

Structure de la Matière

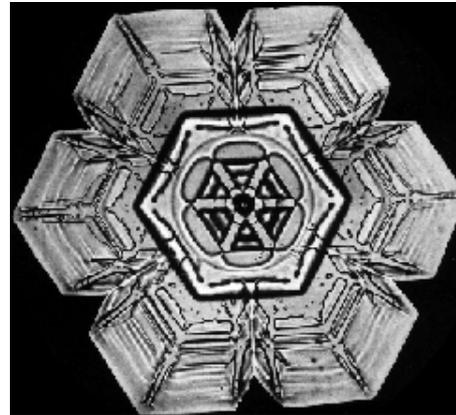
P. Foury, Laboratoire de Physique des Solides

tel. : 01 69 15 60 55

email : pascale.foury@u-psud.fr

CM/TD partie 2 : Victor Baledent

TP : Nghi Pham

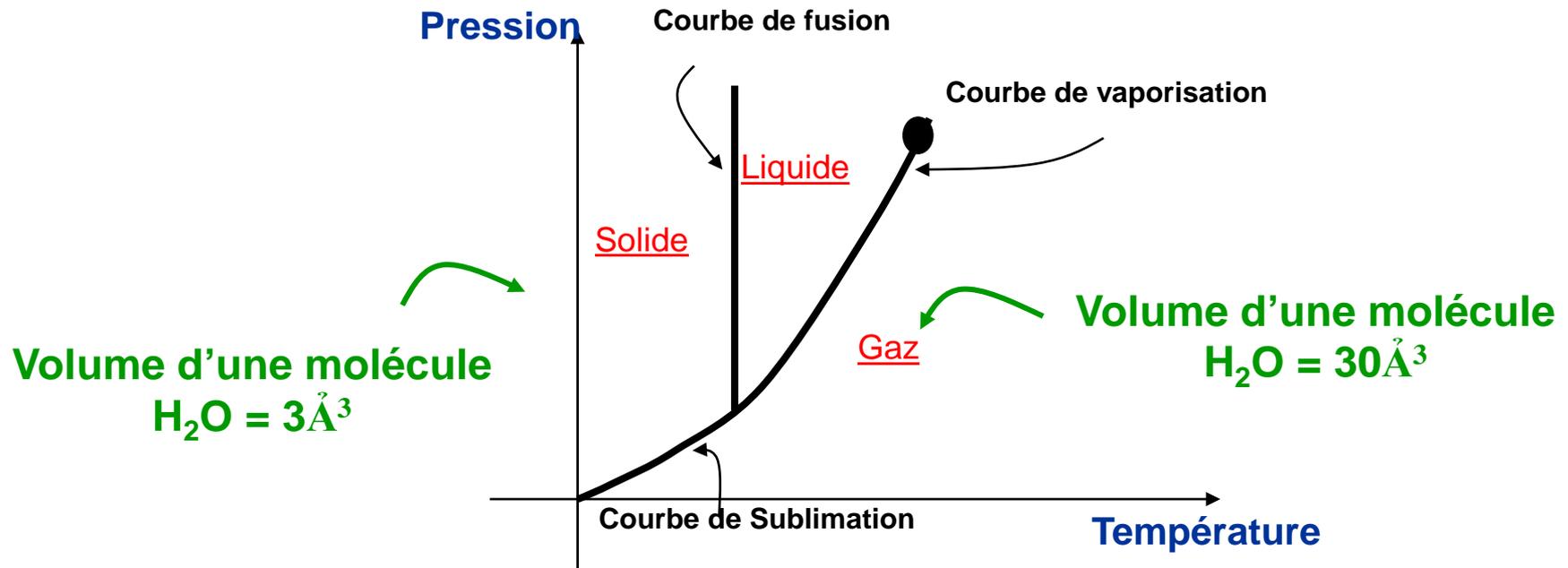


I) Chapitre I : Introduction

La matière dans tous ses états



Diagramme de phases de l'eau



Différents types d'interaction attractives (origine électrostatique)

1) Liaison ionique type Na⁺Cl⁻ :

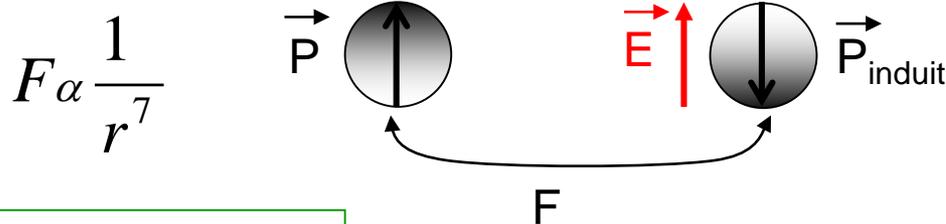
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$E_p = 5\text{eV} \quad (1\text{eV} = 1.610^{-19} \text{J})$$

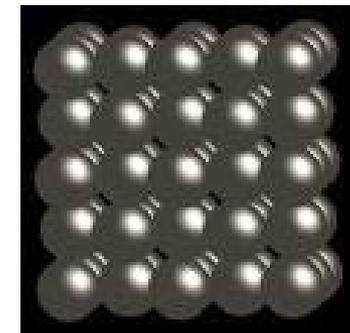


Cristal de NaCl

2) Liaison Van der Waals dans les gaz rares :



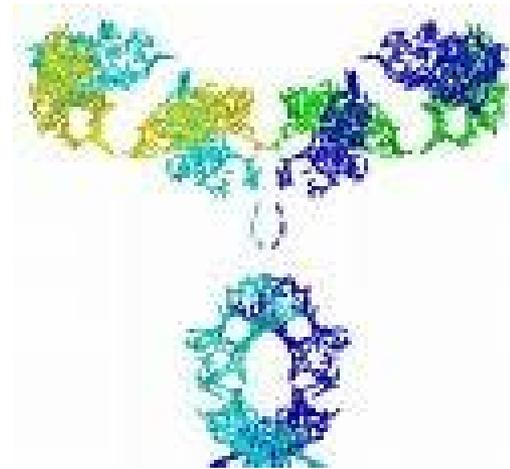
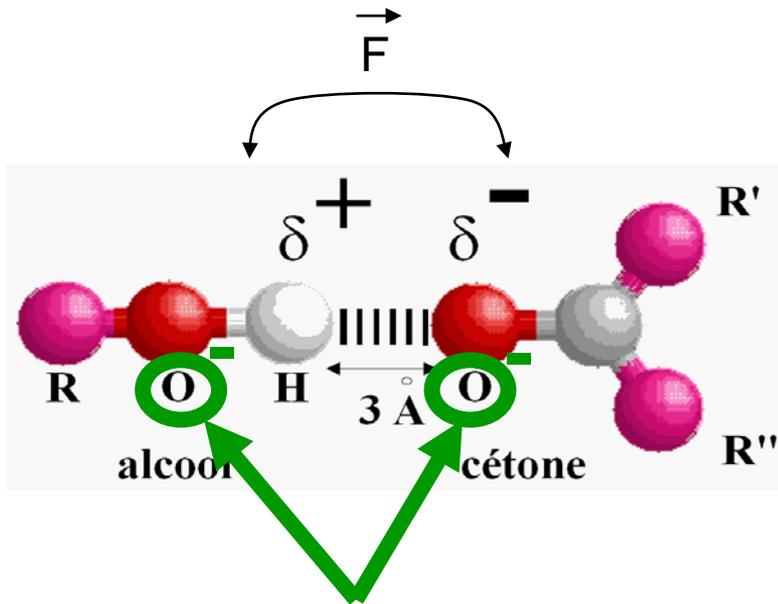
$$E_p = 10^{-3} \text{eV}$$



Cristal d'Hélium

Différents types d'interaction attractives (origine électrostatique)

3) Liaison hydrogène dans les systèmes biologiques :

