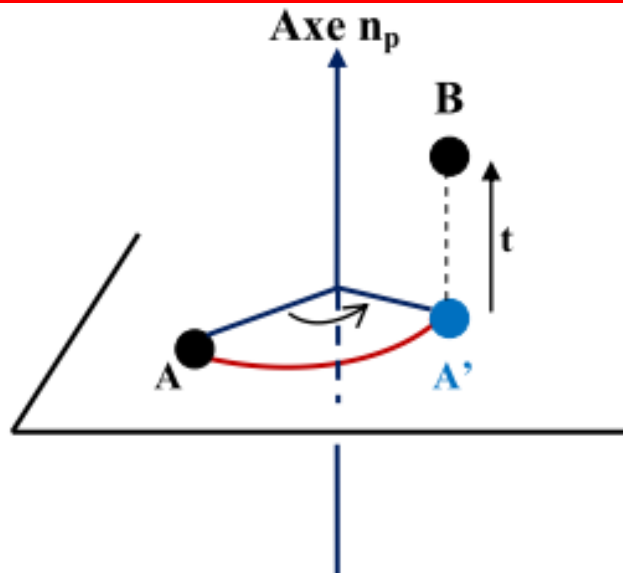


Figure III.2. Axes hélicoïdaux (translation – rotation)

Exemples :

L'axe hélicoïdal 2_1 est une rotation de 180° ($\theta=2\pi/2$) suivie d'une translation égale à la moitié de la période parallèlement à la direction de l'axe de rotation.

Donc si on prend $d = 1$ (pour simplifier) pour l'axe de rotation d'ordre 2 ($n = 2$), k prend une seule valeur ($k=1$) ce qui donne un seul axe hélicoïdal.

Pour l'axe de rotation d'ordre 3 correspond deux axes hélicoïdaux : 3_1 et 3_2

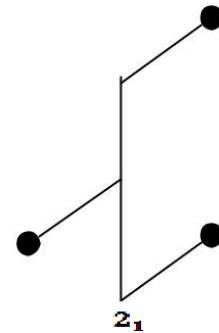
Pour l'axe de rotation d'ordre 4 correspond trois axes hélicoïdaux: 4_1 , 4_2 et 4_3

Pour l'axe de rotation d'ordre 6 correspond cinq axes hélicoïdaux : $6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ et 6_5

Opérateurs (axe suivant z) :

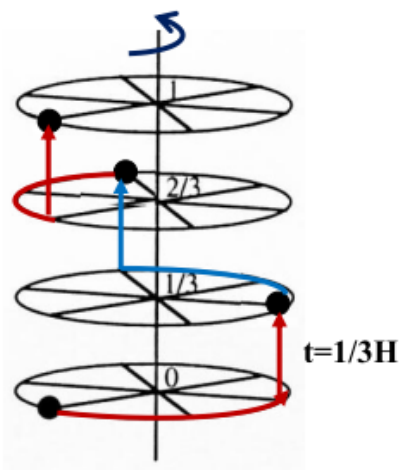
$$2_1 X(x, y, z) \longrightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z)$$

$$4_1 X(x, y, z) \longrightarrow (\bar{x}, y, z)$$

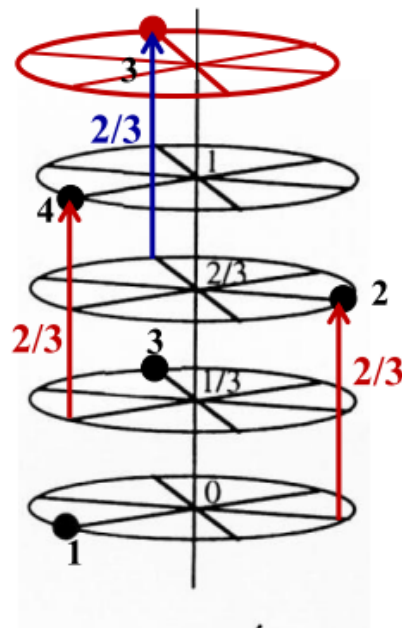


Exemple:

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. L'axe 3_2 associe une rotation de $2\pi/3$ suivie d'une translation de $(2/3)H$ parallèlement à cet axe.



Axe hélicoïdal 3_1



Axe hélicoïdal 3_2

La translation associée à une réflexion :

C'est une opération de symétrie qui consiste en une réflexion dans plan de symétrie (miroir) suivie nécessairement d'une translation de ou parallèlement au plan de réflexion, qu'on appelle alors plan de glissement (ou ligne de glissement dans une figure à deux dimensions). Comme

pour les axes hélicoïdaux, il y a une stricte limitation des translations possibles, qui est due au caractère périodique de la figure.

➤ **Symboles et nature de la translation :**

Symbole	Représentation graphique		Nature de la translation
	⊥ au plan du dessin	// au plan du dessin	
m			Plan ordinaire, sans translation
a, b			a/2 le long de x ou b/2 le long de y
c			c/2 le long de z, (a+b+c)/2 le long de [111] en axes rhomboédriques
n			(a+b)/2 ou (b+c)/2 ou (a+c)/2 ou (a+b+c)/2 (quadratique et cubique)
d			(a+b)/4 ou (b+c)/4 ou (a+c)/4 ou (a+b+c)/4 (quadratique et cubique)

➤ **Opérateurs:**

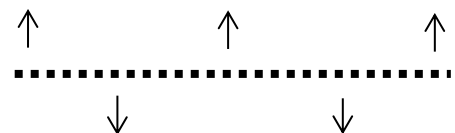
Deux dimension (linge de glissement suivant y)

$$g X (x,y) \longrightarrow \left(\bar{x}, y + \frac{1}{2}\right)$$

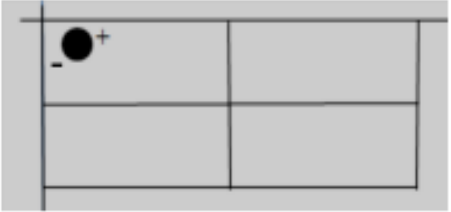
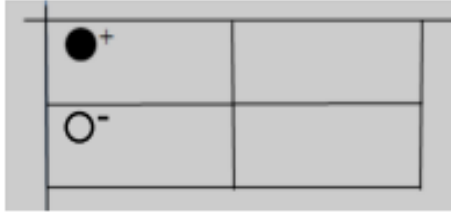
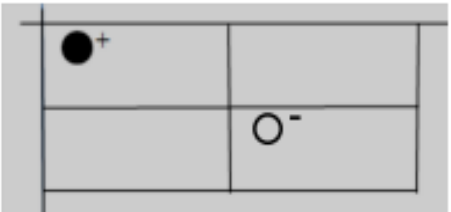
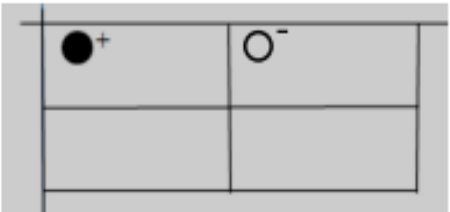
Trois dimension (plan de glissement en oxy)

$$a X (x,y,z) \longrightarrow x + \frac{1}{2}, y, \bar{z}$$

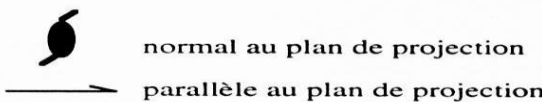
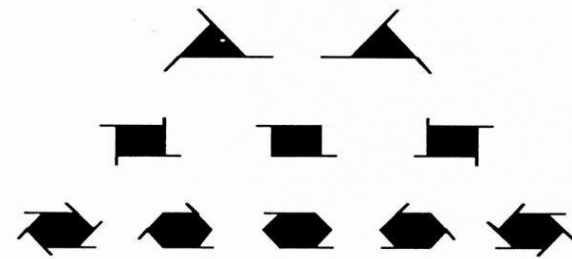
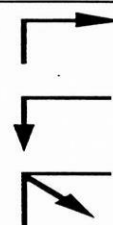
$$\longrightarrow x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$$



Exemples :

 <p style="text-align: center;">Plan de symétrie m Simple réflexion par rapport au plan xoy</p>	 <p style="text-align: center;">Plan de glissement de type a // (xoy) Réflexion suivie d'une translation de a/2 suivant ox</p>
 <p style="text-align: center;">Plan de glissement de type n // (xoy) Réflexion suivie d'une translation de (a+b)/2</p>	 <p style="text-align: center;">Plan de glissement de type b // (xoy) Réflexion suivie d'une translation de b/2 suivant oy</p>

➤ Représentations graphiques et symboles:

<p>axes hélicoïdaux</p> <p>binaire symbole 2_1</p> <p>ternaires symboles $3_1, 3_2$</p> <p>quaternaires symboles $4_1, 4_2, 4_3$</p> <p>sénares symboles $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$</p>	 <p>normal au plan de projection parallèle au plan de projection</p> 	
<p>plans de réflexion avec glissement</p> <p>glissement d'une demi-translation a: symbole a</p> <p>glissement d'une demi-translation b: symbole b</p> <p>glissement d'une demi-translation c: symbole c</p> <p>glissement d'une demi-translation a+b, ou b+c, ou c+a: symbole n</p> <p>dans maille centrée F ou I, glissement d'un quart de la translation a±b, b±c, ou c±a (F) ou a±b±c (I): symbole d</p>	<p>plan perpendiculaire au plan de projection</p> <p>— — — — glissement dans le plan de projection</p> <p>..... glissement normal au plan de projection</p> <p>· — · — · — glissement oblique au plan de projection</p> <p>: = : ≧ : = glissements oblique de plans d</p>	<p>plan parallèle au plan de projection</p>  <p>la flèche indique la direction du glissement</p>

La translation associée à une inversion :

Soit un système cartésien choisi de manière à ce que le centre de symétrie (centre d'inversion) soit à l'origine des axes et que le translation se fasse suivant l'axe ox, l'opération complexe (inversion + translation) produirait la transformation :

$$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \xrightarrow{\text{Inversion}} (x, y, z) \xrightarrow{\text{Translation}} (x + \tau, y, z).$$

6. 2. Groupes spatiaux de symétrie (Les 230 groupes spatiaux) :

Les symétries des figures périodiques infinies (les cristaux) sont décrites par les groupes spatiaux appelés encore groupe d'espace ou groupe groupes de recouvrement.

Un groupe d'espace est donc 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- la maille -).

Groupe ponctuel + translation = groupe d'espace

Les divers groupes spatiaux à 1, 2 ou 3 dimensions sont désignés par un symbole. Celui qui est généralement adopté à l'heure actuelle (**Symbole de Hermann-Maugin**).

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 :

2 dimensions caractères minuscules : p, c

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

Les symboles d'Hermann-Maugin ont le mérite de représenter sous une forme très condensée les opérations de symétrie essentielles aux groupes.

Exemple:

Comment lire le symbole suivant $P2_1/m$

- P majuscule désigne un groupe spatial à 3 dimensions,
- Dont les opérateurs de symétrie sont ceux de la classe cristalline $2/m$, mais où l'axe binaire s'est transformé en axe hélicoïdal 2_1 ,
- le système compatible avec $2/m$ est le système monoclinique,
- et le mode de réseau est le mode primitif de ce système monoclinique.

Exemples :

	Groupe spatial	Mode de réseau	Groupe ponctuel	système
3 D	$P\bar{1}$	p	$\bar{1}$	Triclinique
	$P2_1/C$	P	$2/m$	Monoclinique
	$P2_12_12_1$	P	222	Orthorhombique
	$P6_3mc$	P	6mm	Hexagonal
	$Fd3c$	F	m3m	Cubique

Le dénombrement des groupes spatiaux 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. Ici encore, le groupe spatial résulte de la combinaison d'un mode de réseau avec un « groupe ponctuel » appartenant au même système. Les 230 groupes spatiaux sont décrits dans les "International Tables for X-ray Crystallography" et ils sont réparties sur les 7 systèmes cristallins comme suite :

Système	Nombre de groupes spatiaux
Triclinique	2
Monoclinique	13
Orthorhombique	53
Trigonal (Rhomboédrique)	25
Tétragonal (Quadratique)	68
Hexagonal	27
Cubique	36

Chapitre IV

Radiocristallographie

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.1 Généralité sur les rayons X

IV.1.1 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 γ et le rayonnement ultraviolet (Figure IV.1), elles sont caractérisées par un vecteur d'onde et une longueur d'onde qui s'étend de 0.1 \AA à 100 \AA . En radiocristallographie, on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est dans la gamme de 0.5 \AA à 2.5 \AA , alors que les rayons X médicaux sont plus "durs" (de 0.1 \AA à 1 \AA).

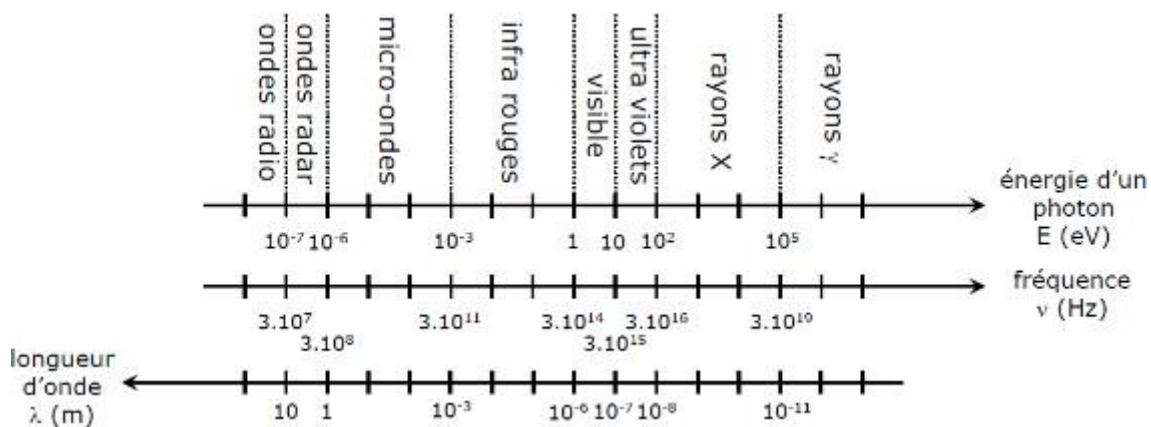


Figure IV.1 : Situation des rayons X par rapport aux différents rayonnements.

IV.1.2 Production des rayons X :

Les rayons X ont été découverts par hasard en 1895 par Röntgen. Le rayonnement X est produit de la façon suivante : quand un faible courant électrique (de 10 à 60 milliampères) passe à travers un filament de tungstène (W), ce dernier est alors chauffé et produit des électrons (c'est l'effet thermo-ionique). Les électrons ainsi produits sont très fortement accélérés par un champ électrique E génère par une puissante tension (40 à 100 kilovolts) appliquée entre le filament de tungstène et une pièce de cuivre (ou un autre métal!) : le filament de W est alors le cathode tandis que le cuivre est l'anode. En

pratique, une pièce de cuivre joue le rôle de cibler des électrons, c'est pourquoi souvent au lieu de dire « anode » on dit « anticathode ».

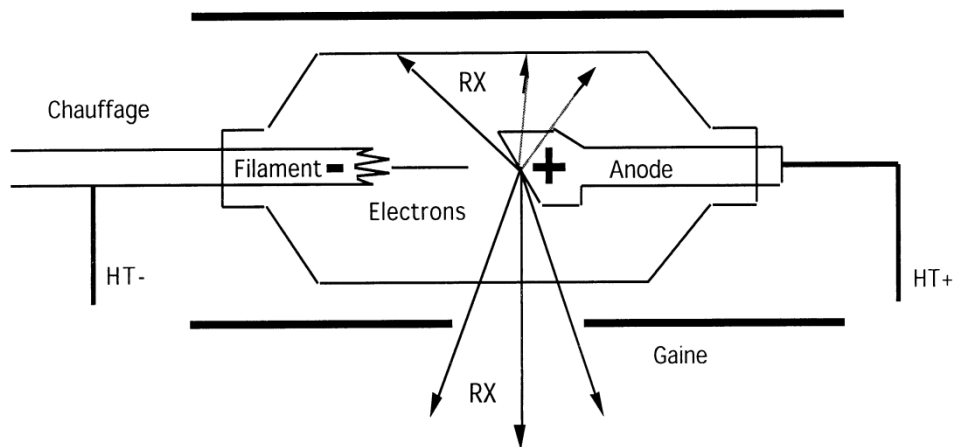


Figure IV.1 : Schéma d'un tube à rayons X.

IV.1.3 Caractéristiques des rayons X :

- Ils ont une longueur d'onde qui va de 01 à 100 Å – Il faut bien noter qu'en radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde va de 0.5 à 2.5 Å.

- Ils sont des ondes du type électromagnétique.
- Le rendement énergétique lors de la production des rayons X est extrêmement faible, il est donné par la relation empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{énergie des rayons X}}{\text{énergie cinétique des électrons}} = 1.1 \cdot 10^{-9} Z \cdot V$$

Z : numéro atomique de cible ($Z = 29$ pour le cuivre).

V : la ddp accélératrice.

Pour $V = 100$ kilo volts et avec une anticathode en cuivre, le rendement est 0.3 % ! ça veut dire qu'à peine 0.3 % de l'énergie incidente est transformée en rayonnement X, le reste de l'énergie sert à chauffer le cuivre (cette situation fait qu'il est absolument nécessaire de refroidir l'anticathode de cuivre en permanence).

➤ 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.

➤ 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.

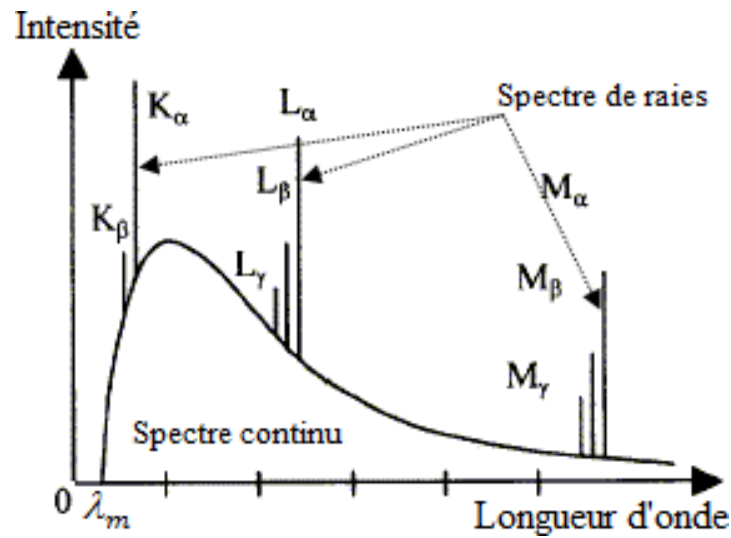


Figure IV.3 : Spectres d'émission de rayons X.

La longueur d'onde des photons émis ne peut être inférieure à λ_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.

$$E_{\max} (\text{énergie}) = h \nu = hc / \lambda_{\min}$$

où λ_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 compose le spectre continu.

➤ **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.

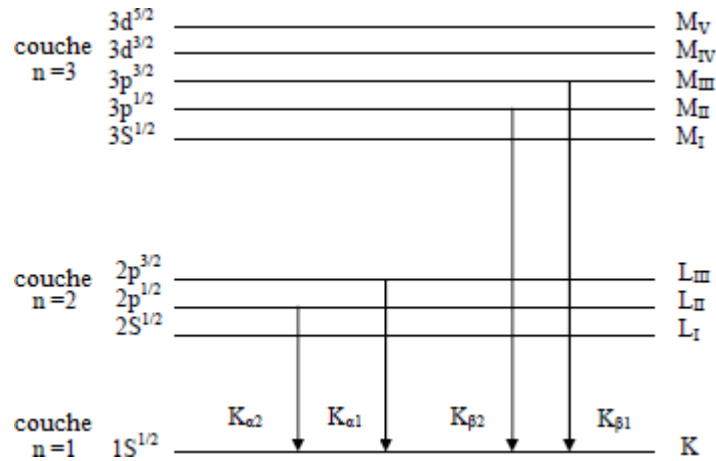


Figure IV.4 : Représentation de quelques transitions permises composant le spectre d'émission de rayons X.