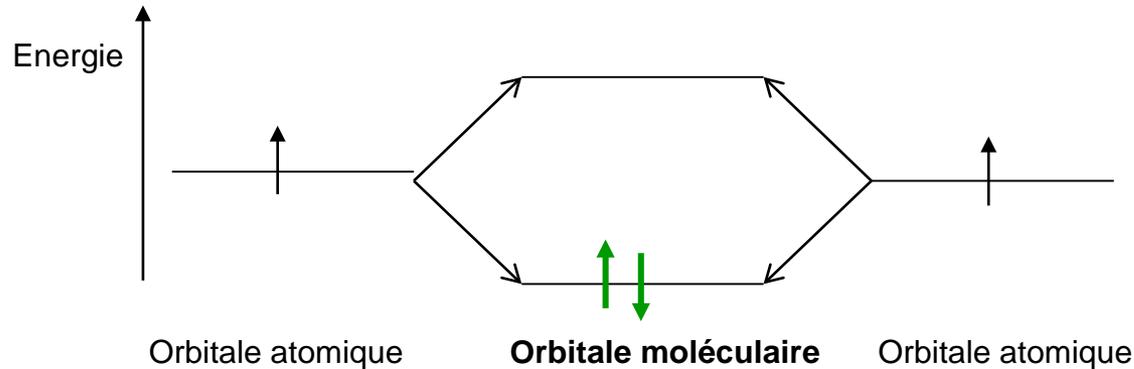


Structure d'une protéine

$$E_p = 0.1 \text{ eV}$$

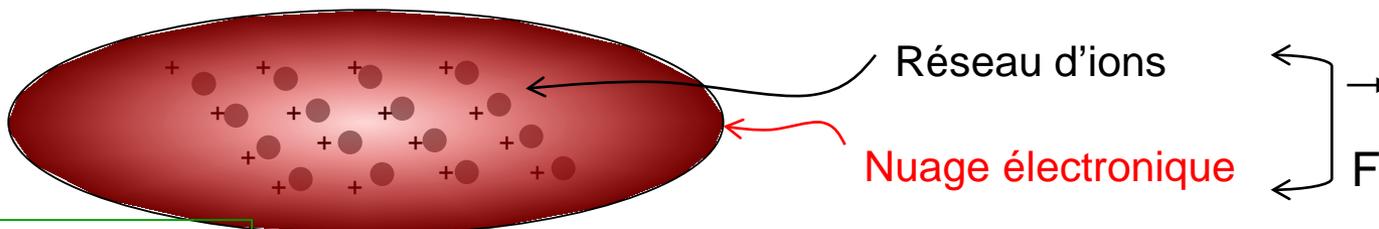
Différents types d'interaction attractives (origine quantique)

4) Liaison covalente comme dans le diamant :



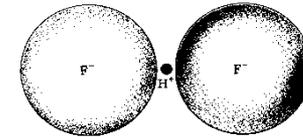
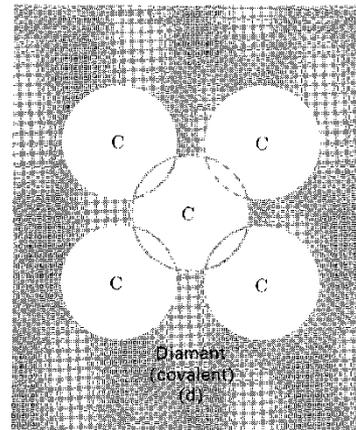
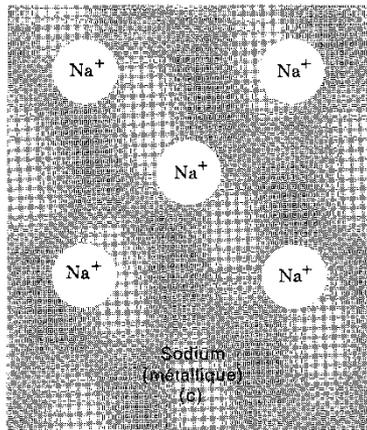
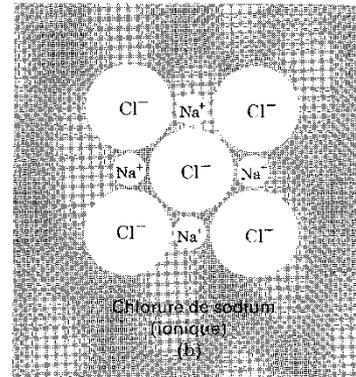
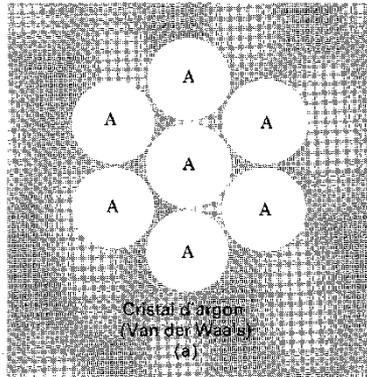
$$E_p \sim 7 \text{ eV}$$

5) Liaison Métallique comme dans le cuivre :



$$E_p \sim 1 \text{ eV}$$

Différents types d'interaction attractives i.e. de liaisons (Résumé)



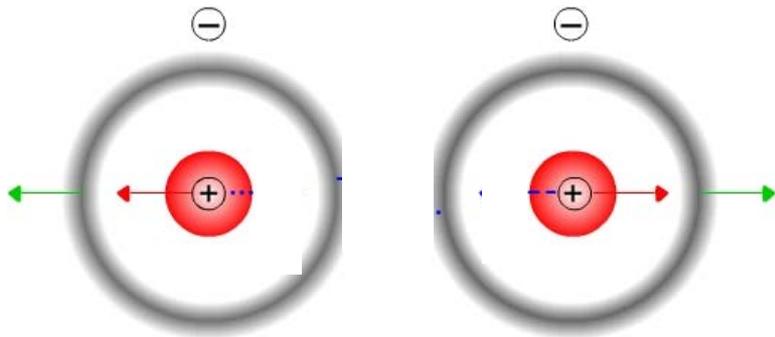
Intéraction répulsive

Origine : ?

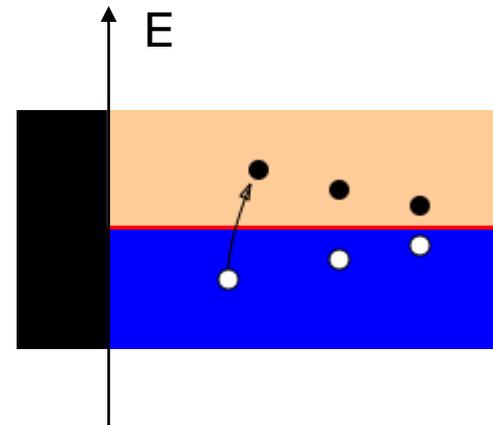
Origine : Le principe de Pauli



Formalisme : 2 électrons ne peuvent être dans le même état quantique



- Répulsion entre les noyaux
- Répulsion entre les nuages électroniques
- Attraction entre le noyau d'un atome et le nuage électronique de l'autre atome