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)		
Elément	Numéro atomique	λ ($K_{\alpha 1}$)	λ ($K_{\alpha 2}$)	λ (K_{β})
Chrome	24	2.2896	2.2934	2.0848
Fer	26	1.9360	1.9360	1.7565
Cobalt	27	1.7889	1.7928	1.6208
Nickel	28	1.6578	1.6616	1.5001
Cuivre	29	1.5406	1.5443	1.3922
Molybdène	42	0.7093	0.7135	0.6323
Tungstène	74	0.2090	0.2138	0.1844

IV.1.4 Mécanisme intime de l'origine des rayons X :

Quand les électrons-projectiles arrivent sur l'anticathode, ils transmettent leur énergie aux électrons de l'anticathode et ces derniers sont alors éjectés. De tous les électrons éjectés, aux qui sont de la couche K (la plus profonde) sont ceux-là mêmes qui engendrent les rayons X de la manière suivante :

a- éjection d'un électron K par un électron projectile.

b- remplacement de l'électron éjecté par une des couches supérieurs (L, M...).

c- ce remplacement s'accompagne simultanément de l'émission d'une ou plusieurs radiations, c'est justement ces radiations qui constituent le rayonnement X.

- Transition $L \rightarrow K$: donne les raies dites K_{α} (α_1 et α_2).
- Transition $M \rightarrow K$: donne les raies dites K_{β} (β_1 et β_2).

(les raies β_1 et β_2 sont d'énergie tellement proches qu'il est pratiquement impossible de les distinguer et se confondent en une seule notée K_{β} !).

IV.1.5. Problème posé par les raies caractéristiques K_{α} et K_{β} :

Si l'on venait à utiliser le rayonnement X tel qu'ils sont de l'anticathode (revoir la figure 1) alors les ondes K_{α} , K_{β} et d'autres ondes (R.B) sortiront simultanément et serviront en même temps à analyser la matière : il s'en suivra, évidemment une image de diffraction dédoublée et floue.

Il est alors impératif de ne garder qu'une seule onde, et donc garder, si possible, la plus intense (la raie $K\alpha$!), justement une telle perspective et tout à fait possible grâce à une autre propriété naturelle de toute matière : l'absorption.

IV.1.6. absorption des rayons X par des solides :

Quand une onde d'intensité I_0 traverse de la matière sur une longueur « l » alors l'expérience montre que l'onde en sort avec une intensité I telle que $I < I_0$: on dit alors la matière absorbe une partie de l'intensité initiale.

La diminution d'intensité est régie par la loi de Beer-Lambert qui suit :

$$I = I_0 \exp(-\mu l).$$

μ = coefficient d'absorption de la matière traversée, il est donné par la relation suivante :

$$\mu = C \cdot Q \cdot Z^4 \lambda^3.$$

Où : λ = longueur de l'onde incidente.

Z = numéro atomique du métal traversé.

Q = masse volumique du métal traversé.

C = coefficient qui dépend de la longueur λ (donnée).

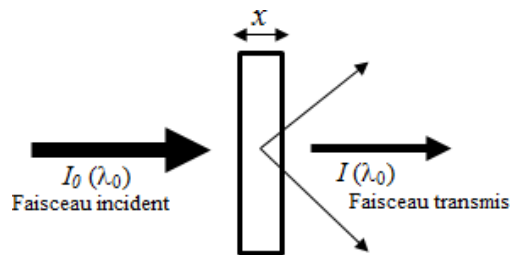
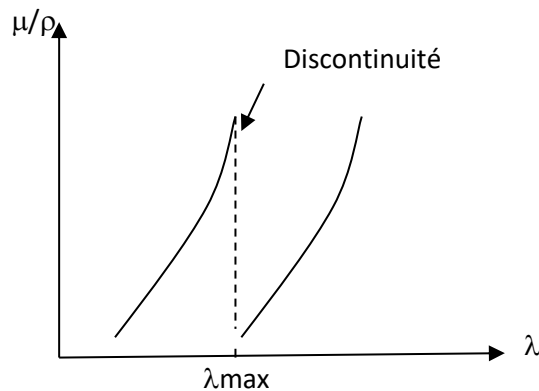
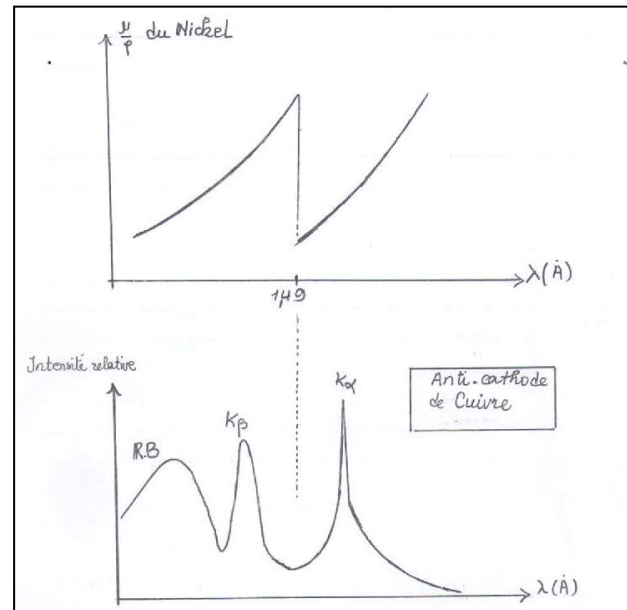


Figure IV.5 : Absorption des rayons X

Les observations permettent de généraliser et conclure que chaque métal traversé se caractérise par une discontinuité d'absorption conforme à la figure 2.



Si on interpose un filtre sur le chemin des rayons X alors il absorbera toutes les ondes de longueur $<$ à λ_{\max} .



En interposant un filtre en Nickel sur le chemin emprunté par le rayonnement X émanant d'une anticathode en cuivre, on ne laissera passer que le rayonnement $K\alpha$. c'est ainsi que c'est réglée le problème du dédoublement.

IV.1.7. Détection des rayons X

IV.1.7.a. 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.1.7. b. 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.1.7. c. Compteurs

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

✓ 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.

✓ 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.

✓ 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.2. Diffraction des rayons X par un cristal

IV.2.1. 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).

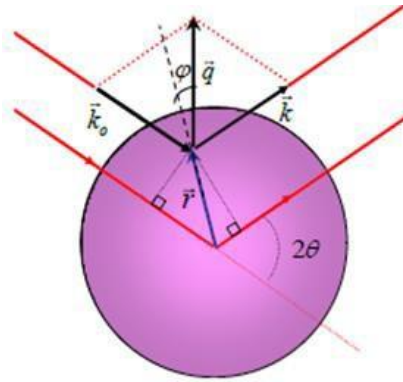


Figure IV.7 : Diffraction des rayons X par un atome.

\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 :

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

Ainsi, le facteur de diffusion atomique ou facteur de forme de l'atome est défini par 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.2.2. Diffraction par un cristal (Loi de Bragg)

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.

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 λ), 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 :

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

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, λ est la longueur d'onde des rayons X et θ est l'angle de Bragg.

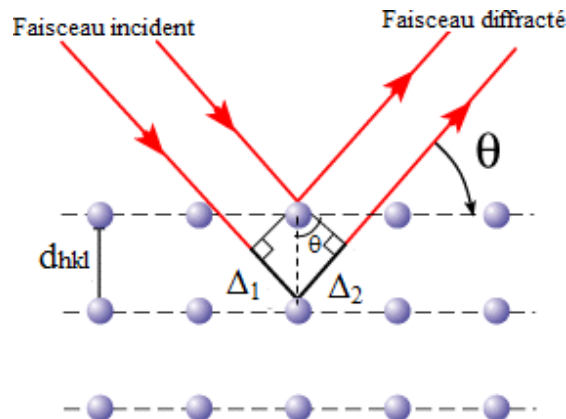


Figure IV.8 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires et visualisation de la loi de Bragg.

On remarque à ce niveau que pour observer de la diffraction, il faut d'une part que $\lambda < 2d_{hks}$, d'autre part que θ 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_{hks} .

IV.2.3. 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.

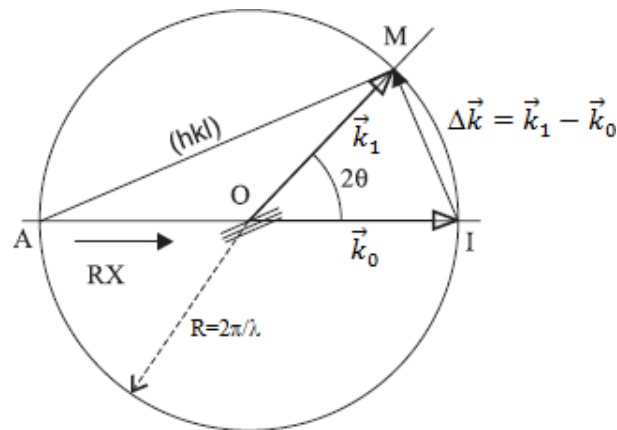


Figure II.9 : Sphère d'Ewald.

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 .

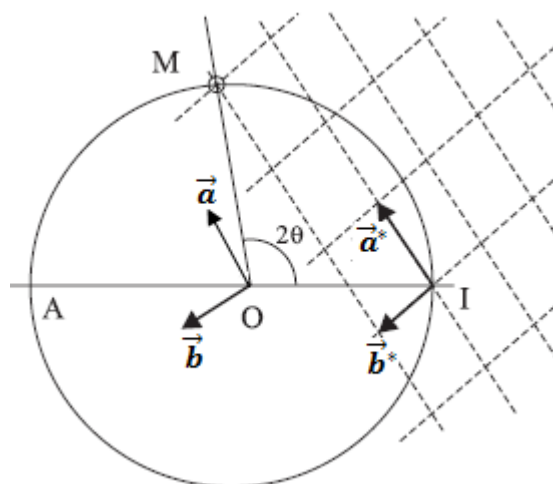


Figure II.10 : Détermination du réseau réciproque à partir de la construction d'Ewald.