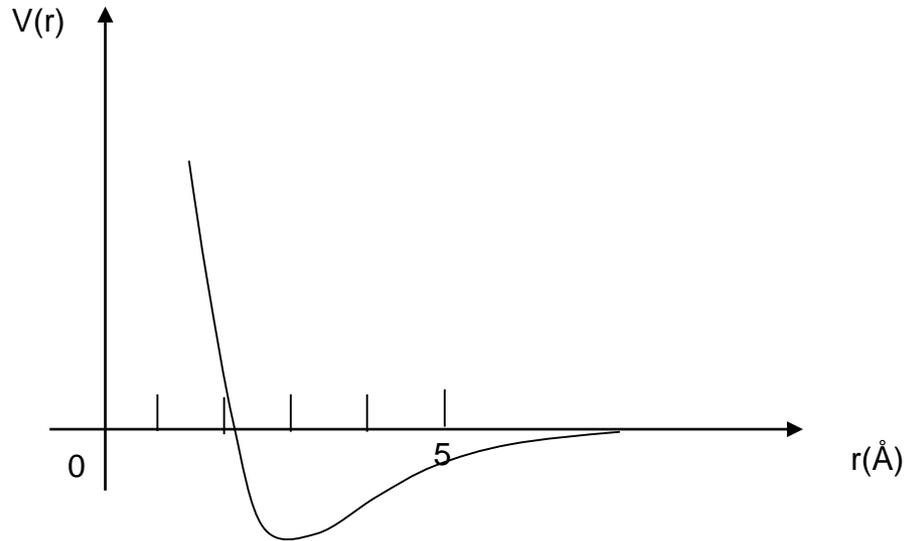
Intéraction répulsive

Modélisation : $V(r) = \frac{B}{r^{12}}$ Pour des particules neutres

$V(r) = Ae^{-r/\rho}$ Pour des particules chargées

Cohésion dans le cristal : attraction+répulsion

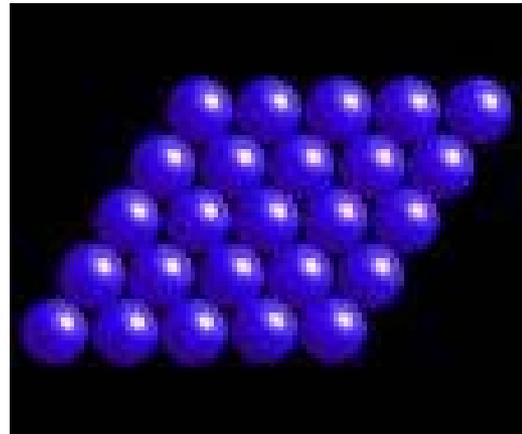
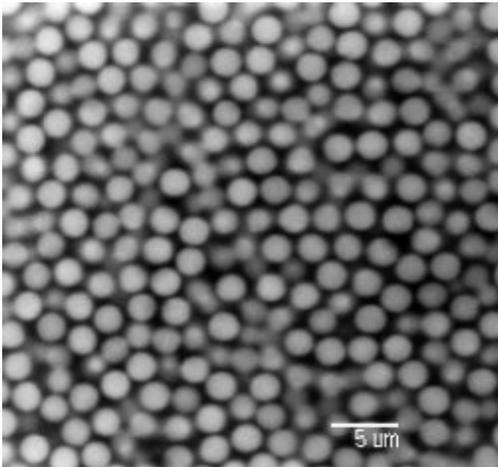
Cas des gaz rares :
$$V = C \left\{ \left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right\}$$



Représentation du potentiel de Lennard-Jones.

Cohésion dans le cristal

Empilements compacts à 2D :

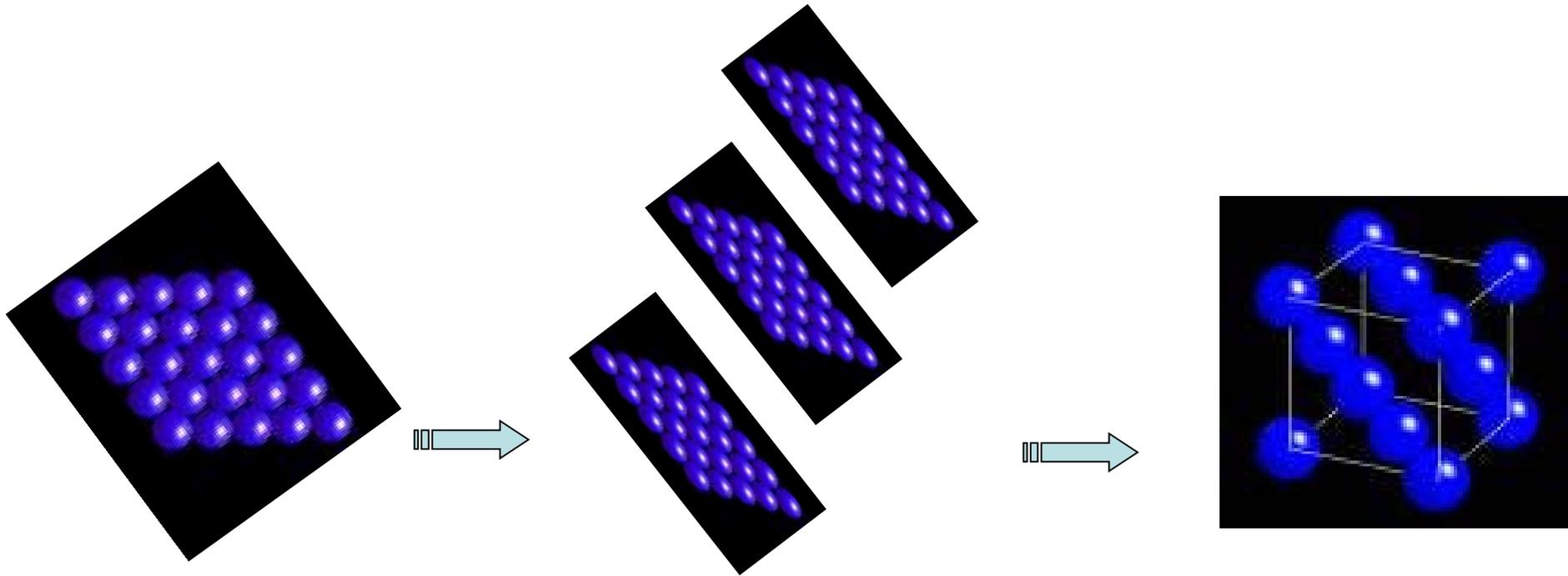


A 2D, la solution est un réseau hexagonal

Mais à 3D ???

Cohésion dans le cristal

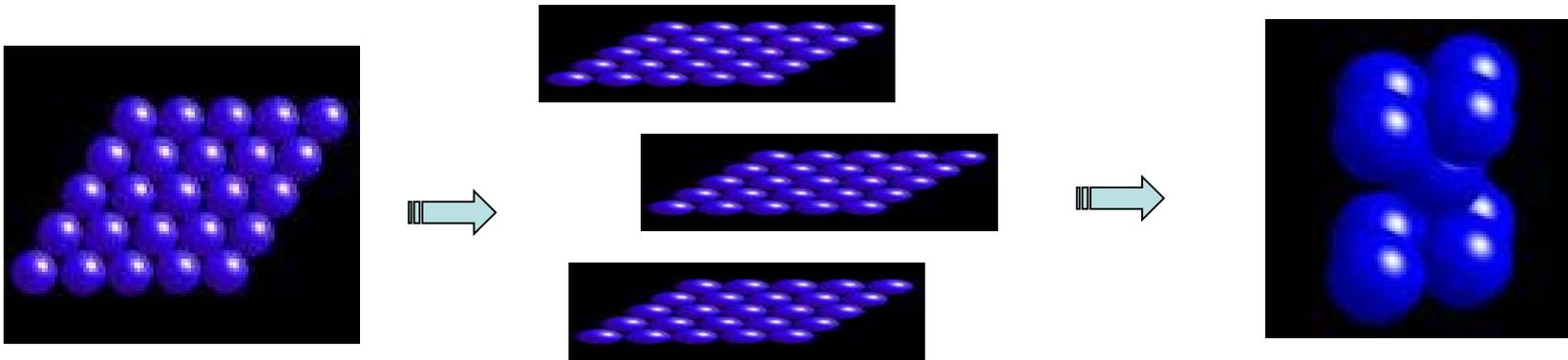
Empilements compacts à 3D :



Réseau cubique faces centrées !

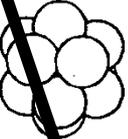
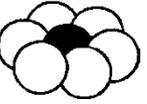
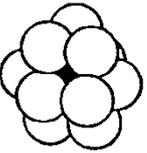
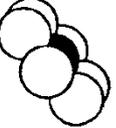
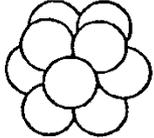
Cohésion dans le cristal

Empilements compacts à 3D :



Réseau hexagonal compact !

Empilements compacts (Résumé)

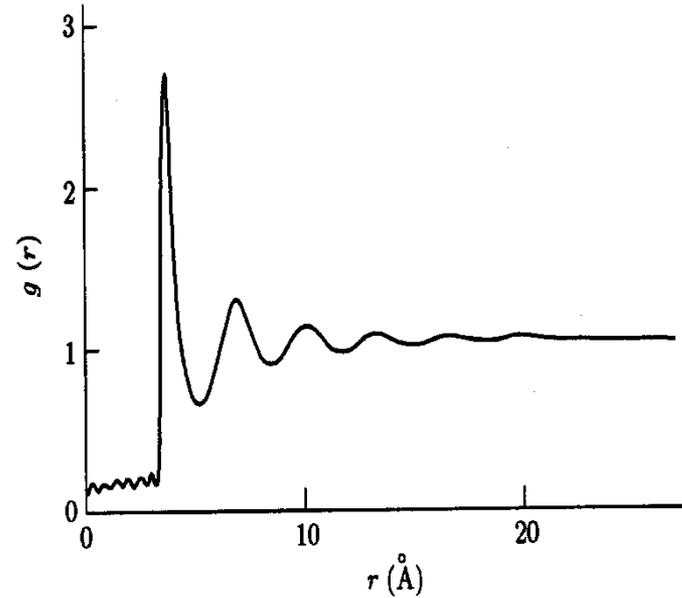
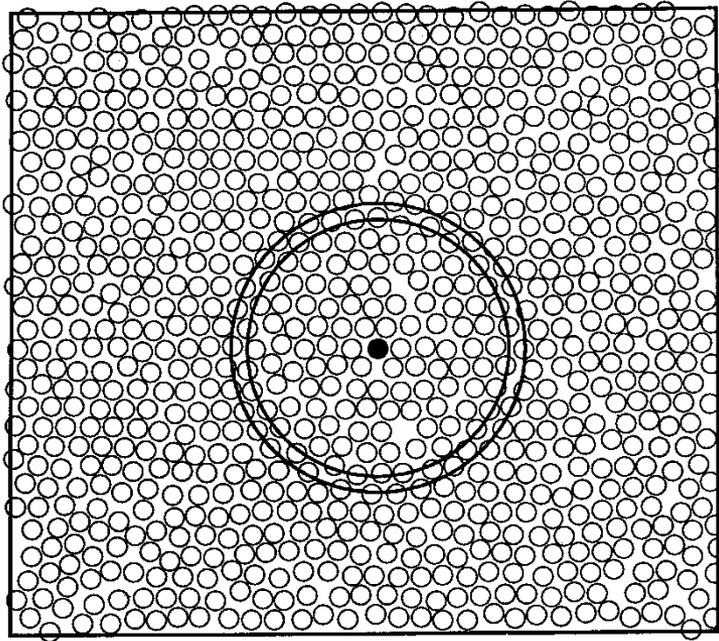
Ordre Icosaédrique	Hexagonal compact	Cubique faces centrées
<p>1</p>  <p>5</p>  <p>5</p>  <p>1</p>   <p>Icosaèdre</p>	<p>3</p>  <p>B</p> <p>6</p>  <p>A</p> <p>3</p>  <p>B</p> 	<p>C</p>  <p>A</p>  <p>B</p>   <p>Cuboctaèdre</p>

Cas des agrégats

Différents types d'ordre

Portée de l'ordre

1) Ordre à courte distance : Type liquide



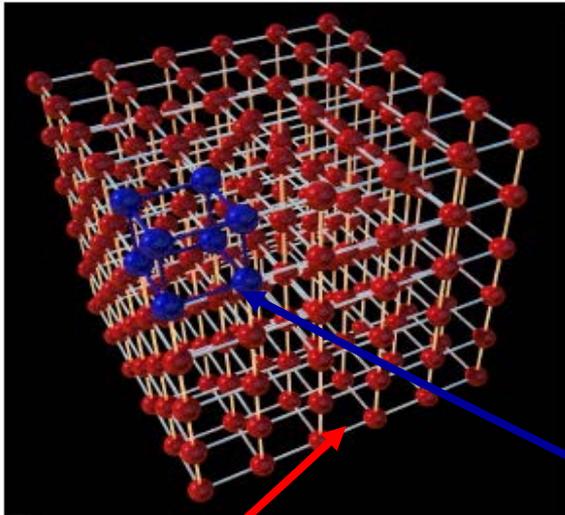
Différents types d'ordre

Portée de l'ordre

2) **Ordre à longue portée** : La position et l'orientation des atomes sont parfaitement déterminées. Cela conduit à une structure périodique ... Le cristal ...

Exemples de structures ordonnées à longue portée

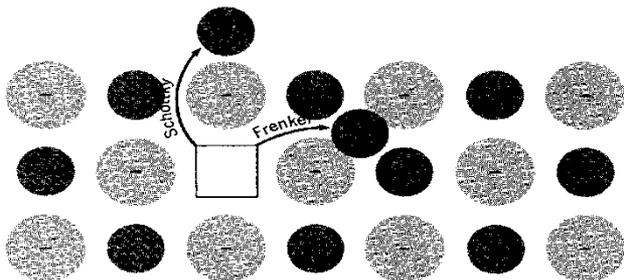
1) Le cristal parfait



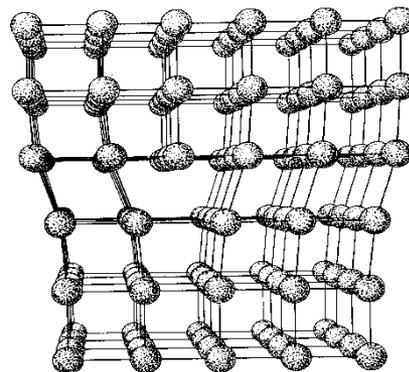
Le cristal est la répétition selon un **réseau** d'un **motif** (●)
Le motif peut être 1 atome ou plusieurs...

Exemples de structures ordonnées à longue portée

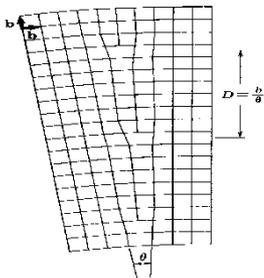
2) Le cristal réel : Présence de défauts



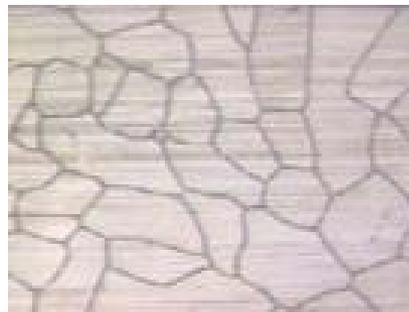
Défauts 0D : Les lacunes, interstitiels...



Défauts 1D : Les dislocations



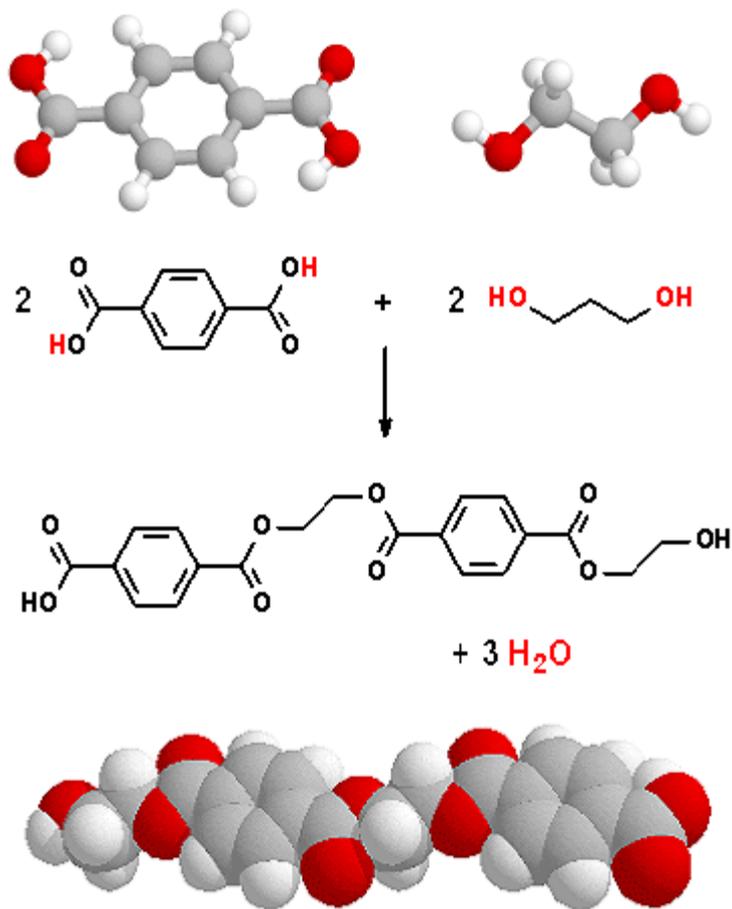
Défauts 2D : Les joints de grains ou la surface...