IV.5. Principes de la détermination des structures

Si la position des taches de la figure de diffraction d'un cristal dépend uniquement des paramètres de la maille, l'amplitude du rayonnement diffracté est fonction de la position des atomes dans cette maille. Pour une structure connue, il est aisé de déterminer *a priori* la figure de diffraction. Par contre, la résolution du problème inverse est beaucoup plus difficile : seule l'intensité (qui est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée) des taches de diffraction est accessible à l'expérience.

Il faut trouver des artifices pour reconstituer, à partir des données expérimentales, la phase de l'onde diffractée. C'est un problème délicat dont la résolution est maintenant facilitée par la puissance des outils de calcul numérique.

Avant d'effectuer la détermination de la structure, le cristallographe doit procéder à un certain nombre d'études préliminaires : paramètres de la maille, contenu brut de la maille, groupe ponctuel et groupe spatial du cristal. Nous nous limiterons ici à la présentation des principes des méthodes de détermination des structures.

IV.5.1 Détermination des paramètres de maille

Les mesures optiques sur monocristal avec un goniomètre à deux cercles permettent la détermination des angles entre les vecteurs de base et les valeurs de leurs rapports. Elles facilitent l'orientation du cristal pour les études ultérieures. Plusieurs méthodes de diffraction sont utilisables pour déterminer les paramètres. Les méthodes de cristal tournant donnent sans ambiguïté la valeur des paramètres des rangées mais supposent l'orientation fine d'un cristal. Les méthodes de poudre n'exigent pas la synthèse d'un monocristal et permettent d'obtenir une meilleure précision mais s'appliquent difficilement aux composés de basse symétrie. Les diffractomètres à 4 cercles donnent également une précision satisfaisante.

IV.5.2 Contenu de la maille

La formule chimique brute est déterminée par analyse chimique ou par spectrométrie, ce qui permet la détermination de la masse molaire M . La connaissance des paramètres de maille permet le calcul du volume V de la maille élémentaire. On mesure la masse volumique \mathbf{m} du composé. Le nombre d'unités structurales z par maille est calculé par la relation :

$z = \mathbf{m} \cdot V \cdot N/M$ (N : nombre d'Avogadro). z est nécessairement entier. La masse volumique mesurée est en générale inférieure à la masse volumique théorique à cause des inclusions dans les échantillons.

IV.5.3 Détermination du groupe de symétrie ponctuelle

Pour procéder à la détermination de la classe, on recoupe les informations obtenues par les méthodes suivantes :

a) Étude morphologique

En présence de formes propres à une classe ou d'association de formes, l'examen morphologique permet la détermination directe de la classe du cristal et l'orientation de ses axes. Pour éviter les ambiguïtés liées aux formes non modifiées par les méridiennes (ainsi le cube est une forme possible dans toutes les classes cubiques), il faut étudier un grand nombre de cristaux obtenus par des méthodes de croissance différentes, car celles-ci peuvent avoir une influence considérable sur le faciès des échantillons. L'étude microscopique des germes de nucléation révèle, en particulier, des formes à grande vitesse de croissance qui disparaîtront ultérieurement et dont la présence peut indiquer la classe.

b) Étude des figures de corrosion

Lors de l'attaque du cristal par un solvant, on fait apparaître en négatif des formes à croissance rapide. La symétrie de ces figures de corrosion donne des indications sur la classe du cristal. Cette technique peut être utilisée sur des cristaux ne présentant pas de faces naturelles.

c) Examens en lumière polarisée

En lumière polarisée, les cristaux cubiques sont isotropes, les cristaux à axe principal sont uniaxes et les autres sont biaxes. Il faut toutefois tenir compte de possibles biréfringences accidentelles ou au contraire de biréfringences trop faibles pour pouvoir être observées.

d) Diagrammes de Laue

La méthode de Laue permet de déterminer la classe de Laue de l'échantillon. La symétrie du cliché indique en effet les éléments de symétrie en zone avec le faisceau incident. À cause de la loi de Friedel, il est impossible de préciser à partir des seuls clichés de Laue si l'échantillon étudié est ou non centrosymétrique. Pour tenter de lever cette indétermination on doit faire appel à diverses études physiques complémentaires.

e) Études physiques¹

Certains cristaux se polarisent sous l'effet d'un changement de température : c'est la *pyroélectricité*. Cet effet ne peut exister que dans les classes dont les opérations de symétrie laissent invariant le vecteur pyroélectrique. Les 10 classes possibles (classes polaires) sont :

1 : le vecteur peut avoir une direction quelconque.

m : le vecteur est parallèle au miroir.

2, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm : le vecteur est parallèle à l'axe unique.

La *piézoélectricité* correspond à l'apparition d'un moment électrique sous l'effet d'une contrainte (effet direct) ou à une déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique (effet inverse).

L'étude de l'action des opérations de symétrie sur les coefficients du tenseur piézoélectrique (de rang trois) montre que cet effet est possible dans toutes les classes non centrosymétriques, à l'exclusion de la classe 432.

Le *pouvoir rotatoire* ou activité optique correspond à la rotation, lors de la traversée d'un cristal, du plan de polarisation d'une lumière rectiligne. Ce phénomène peut être représenté par le tenseur giration (axial de rang deux). L'examen de l'effet des symétries cristallines sur les composantes du tenseur montre que le pouvoir rotatoire peut exister dans les classes énantiomorphes :

2, 222, 3, 32, 4, 422, 6, 622, 23, 432 ainsi que dans les classes :

1, m, mm2, 4, et 42m

L'*effet électro-optique* résulte de phénomènes non linéaires lors de la traversée d'un cristal par une lumière intense. Les cristaux non centrosymétriques peuvent induire une lumière à fréquence double. Cet effet (auquel correspond un tenseur de rang trois), possible dans tous les groupes non centrosymétriques à l'exception du groupe 432, est très sensible et il est maintenant souvent utilisé pour détecter les cristaux non centrosymétriques.

D'un point de vue conceptuel, l'examen des propriétés physiques des cristaux présente un intérêt évident. Mais ces phénomènes, bien que théoriquement possibles, peuvent ne pas être décelables expérimentalement. En pratique, les cristaux qui présentent des effets positifs sont peu nombreux.

IV.5.4 Détermination du groupe spatial

Sa détermination repose sur l'étude des extinctions systématiques. On recueille, en utilisant une méthode appropriée comme celles de Heisenberg ou de Buerger, un maximum de taches de diffraction et on procède à l'indexation. On en déduit les règles d'extinctions systématiques qui sont fonction du mode de réseau et des opérations de symétrie translatoires du groupe. Si la classe est connue, on peut alors déduire le groupe spatial. On distingue trois types d'extinctions selon la dimension de leur périodicité dans l'espace réciproque :

- ✓ Périodicité tridimensionnelle liée au mode de réseau
- ✓ Périodicité bidimensionnelle liée à un plan de symétrie translatoire
- ✓ Périodicité unidimensionnelle liée à un axe hélicoïdal

IV.5.5 Détermination de la position des atomes dans la maille

Le problème est complexe : pour chaque atome, il faut déterminer les trois coordonnées et les six paramètres d'agitation thermique (modèle anisotrope) soit neuf paramètres par atome (quatre dans le cas d'un modèle d'agitation thermique isotrope).

IV.5.5.a Méthode par essais et erreurs

Pour les structures simples et de symétrie élevée, il est parfois possible de déterminer la structure sans aucun calcul. La donnée du groupe d'espace et du nombre d'atomes de chaque espèce dans la maille peut être des informations suffisantes pour déterminer la structure. Lors de cette recherche, on peut utiliser les listes des positions équivalentes des Tables Internationales. On doit aussi prendre en compte certaines considérations physico-chimiques comme la longueur typique des liaisons entre deux atomes, les valeurs des rayons atomiques ou ioniques ou utiliser les règles d'isotypies (des cristaux de formules chimiques semblables ont souvent la même structure).

Pour confirmer les hypothèses, il suffit de calculer les intensités des taches de diffraction (en effectuant les corrections liées à la technique employée) et de les comparer aux intensités mesurées. Comme exemples de structures entièrement déterminées par le groupe d'espace, on peut citer les types CsCl, NaCl, CaF₂ (fluorine), ZnS (blende), diamant, CaTiO₃ (pérovskite)... Ainsi le diamant possède la structure cubique faces centrées (hkl de même parité) avec 8 atomes par maille. Seules les réflexions de type $h = 2n + 1$ ou $h + k + l = 4n$ sont présentes sur les diagrammes de diffraction. D'après les Tables internationales la seule possibilité est que le groupe d'espace du diamant soit F41/d 32/m avec les atomes placés dans les sites 8a.

Avec des moyens de calculs limités, on peut utiliser la méthode d'essais-erreurs si la structure ne dépend que de un ou deux paramètres. Un exemple classique est celui de la détermination des structures de type rutile (TiO₂) ; le groupe est P4/mmm et les coordonnées des atomes sont :

Ti : 0, 0, 0 ; ½, ½, ½. O : ±(x, x, 0 ; ½ + x, ½ - x, ½).

Pour déterminer la structure, il suffit de trouver la valeur de x qui donne le meilleur accord entre les valeurs calculées et mesurées des intensités.

Quand la technique essais-erreurs ne peut être appliquée (impossibilité de proposer un modèle initial) ou donne des résultats incohérents, il faut utiliser les méthodes de l'analyse harmonique de Fourier.