Polycristaux. A gauche, vue de joints de grains

Matériaux dans un état d'ordre intermédiaire

1) Les polymères



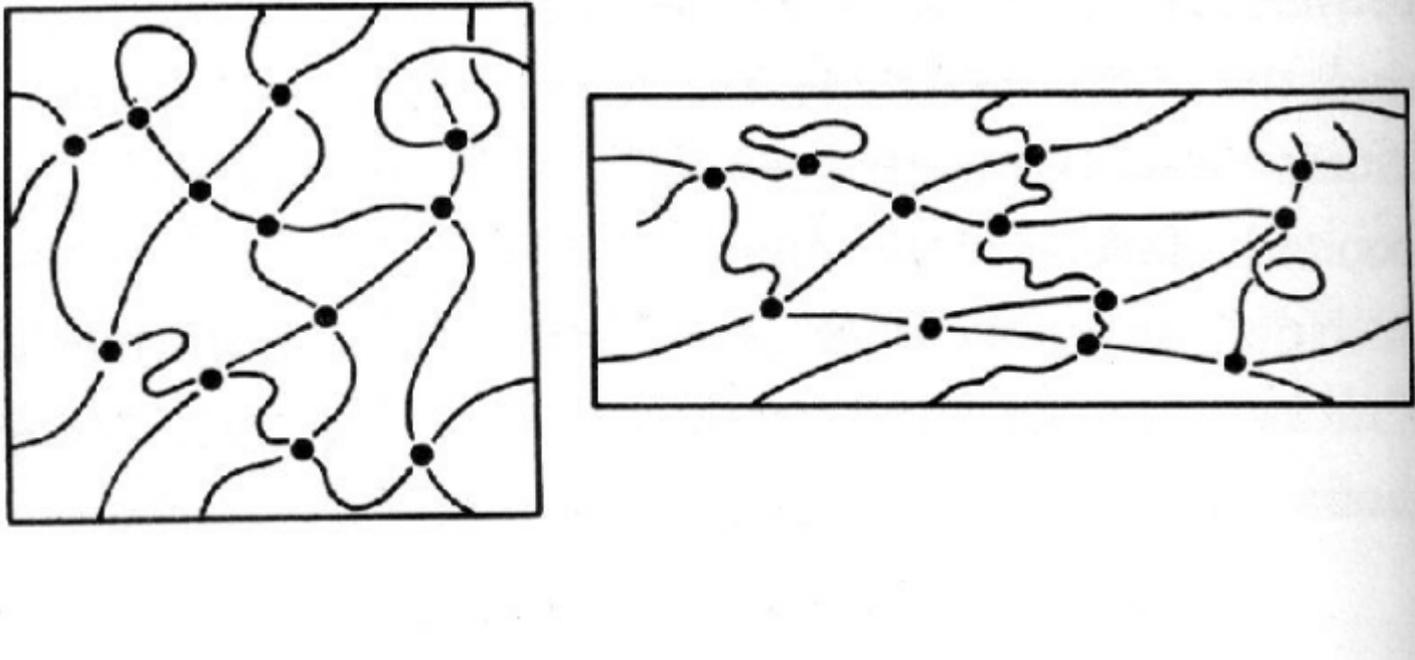
Grandes chaînes de monomères.



De la « synthèse » à l'utilisation

Matériaux dans un état d'ordre intermédiaire

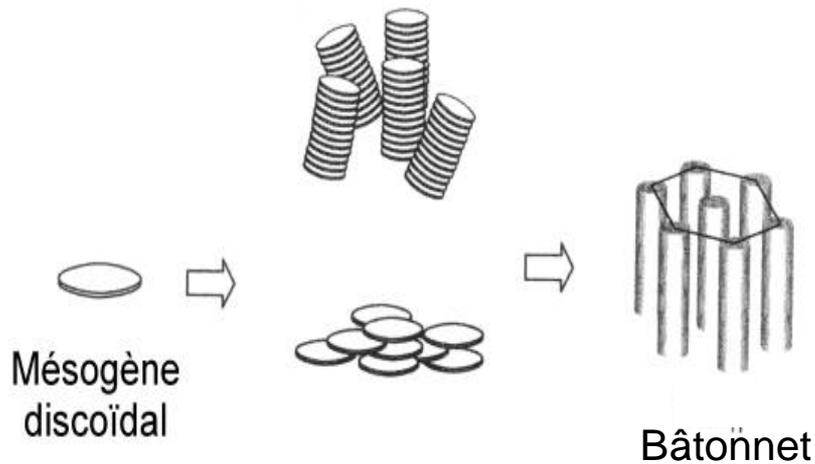
1) Les polymères : cristallisation partielle



L'enchevêtrement des chaînes limite la cristallisation.
Généralement seulement 30% de la masse est cristallisée.

Matériaux dans un état d'ordre intermédiaire

1) Les cristaux liquides



CL constitués de molécules anisotropes



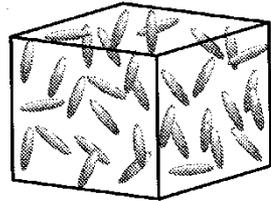
Des propriétés optiques ...



... à l'utilisation commerciale

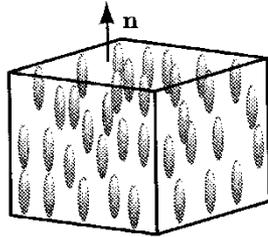
Matériaux dans un état d'ordre intermédiaire

1) Les cristaux liquides: plusieurs phases ordonnées



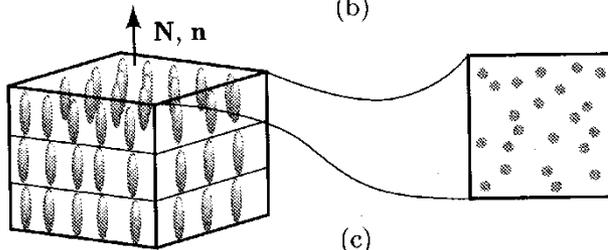
(a)

Liquide



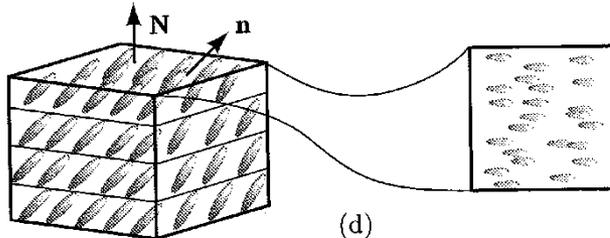
(b)

Nématique



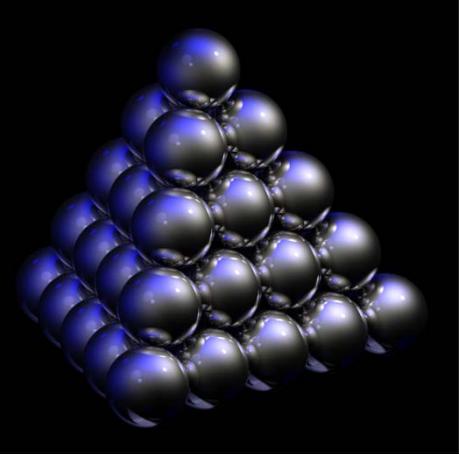
(c)