IV.5.5.b Méthodes utilisant la transformation de Fourier

a) Problème des phases

La connaissance des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique permet le calcul des facteurs de structure et l'amplitude des ondes diffractées. On a montré que :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{maille}} (f_m)_t \cdot e^{2i\pi(hx_m + ky_m + lz_m)}$$

Si n est le nombre d'atomes dans la maille, on peut écrire également le facteur de structure sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^n (f_m)_t \cdot \cos 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) + i \sum_{m=1}^n (f_m)_t \cdot \sin 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m)$$

$$F_{hkl} = V(A_{hkl} + i \cdot B_{hkl})$$

L'intensité diffractée I_{hkl} est proportionnelle à $A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$

La transformation de Fourier inverse permet le calcul de la densité électronique :

$$\rho_{xyz}^t = \int_{V^*} F(S) \cdot e^{-2i\pi \cdot r \cdot S} \cdot dS = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Or

$$F_{hkl} = V \cdot (A_{hkl} + i \cdot B_{hkl}), \quad F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = V \cdot (A_{hkl} - i \cdot B_{hkl})$$

$$\rho_{xyz}^t = A_{000} + 2 \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (A_{hkl} \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \cdot \sin 2\pi(hx + ky + lz))$$

Le coefficient $A_{000} = F_{000}/V$ de la série est égal au nombre total d'électrons ρ_0 de la maille. B_{000} est toujours nul et dans les composés centrosymétriques, tous les B_{hkl} sont nuls. Dans la pratique, les sommations sur les indices h , k et l sont limitées au domaine des taches mesurées. Il en découle une incertitude que l'on peut diminuer en travaillant avec une longueur d'onde plus faible, ce qui augmente le nombre de taches du diagramme.

La densité électronique peut encore s'écrire sous la forme :

$$\rho_{xyz}^t = \rho_0 + \sum_{h=1}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |C_{hkl}| \cdot \cos[2\pi(hx + ky + lz) + \alpha_{hkl}]$$

Si le module des coefficients est directement accessible à l'expérience par contre la phase α_{hkl} reste inconnue.

Pour les centrosymétriques, la phase est 0 ou π et le problème des phases est réduit à une indétermination sur le signe des coefficients. Si la solution générale du problème des phases n'est pas connue, les diverses méthodes approchées qui sont utilisées donnent des résultats satisfaisants et permettent la détermination des structures même si elles sont très complexes.

b) Fonction de Patterson

En cristallographie, la méthode de Patterson est une méthode de solution du problème de phase lors de la détermination d'une structure cristalline. Elle fut développée par A.L. Patterson en 1934¹ et est utilisée pour la diffraction des rayons X.

La méthode de Patterson utilise les propriétés des séries de Fourier dont les coefficients sont les produits des facteurs de structure avec leurs conjugués, afin de déterminer les vecteurs entre atomes dans un cristal. Elle n'utilise que les intensités mesurées et ne prend pas en compte les phases des facteurs de structure. Plus précisément, elle utilise le théorème de convolution : la transformée de Fourier inverse du produit des facteurs de structure avec leurs conjugués est égale à la fonction d'autocorrélation de la densité électronique, aussi appelée fonction de Patterson.

La fonction de Patterson, calculée dans l'espace direct, est constituée de maxima qui correspondent aux vecteurs entre atomes dans la structure, centrés à l'origine de la maille. Ces vecteurs sont pondérés : d'après l'expression de la fonction de Patterson, chaque maximum est obtenu par convolution des densités électroniques individuelles de deux atomes et sa valeur dépend du nombre d'électrons des atomes. Les contributions des atomes lourds (à grand numéro atomique relativement aux autres atomes du cristal) sont donc particulièrement visibles.

La fonction de Patterson est toujours centrosymétrique (fonction paire), même si la densité électronique ne l'est pas, c'est-à-dire si le cristal ne possède pas de centre d'inversion.

Si la maille du cristal contient N atomes, la fonction de Patterson contient N^2 maxima (puisque la densité électronique est positive en tout point), correspondant à tous les vecteurs interatomiques. Parmi ces vecteurs, N ont une longueur nulle : les maxima correspondants se superposent à l'origine dans la fonction de Patterson, qui contient donc finalement $N^2 - N$ maxima.

Le maximum absolu de la fonction de Patterson est situé à l'origine et représente l'ensemble des vecteurs interatomiques entre un atome et lui-même.

La hauteur d'un maximum dans la fonction de Patterson est déterminée par le produit du nombre d'électrons de chaque atome de la paire contribuant au maximum.

c) Méthode de l'atome lourd

Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres car les pics correspondants sont très intenses. On calcule alors le facteur de structure pour les atomes de ce type en admettant qu'ils déterminent la phase des réflexions les plus intenses. On affecte cette phase aux intensités correspondantes et on calcule la série de Fourier : on en déduit la position approximative d'un certain nombre d'atomes et par suite les phases d'autres réflexions. Par itérations successives, on déduit l'ensemble de la structure. Si le composé étudié ne contient pas naturellement d'atome lourd, on peut tenter la synthèse d'un composé isotypie qui va en contenant un et dont on pourra déterminer la structure. Même si l'isotypie n'est pas rigoureuse, on obtiendra ainsi des informations importantes sur les positions atomiques.

d) Méthode des vecteurs

La position des pics de la fonction de Patterson d'une structure contenant les atomes 1, 2 . . . N dans la maille élémentaire, peut être obtenue par la superposition des images M1, M2 . . . MN obtenues en plaçant successivement les atomes 1, 2 . . . N sur l'origine. La résolution du problème inverse est beaucoup plus difficile, mais on peut l'envisager quand la stéréochimie et la structure de fragments, *a priori* rigides, de la structure est connue. À partir de cette base de départ, on procède ensuite par itérations successives.

L'inconvénient majeur de la méthode de Patterson est que le recouvrement entre les pics devient très important quand le nombre d'atomes de la maille augmente et que leur identification n'est plus possible.

IV.5.5.c Méthodes directes

Ces méthodes sont toutes basées sur le fait que la densité électronique est une grandeur strictement positive ce qui implique un certain nombre de relations entre les facteurs de structure. L'étude statistique des amplitudes de ces facteurs permet de reconstituer partiellement les informations sur les phases et finalement une détermination approchée de la structure.

Lorsque le développement des outils de calcul numérique a permis sa mise en œuvre, l'approche probabiliste du problème des phases de Karle et Hauptman c'est révélée extrêmement féconde.

Les méthodes directes utilisées actuellement dérivent de la méthode dite de l'addition symbolique de Karle. On génère, pour la structure centrosymétrique étudiée, le plus grand nombre possibles de signes à partir d'un ensemble initial de *signes connus* (par le choix de l'origine ou par les inégalités) et de *signes inconnus* auxquels sont attribués des symboles. Par itération, on arrive à obtenir tous les signes des termes les plus intenses.

L'expérience montre que le nombre de symboles qu'il est nécessaire d'introduire est faible (inférieur à 6), ce qui permet une étude exhaustive de toutes les possibilités. En effet dans une structure, le nombre de directions où beaucoup d'atomes diffusent en phase est petit.

Divers programmes informatiques (Shelx, XTAL, NRCVAX, MULTAN, Crystals...), basés sur des algorithmes itératifs complexes, sont aujourd'hui à la disposition des cristallographes et permettent la détermination des structures par approximations successives.

Pour mémoire, on peut signaler une méthode analogique consistant en une *sommation photographique* des termes de la série de Fourier. Avec des temps de pose proportionnels aux amplitudes F_{hkl} , on expose un film avec des franges sinusoidales de pas et d'orientations fonction des valeurs de h, k et l. On est obligé de se limiter aux premiers termes du développement de Fourier,

mais leur poids est prépondérant. Avant l'utilisation des méthodes numériques, cette méthode a permis la détermination de nombreuses structures.

IV.5.6 Affinement des structures

Du fait des approximations effectuées et du nombre limité des taches prises en compte, les méthodes de détermination des structures conduisent à des résultats grossiers et imparfaits. Les structures brutes obtenues sont ensuite affinées pour minimiser l'écart entre les intensités mesurées et calculées de toutes les taches de diffraction.

Avant de procéder à l'affinement, il est nécessaire d'analyser les résultats obtenus. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et que les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins.

Des logiciels de dessin très puissants permettent la représentation des structures obtenues. Il est en particulier possible de tracer des vues stéréoscopiques (les deux projections sont calculées pour l'angle de vision de chaque œil) qui donnent une image en relief de la structure.

Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise le facteur de reliabilité R défini par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |\sqrt{I_m} - K\sqrt{I_c}|}{\sum_{hkl} \sqrt{I_m}}$$

avec

$$K = \frac{\sum_{hkl} \sqrt{I_m}}{\sum_{hkl} \sqrt{I_c}}$$

Pour effectuer cet affinement, les cristallographes disposent de programmes (en général un module annexe du programme de détermination de structure) qui utilisent la méthode des moindres carrés pour ajuster au mieux les paramètres de chacun des atomes de la maille.

S'il existe un doute sur le groupe d'espace du composé étudié, la structure et le facteur de reliabilité correspondant sont déterminés pour chacun des groupes possibles et ce avec le maximum de taches indépendantes. On retient finalement la structure donnant le facteur R le plus faible. En pratique, on obtient rarement des valeurs de R inférieures à 0,05.

La qualité d'une détermination structurale est liée à la qualité du cristal qui a été utilisé pour les mesures et la sélection de celui-ci doit être faite avec le plus grand soin.

Exercice IV.1 :

Un filtre de Zirconium (Zr), d'épaisseur 75 microns, et traversé par des rayons-X émanant d'une anticathode de molybdène – l'absorption est pratiquement totale pour tout le spectre du rayonnement X sauf pour la raie $K\alpha$ du Molybdène pour la quelle elle est de 54%

- 1- Calculer le coefficient μ d'absorption massique du Zr pour la raie $K\alpha$ du Molybdène ($\rho_{Zr}=6.51\text{g/cm}^3$).
- 2- Calculer l'épaisseur de demi-absorption.

Solution IV.1:

- 1- On a $I = I_0 \exp(-\mu x)$ (1)

I_0 : intensité incidente.

I : intensité à la sortie du filtre

x : épaisseur du filtre

μ : coefficient d'absorption linéaire du filtre

Le rapport I/I_0 est la transmutante du filtre

$(100-I/I_0)$ s'appelle l'absorption du filtre

La relation (1) donne $\mu = 1/x \ln I_0/I$ (2)

$A = 54\% \Rightarrow I/I_0 = 100 - 54 = 46\% \Rightarrow I_0/I = 100/46$

$\mu = 1/x \ln I_0/I = 1/75 \cdot 10^{-6} \ln 100/46 = 10353.1 \text{ m}^{-1} = 103.537 \text{ cm}^{-1}$

Le coefficient d'absorption massique se note μ/ρ

$\mu/\rho = 103.537/6.51 = 15.90 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$

- 2- La demi absorption correspond à $I = I_0/2$ d'où

$x_{1/2} = 1/\mu \ln I_0/I = 1/10353.1 \ln 2 = 66.9 \cdot 10^{-6} \text{ m} (66.9 \text{ microns})$

Exercice IV.2:

Une lame cristalline de Bario d'épaisseur « l » quand elle est placée sur le trajet des rayons X, réduit leur intensité dans un rapport « a » ($I/I_0 = a$)

- 1- Dans quel rapport « b » cette intensité sera-t-elle réduite pour une lame d'épaisseur « 2l » ?
- 2- Calculer I/I_0 pour une épaisseur $l = 0.05 \text{ mm}$

On donne : masse volumique de Bario = 6.05 g/cm^3

Les coefficients d'absorption massiques sont pour le rayonnement utilisé ici : $Ba = 204 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$

$Ti = 204 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$

$O = 13 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$

Solution IV.2: on sait que $I=I_0 \exp(-\mu x)$

$$1^\circ \text{ cas : } (I/I_0)_1 = \exp(-\mu l) = a$$

$$2^\circ \text{ cas : } (I/I_0)_2 = \exp(-\mu 2l) = b$$

$$B = \exp(-2\mu l) = \underbrace{\exp(-\mu l)}_a \times \underbrace{\exp(-\mu l)}_a \Rightarrow B = a^2$$

« Quand l'épaisseur est doublée, l'intensité se réduit du carré !! »

$$2- \text{ pour } l=0.05\text{mm, on aura, } I/I_0 = \exp(-\mu l)$$

$$\text{Le coefficient linéaire } \mu = \rho \cdot \mu_{\text{massique}} = 6.05 \cdot (359 + 204 + 3.13)$$

$$M = 3642.1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Alors } I/I_0 = \exp(-0.005 * 3642.1) = 1.23 \cdot 10^{-8}$$

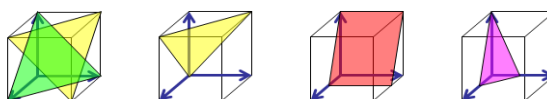
\downarrow
 cm

Exercice 01 :

1. Quels sont les indices de Miller d'une face :

1. Coupant a en $a/2$; b en $b/3$; c en $c/3$?
2. Coupant a en $a/3$; b en $b/2$; c en c ?
3. Coupant a en $a/4$; b en $b/3$; c à l'infini ?
4. Coupant a en $b/3$; parallèle à a et c ?

2. donner les indices de Miller de chaque plan suivant :



3. Donner les indices de Miller des faces d'un cube.

4. Représenter dans un réseau cubique les plans dont les indices de Miller sont :

$$(211), (200), (110), (212), (501).$$

5. Les atomes occupent les coordonnées :

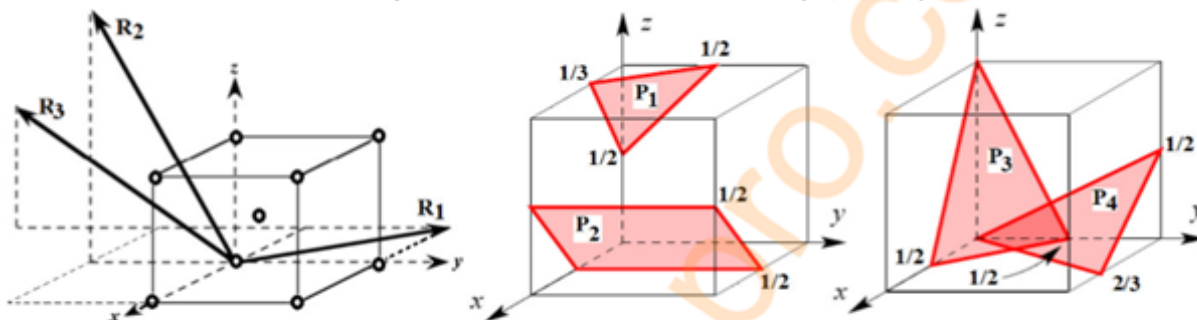
$$\text{Cu } (1/4, 1/4, 0) \quad (3/4, 1/4, 1/2) \quad (3/4, 3/4, 0) \quad (1/4, 3/4, 1/2)$$

$$\text{O } (0, 1/2, 1/4) \quad (1/2, 0, 1/4) \quad (0, 1/2, 3/4) \quad (1/2, 0, 3/4)$$

Trouver le système, le motif et le réseau.

Exercice 02 :

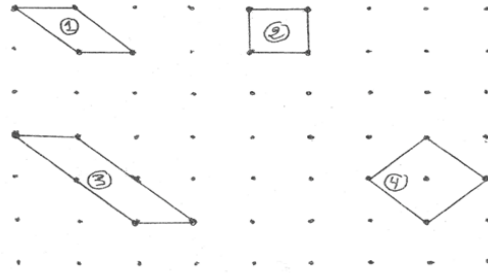
On considère un réseau cubique centré de vecteurs de bases $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.



- 1- Donner les indices de la rangée \vec{R}_2 .
- 2- Donner les indices de la rangée \vec{R}_3 .
- 3- Déterminer la distance qui sépare deux nœuds consécutifs de la rangée \vec{R}_3 .
- 4- Déterminer l'angle engendré par \vec{R}_1 et \vec{R}_2 .
- 5- Calculer le nombre de motifs de la maille définie par les vecteurs \vec{R}_1 , \vec{R}_2 et \vec{R}_3 .
- 6- Donner les indices de Miller du plan P_1 .
- 7- Donner les indices de Miller du plan P_2 .
- 8- Donner les indices de Miller du plan P_3 .
- 9- Donner les indices de Miller du plan P_4 .
- 10- Quelles sont les indices de la rangée perpendiculaire au plan P_1 ?
- 11- Quelles sont les indices de la rangée perpendiculaire au plan P_2 ?

Exercice 3 :

on considère le réseau bidimensionnel suivant :

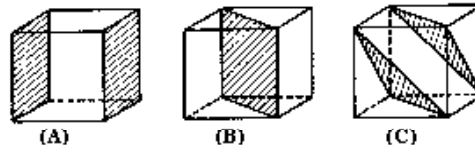


- 1- Combien de nœuds contiennent les mailles représentées ?
- 2- Quelle est la multiplicité de ces mailles ?
- 3- Quelle est la surface de ces mailles (donnée par le produit scalaire des vecteurs qui les définissent) ?
- 4- Quelle sont les éléments de symétrie du réseau ?

Correction Série 1

Exo 1 :

1. (233), 2.(321), 3.(430), 4.(300)
2. (111), (1-11), (021) et (221)
- 3.



(100); B : (110); C : (111)

4. Représenter dans un réseau cubique les plans dont les indices de Miller sont :
(211), (200), (110), (212), (501).

5. La formule de l'oxyde de cuivre est CuO :

Le système est monoclinique.

Le réseau est à bases (C) centrées (on peut remarquer une translation de type $[1/2, 1/2, 1/2]$).

Le motif contient 4 groupements formulaires (CuO) par maille.

Exo 2 :

1 - Les indices de la rangée \vec{R}_2 sont :
 $[0 \ \bar{1} \ 2]$

2 - Les indices des rangées \vec{R}_3 sont :
 $[\bar{1} \ \bar{2} \ 1]$

3 - la distance qui sépare deux nœuds consécutifs de la rangée \vec{R}_3 est égale :
 $d = a\sqrt{6}$

4 - L'angle engendré par \vec{R}_1 et \vec{R}_2 est égal :
 $\alpha = 108,4$

5 - Le nombre de motifs de la maille définie par les vecteurs \vec{R}_1 , \vec{R}_2 et \vec{R}_3 est égal :
 $Z = 10$ Motifs

6 - Les indices de Miller du plan P_1 sont :
 $(3 \ 2 \ \bar{2})$

7 - Les indices de Miller du plan P_2 sont :
 $(\bar{2} \ 0 \ 2)$

8 - Les indices de Miller du plan P_3 sont :
 $(2 \ 2 \ 1)$

9 - Les indices de Miller du plan P_4 sont :
 $(3 \ \bar{2} \ 4)$

10 - Les indices de la rangée perpendiculaire au plan P_1 sont :
 $[3 \ 2 \ \bar{2}]$

11 - Les indices de la rangée perpendiculaire au plan P_2 sont :
 $[\bar{2} \ 0 \ 2]$

Exo 03: cristal= réseau+motif

- 1/ pour déterminer le nombre de nœud d'une maille, il ne faut tenir plusieurs fois le même nœud

La maille 1 contient $4 \times 1/4 = 1$ nœud

La maille 2 contient $4 \times 1/4 = 1$ nœud

La maille 3 contient $4 \times 1/4 = 1$ nœud

La maille 4 contient $4 \times 1/4 + 1 = 2$ nœud

- 2/ la multiplicité ou l'ordre d'une maille est le nombre de nœuds qu'elle

Les mailles 1 ; 2 et 3 sont des mailles simples (ordre un)

La maille 4 est la maille double (ordre 2)

- 3/ les éléments de symétrie

Exercice 1 : Etant donnés les systèmes cristallins suivants :

Hexagonal : $a = b = 4.35 \text{ \AA}$ et $C = 12.25 \text{ \AA}$

Monoclinique : $a = 3.25 \text{ \AA}$; $b = 4.65 \text{ \AA}$; $c = 6.35 \text{ \AA}$ et $B = 63.51^\circ$

Pour chaque cas: donner les valeurs de tous les paramètres réciproques et préciser l'orientation de chacun d'eux en schématisant le réseau réciproque par rapport au réseau direct.