Smectique A



(d)

Smectique C



II COHESION DANS LE CRISTAL

=

**Problème géométrique d'empilement compact
de sphères dures**

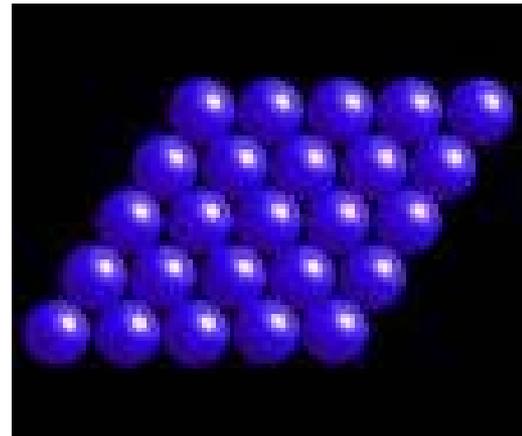
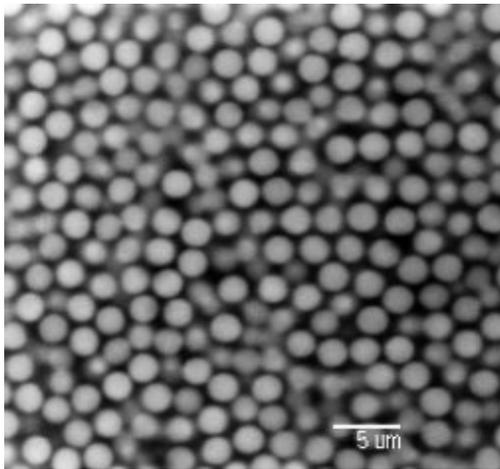


EMPILEMENTS COMPACTS

**Compacité : Volume occupé par les
atomes / volume de la maille**

**Coordinance : Nombre de premiers
voisins d'un atome**

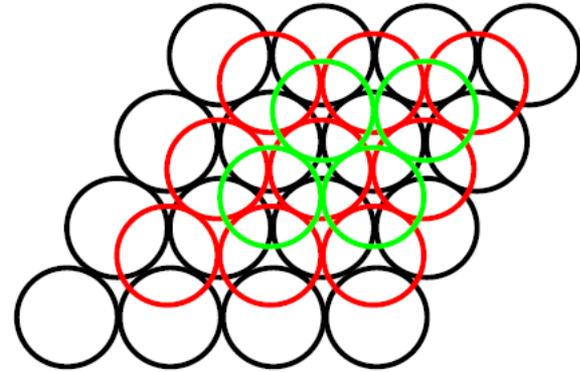
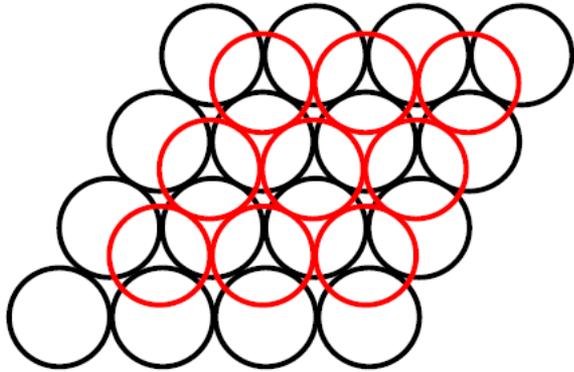
Empilements compacts à 2D :



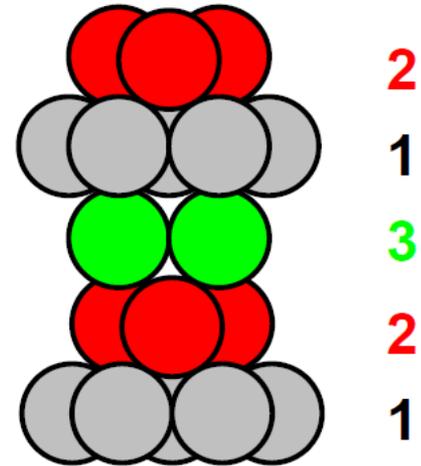
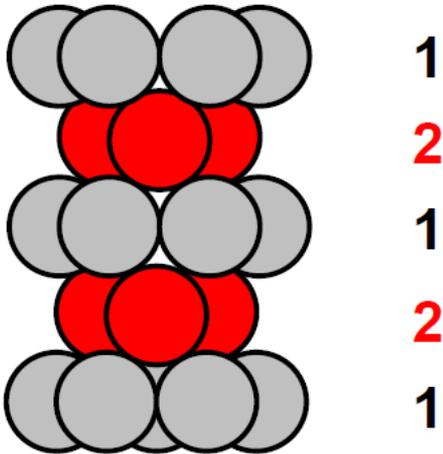
A 2D, la solution est un réseau hexagonal

Mais à 3D ???

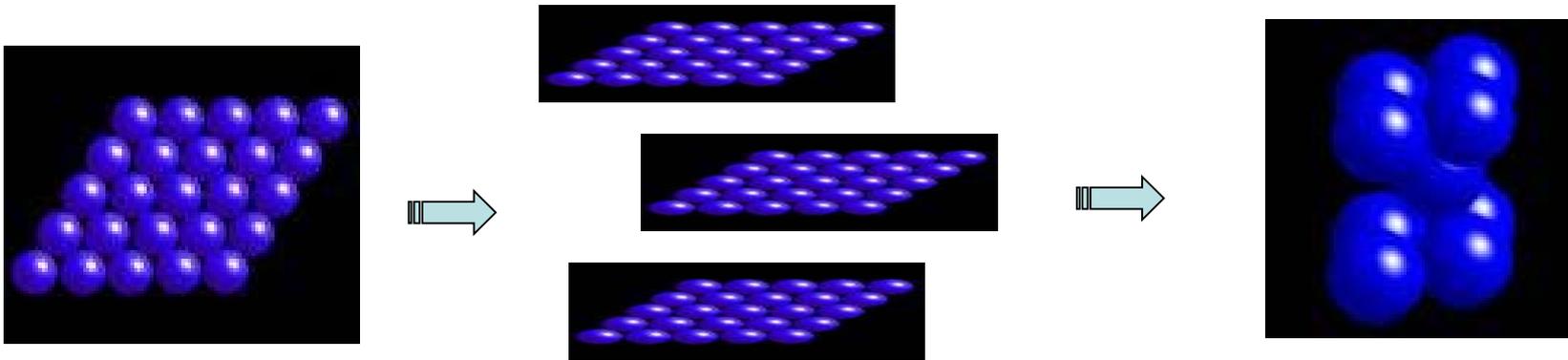
Empilements compacts à 3D :



$$c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R$$

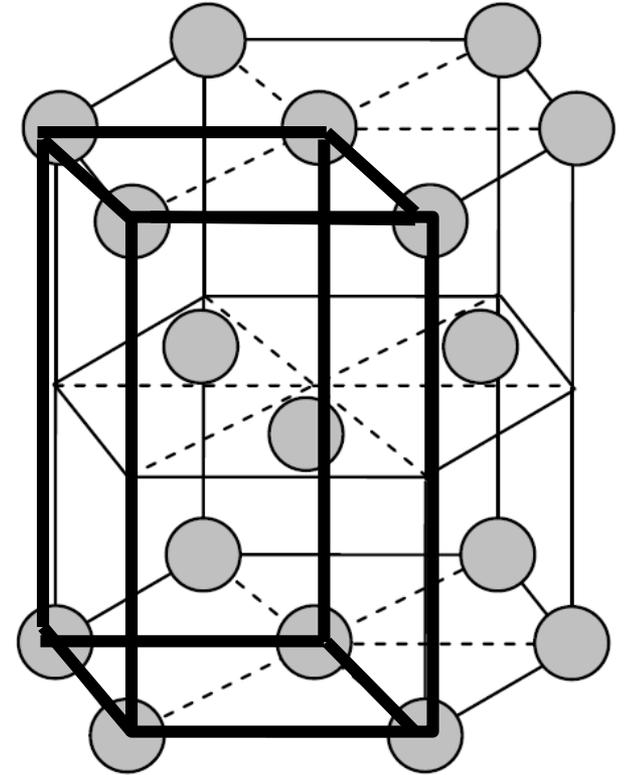
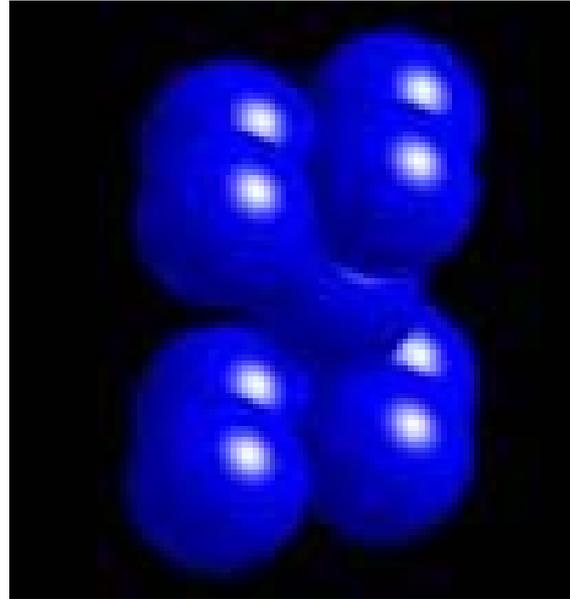
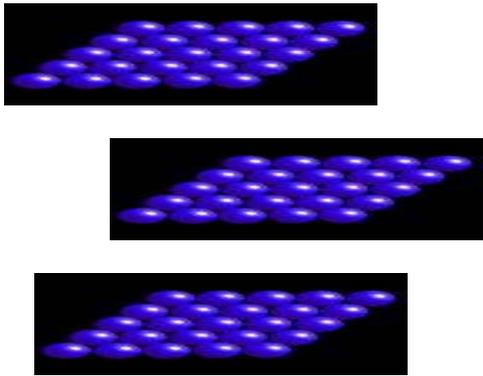


Empilements compacts à 3D :



Réseau hexagonal compact !

Réseau hexagonal compact

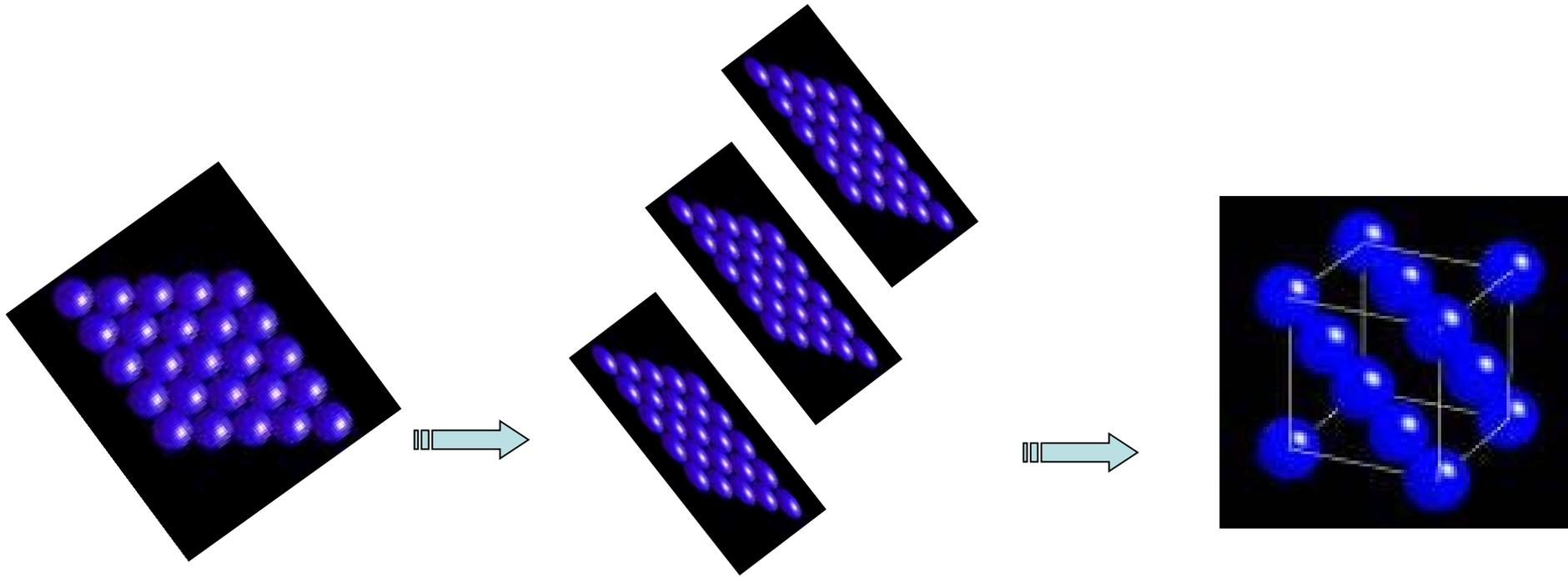


Compacité :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}} = 0,74$$

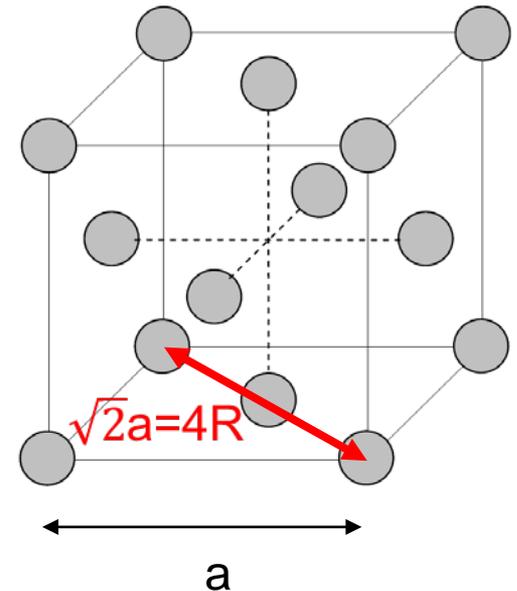
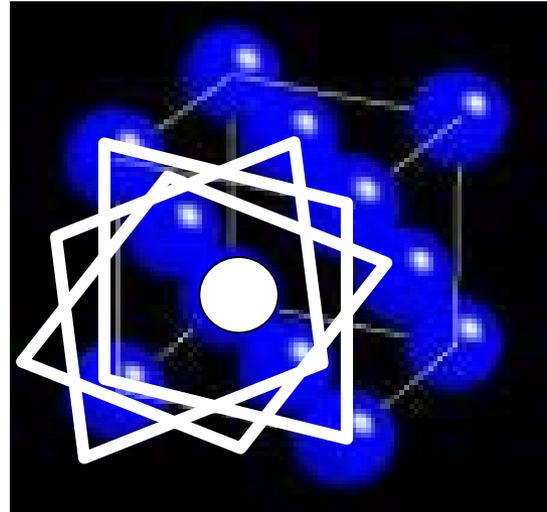
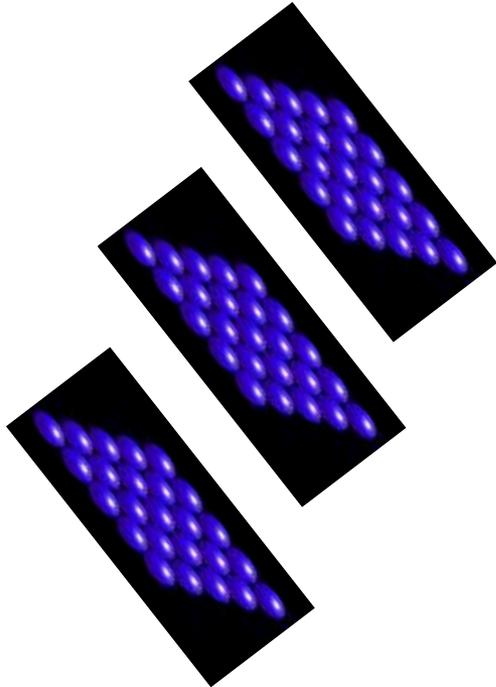
Coordinnance : 12 (6 atomes dans le plan + 3 au-dessus + 3 au-dessous)

Empilements compacts à 3D :



Réseau cubique faces centrées !