Exercice 2 :

Un filtre de zirconium (Zr), d'épaisseur 75 Microns, est traversé par des rayons -X émanant d'une anticathode de molybdène. L'absorption est pratiquement totale pour tout le spectre du rayonnement X sauf pour la raie $K\bar{\alpha}$ du molybdène pour laquelle elle est de 54%.

1. Calculer le coefficient d'absorption massique du Zr pour la raie $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\rho_{Zr} = 6.51 \text{ g/m}^3$)

2. Calculer l'épaisseur de demi-absorption.

Exercice 3 :

Une lame cristalline de BaTiO_3 d'épaisseur "l", quand elle est placée sur le trajet des rayons X, réduit leur intensité dans un rapport "a" ($\frac{I}{I_0} = a$)

1. Dans quel rapport "b" cette intensité sera-t-elle réduite pour une lame d'épaisseur "2l"?

2. Calculer $\frac{I}{I_0}$ pour une épaisseur $l = 0.05 \text{ mm}$

On donne: masse volumique de $\text{BaTiO}_3 = 6.05 \text{ g/cm}^3$

-Les coefficients d'absorption massiques sont, pour le rayonnement utilisé ici:

$$B_a = 359 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$T_i = 204 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$O = 13 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Exercice 4 :

Quelles sont les extinctions systématiques qui caractérisent chacun des groupes d'espace suivants:

$$P \frac{21}{C}; C222_1; Ccca; I \frac{4_1}{a}$$

Exercice 5 :

Un groupe d'espace du système orthorhombique se caractérise par les conditions de réflexion suivantes:

$$hkl: h + k + l = 2n$$

$$hko: h + k + l = 2n$$

$$hol: h + l = 2n$$

$$hkl: k = 2n; l = 2n$$

$$hoo: h = 2n$$

$$ool: l = 2n$$

$$oko: k = 2n$$

Donner tous les **groupes d'espace** possibles:

Exercice 6 :

Un composé cristallisé dans le système orthorhombique.

Les conditions, indépendantes, de réflexion sont les suivantes:

$$hkl: \text{ aucune condition}$$

$$okl: k+l=2n$$

$$hol: h=2n$$

$$hko: \text{ aucune condition}$$

1. Déduire de ce qui précède les groupes d'espaces possibles.
2. Si le groupe ponctuel correspondant est centra symétrie, quel est alors le groupe spécial correspondant au composé

Exercice 7

Structure Cristalline: CFC et CS.

1. Représenter une maille. Quelle est sa multiplicité ?
2. Quelles sont les sphères en contact ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon des sphères R .
3. Quelle est la compacité de cette structure ?
4. Calculer a et R pour le cuivre et le polonium.
Cuivre (densité: 8,78 et masse molaire = 63,54 g/mol).
Polonium (densité: 9,19 et masse molaire= 210 g/mol).

Exercice 8

La structure cristalline du titane pour $T > 1155 \text{ K}$ est cubique centré.

1. Représenter une maille. Quelle est sa multiplicité ?
2. Quelles sont les sphères en contact ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon des sphères R .
3. Quelle est la compacité de cette structure ?
4. Sachant que la densité du Titane est 4,5 et que $M(\text{Ti}) = 47,8 \text{ g/mol}$, calculer la masse volumique du Ti.
5. Préciser les valeurs de a et R .

CORRIGES SERIE 3

Solution 1 :

Système hexagonal :

$$a=b=4.35 \text{ \AA} \quad ; c=12.25 \text{ \AA} ; \alpha=B=90^\circ \quad ; \gamma = 120^\circ$$

$$V=abc \sin \gamma = \frac{abc\sqrt{3}}{2}$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} = \frac{bc2}{abc\sqrt{3}} = \frac{2}{a\sqrt{3}} = 0.2654 \text{ \AA}^{-1}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} = \frac{ac2}{abc\sqrt{3}} = \frac{2}{b\sqrt{3}} = 0.2654 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c^* = \frac{abc \sin \alpha}{V} = \frac{abc \sin \gamma}{abc \sin \gamma} = \frac{1}{c} = 0.0816 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} = \frac{0}{0.866} = 0 \Rightarrow \alpha^* = 90^\circ$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} = 0 \Rightarrow \beta^* = 60^\circ$$

$$\begin{aligned} a^* = b^* = 0.2654 \text{ \AA}^{-1} & \quad ; c^* = 0.0816 \text{ \AA}^{-1} \\ \alpha^* = \beta^* = 90^\circ & \quad ; \gamma^* = 60^\circ \end{aligned}$$

Solution 2 : On a $I=I_0 \exp(-\mu x)$ (1)

I_0 = intensité incidente

I = Intensité à la sortie du filtre

α = Epaisseur du filtre

μ = Coefficient d'absorption linéaire du filtre

Le rapport I/I_0 est le transmittance du filtre

$(100-I/I_0)$ s'appelle l'absorption du filtre

La relation (1) donne $\mu = \frac{1}{x} \text{Ln} \frac{I_0}{I}$ (2)

$$A = 54\% \Rightarrow \frac{I}{I_0} = 100 - 54 = 46\% \Rightarrow \frac{I_0}{I} = \frac{100}{46}$$

$$\mu = \frac{1}{x} \text{Ln} \frac{I_0}{I} = \frac{1}{75 \cdot 10^{-6}} \text{Ln} \frac{100}{46} = 10353.7 \text{m}^{-1} = 103.537 \text{cm}^{-1}$$

Le coefficient d'absorption massique se note $\frac{\mu}{\rho}$

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{103.537}{6.51} = 15.90 \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$$

1. La demi-absorption correspond à $I = \frac{I_0}{2}$ d'où

$$X_{1/2 \dots} = \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{I_0}{I} = \frac{1}{10353.7} \text{Ln} 2 = 66.9 \cdot 10^{-6} \text{m} (66.9 \text{Micron})$$

Solution 3 : on sait que $I = I_0 \exp(-\mu\alpha)$

$$1^\circ \text{ cas : } \left(\frac{I}{I_0} \right)_1 = \exp(-\mu\alpha) = a$$

$$2^\circ \text{ cas : } \left(\frac{I}{I_0} \right)_2 = \exp(-\mu 2\ell) = b$$

$$b_1 = \exp(-2\mu\ell) = \exp(-\mu\ell) \Rightarrow b = a^2$$

"quand" l'épaisseur est double, l'intensité se réduit du carré !!!

2. Pour $l = 0.05 \text{mm}$, on aura:

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)_1 = \exp(-\mu\ell) \text{ Le coefficient linéaire } \mu = \ell \times \mu \text{ massique} = 6.05(359+204+3.13)$$

$$\mu = 3642.1 \text{cm}^{-1}$$

$$\text{Alors } \frac{I}{I_0} = \exp(0.005 \text{cm} \times 3642.1) = 1.23 \cdot 10^{-8}$$

Solution 4:

$$P_{\frac{2_1}{C}} \begin{array}{l} \bullet \text{ plan c: hol et } l=2n \\ \bullet \text{ one } 2_1: \text{oko et } k=2n \end{array}$$

$[C222]_1$ Réseau C: hkl et $h+k=2n$ $2_1 // \bar{z}$: ooh et $l=2n$	$I_{\frac{4_1}{a}}$ $hkl: h+k+l=2n$
$[Ccca]$ Réseau C: hkl et $h+k=2n$ plan C $lk: okl$ et $l=2n$ plan $CL\bar{y}$: hol et $l=2n$ plan $OL\bar{z}$: hko et $h=2n$	$hko: h=2n$ et $k=2n$ $ool: l=4n$

Solution 5:

$$\rightarrow hkl: h+k+l=2n \Rightarrow \text{Réseau } I$$

$\rightarrow hko: h+k=2n$ est une conséquence à la condition de réseau c'est pourquoi il faut écrire ($hkl: h+k=2n$); la parenthèse signifiant que l'élément de dysmétrie qui correspond à cette condition de réflexion est dépendant du réseau I et est donc pas nécessaire.

$$\rightarrow (hko: h+k=2n) \Rightarrow \text{plan } n \perp \bar{z}$$

$$\rightarrow (hol: h+l=2n) \Rightarrow \text{plan } n \perp \bar{y}$$

$$\rightarrow okl: k=2n \Rightarrow \text{plan } b \perp \bar{z}$$

$$\rightarrow okl: l=2n \Rightarrow \text{plan } c \perp \bar{z}$$

$$\rightarrow (hoo: h=2n \Rightarrow \text{axe } 2_1 // \bar{z})$$

$$\rightarrow (ool: l=2n \Rightarrow \text{axe } 2_1 // \bar{z})$$

$$\rightarrow (oko: k=2n \Rightarrow \text{axe } 2_1 // \bar{y})$$

Les éléments de symétrie indépendants sont alors:

$$\text{Réseau } I + \text{plan } b \perp \bar{n}$$

ou bien

$$\text{Réseau } I + \text{plan } c \perp \bar{z}$$

Les groupes d'espace possibles doivent nécessairement s'écrire sous la forme Ib... ou bien Ic..!!

Il suffit de prendre la liste des 230 groupes d'espace pour constater qu'il n'y a que 2 possibilité Ibam et Ibca.

Solution 6:

1.hkl: quelconques = Réseau P

$$okl: k+l=2n \Rightarrow \text{plan}''n'' \perp \bar{z}$$

$$hol: h=2n \Rightarrow \text{plan}''a'' \perp \bar{y}$$

Dans le système orthorhombique, les directions privilégiées sont, dans l'ordre: \bar{z} ; \bar{y} ; et \bar{x} . 1 groupe d'espace s'écrira donc Pna?. Il n'y a que 2 possibilités pour la 3^o direction c'est de mettre un élément de symétrie d'ordre 2 qui ne soit pas translatoire, soit encore me miroir "m" ou l'axe d'ordre 2.

Les groupes d'espace possibles sont donc:

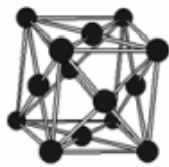
Pna m ou Pna 2

2. Les groupes ponctuels correspondants sont mmm ou mm2 en vous aidant de projections stéréographiques, vous constaterez que seul le groupe "mmm" possède le centre d'inversion 1, on retiendra donc Pna m!

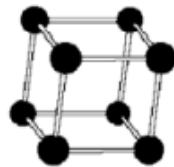
Solution 7

✓ *Cuivre : CFC*

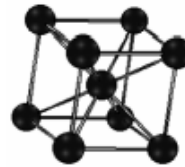
1. Multiplicité : $N = 4$
2. Sphères en contact sur les faces : $a\sqrt{2} = 4R$
3. Compacité : 74%
4. $a = 3,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $R = 1,28 \text{ Angström}$.



CFC



CS



CC

✓ *Polonium : CS*

1. Multiplicité : $N = 1$
2. Sphères en contact sur les arêtes du cube, donc $a = 2R$
3. Compacité : 52%
4. $a = 3,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $R = 1,68 \text{ Angström}$.

Solution 8

Titane pour $T > 1155\text{K}$: CC

1. Multiplicité : $N = 2$

2. Sphères en contact sur la grande diagonale, donc $a\sqrt{3} = 4R$

3. Compacité : 68%

4. $\rho_{\text{Ti}} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

5. $a = 3,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $R = 1,42 \text{ Angström}$

Exercice N°1 :

1. Quelle est la nature des rayons X ?
2. Quelles sont les caractérisations pour les 2 types de rayons X ?
3. En utilisant le schéma de tube à rayons X, expliquez le principe de production des rayons ?
4. Démontrer la loi de Bragg

Exercice N°2 :

Le cuivre a un rayon atomique de 0,128 nm, une structure cristalline CFC et une masse molaire de 63,5 g/ mol.

Calculez sa masse volumique et comparez la réponse obtenue avec la masse volumique mesurée.

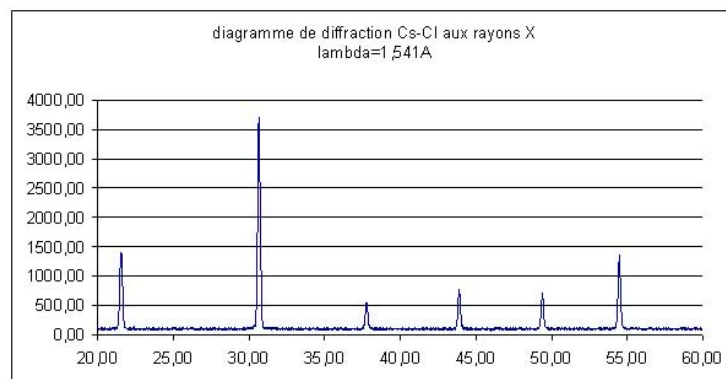
Exercice N° 3 :

Soit un cristal présentant une famille de plans dans la distance réticulaire est $d=0,87\text{Å}$, sachant que l'on utilise les raies K_{α} . Quelles sont parmi les anticathodes suivantes, celle qui permettent de mettre en évidence ? On donne :

Anticathode	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
$\lambda(K_{\alpha})(\text{Å}^{\circ})$	0,70	1,54	1,78	1,93	2,29

Exercice N°4 :

L'étude d'une substance de Chlorure de césium, cubique, par diffraction des rayons X en utilisant la longueur d'onde du cuivre $\lambda = 1.5406\text{Å}$ a donné le spectre (l'intensité en fonction de 2θ) suivant :



- 1- Quels sont les types de réseaux possibles pour un système cubique ? .
- 2- Rappeler la loi de diffraction de Bragg
- 3- Déduire l'expression de la distance interréticulaire d_{hkl} du plan d'indice (hkl) en fonction du paramètre de la maille a et des indices h, k et l.
- 4- Est-ce que le spectre proposé correspond à un réseau primitif ? justifier.
- 5- Quelles sont les paramètres linéaires (a, b, c) et angulaires (α , β , γ) de la maille ?

Corrigé série 3

Solution n°1 :

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895.

la nature des rayons X :

Aspect ondulatoire : celui d'une onde caractérisée par sa longueur d'onde λ ou sa fréquence ν .

Aspect corpusculaire : celui des photons x de masse m et de célérité c.

les rayons X pouvaient être diffractés par les cristaux.

On distingue les rayons x durs, et des rayons x mous

les rayons x <u>durs</u>	les rayons x <u>mous</u>
Une plus grande énergie	Une plus faible énergie
Une faible longueur d'onde λ	Une longueur d'onde λ élevée
Ils sont plus pénétrants	Ils ne sont pas pénétrants
Utiliser dans les applications médicales (radiographie)	Réserver à l'étude des cristaux utilisés dans le domaine de la radiocristallographie
Ils se recouvrent entre une longueur d'onde 0,5 Å et 1 Å environ	

1. le principe de la production des rayons X :

Les tubes à rayons X fonctionnent de la manière suivante :

Dans une enceinte de verre ou règne le vide, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique ; ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode (ou anticathode) par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 KV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode ; ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode, ce dernier donne naissance à des rayons x.

Solution N° 2

Lorsque la structure cristalline d'un solide métallique a été identifiée, il devient possible de calculer la masse volumique réelle ρ au moyen de l'équation suivante:

$$\rho = \frac{n M}{V_m N_A}$$

Ou :

n : Nombre d'atomes associés à chaque maille élémentaire

M : Masse molaire

V_m : Volume de la maille élémentaire

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ atomes/mol).

$$\rho = \frac{nM_{Cu}}{V_m N_A} = \frac{nM_{Cu}}{(16R^3\sqrt{2})N_A} = \frac{(4\frac{\text{atomes}}{\text{maille}})(63.5 \text{ g/mole})}{(16\sqrt{2} \cdot 1.28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atomes/mole}} = 8,89 \text{ g/cm}^3$$

La valeur généralement reconnue de la masse volumique du cuivre est de $8,94 \text{ g/cm}^3$, ce qui est presque identique au résultat obtenu.

Solution N 3 :

selon la loi de bragg : $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$ on a $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1$

application :

$$\sin \theta = \frac{\lambda_{Cu}}{2d_{hkl}} = \frac{1.54}{2 \cdot 0.87} \Leftrightarrow \sin \theta = 0.885$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda_{Co}}{2d_{hkl}} = \frac{1.78}{2 \cdot 0.87} \Leftrightarrow \sin \theta = 1.022 \text{ (valeur hors limite)}$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda_{Mo}}{2d_{hkl}} = \frac{0.70}{2 \cdot 0.87} \Leftrightarrow \sin \theta = 0.402$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda_{Fe}}{2d_{hkl}} = \frac{1.93}{2 \cdot 0.87} \Leftrightarrow \sin \theta = 1.109 \text{ (valeur hors limite)}$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda_{Cr}}{2d_{hkl}} = \frac{2.29}{2 \cdot 0.87} \Leftrightarrow \sin \theta = 1.316 \text{ (valeur hors limite)}$$

Les valeurs de $\sin \theta$ des anticathodes du Cr, Fe et du Co dépassent la valeur 1 et par conséquent ne peuvent être utilisées dans notre cas

Solution N4 :

1- Système cubique, les réseaux possibles sont : **P, I et F**

2- Loi de Bragg : $2d\sin\theta = \lambda$

3- L'expression de la distance réticulaire pour un réseau cubique est donnée par la relation suivante :

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

2θ	d_{hkl} (Å)	(d1/di)exp	h k l
21,54	4,1221	1	1 0 0
30,64	2,9154	1.41	1 1 0
37,76	2,3804	1.73	1 1 1
43,9	2,0607	2.00	2 0 0
49,38	1,8441	2.23	2 1 0
54,46	1,6834	2.45	2 1 1

Le tableau montre que le réseau primitif du système cubique correspond bien aux résultats de la diffraction.

4- Nous avons $d_1 = a$ et la valeur expérimentale de d_1 est de 4,1221 Å.

Donc les paramètres de maille sont : $\mathbf{a = b = c = 4.122 \text{ \AA}}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Références

Livres :

- Jean-francois Lambert, Maguy Jaber, Thomas Georgelin, Mini manuel de chimie inorganique (cours+exercice), Dunod Paris 2014.
- F .Hamzaoui , N . Benttahir . Cristallographie Cours et Exrcices. Albayan Alger 2001.
- Jean Muller, Introduction à la cristallographie, la physique cristalline et la cristalochimie, Ellipses 2014.
- Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, 3^e édition, Dunod Paris 2007.
- A.Sevin, F.Brochard-wyart, C.Dezarnaud-Dandine, S.Griveau, R.Portier, F.Volatron, Chimie générale-Tout le cours en fiches, Dunod Paris 2012.
- Charles Kittel, Physique de l'état solide, 7^e édition, Dunod Paris 1998.
- A.Kadri, M.Chater, Cours et exercice corriges de chimie générale, Office des publications universitaires. Alger codification 1.03.4000.
- Jacques Cazaux, Initiation à la physique du solide, 3^e édition, Masson Paris 1981-1996.
- Nadine Millot, Jean-claude Nièpce, Cristallographie géométrique (cours, exercices corrigés, problèmes corrigés), Lavoisier 2014.
 - Jean P Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, Introduction à la science des matériaux, 3^e édition, Presses polytechniques et universitaires romands 1999-2002.
 - Michel Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, 2^e édition, Dunod Paris, 2004, 2008.

Polycopiés :

- ✓ A.Belfar, Cours et exercices de cristallographie, faculté de physique département de physique énergétique, université d'Oran des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf- 2014/2015.
- ✓ N. El Jouhari, Chimie minérale I, élément: cristalochimie I, faculté des sciences, département de chimie, université Mohammed V–Agdal.