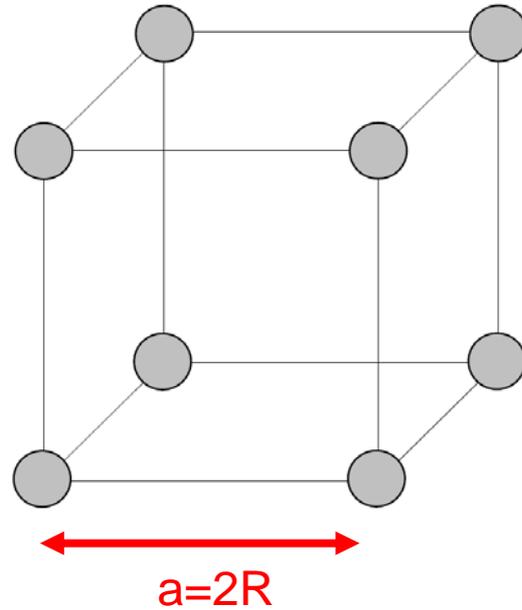
Réseau cubique faces centrées F



Compacité : $C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

Coordinance : 12

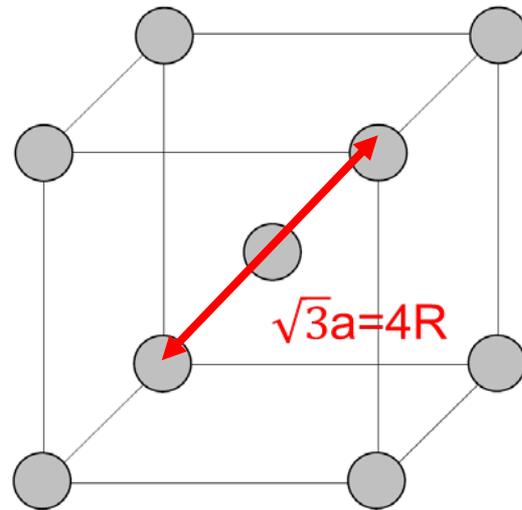
RESEAU CUBIQUE PRIMITIF P



Compacité : $C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3} = 0,52$

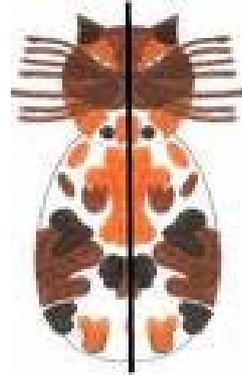
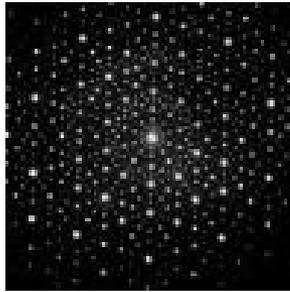
Coordinance : 6

RESEAU CUBIQUE CENTRE I



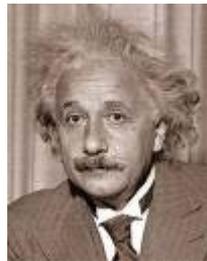
Compacité : $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(4R/\sqrt{3})^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} 0,67$

Coordinance : 8



II) La symétrie

$$E=mc^2$$



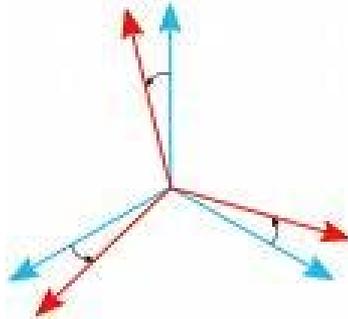
Les symétries dans les matériaux

- 1) Microscopique : Symétrie de l'arrangement cristallo**
- 2) Macroscopique : Symétrie des propriétés physiques**

Les symétries

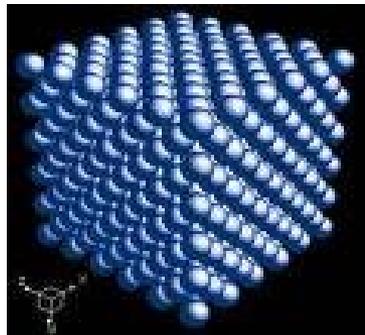
Macroscopique

- Opérations de symétrie **d'orientation** :
- symétrie qui relie des directions
 - symétrie des propriétés physiques
 - Lié au **groupe ponctuel**



Microscopique

- Opérations de symétrie **de position** :
- symétrie qui relie des points
 - symétrie de l'arrangement microscopique
 - Lié au **groupe d'espace**

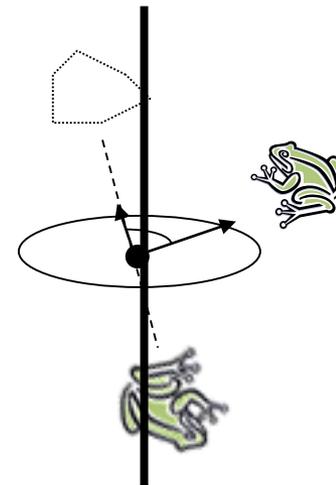
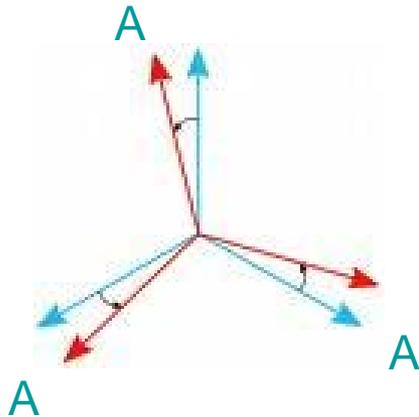


II-1) Symétrie d'orientation

II-1-1 Définition : Isométrie qui laisse invariante une figure finie.

A 2D : C'est uniquement des rotations et des inversions par rapport à 1 droite

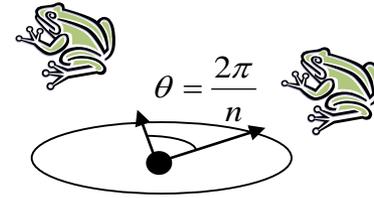
A 3D : C'est uniquement des rotations et des roto-inversions (démonstration)



II-1-2 Quelques exemples fondamentaux

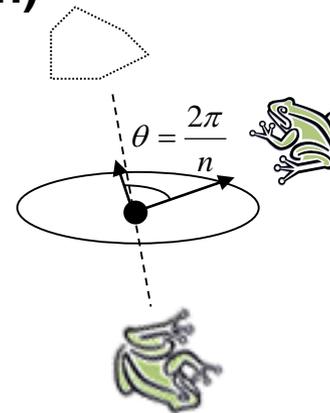
II-1-2-1 Les rotations discrètes d'angle $\theta=2\pi/n$ (notées n : ordre de la rotation)

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



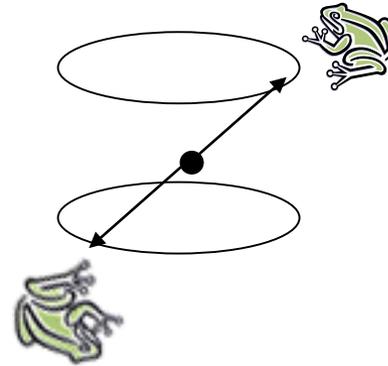
II-1-2-2 Les rotoinversions discrètes (notées \bar{n})

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



II-1-2-3 Cas de l'inversion (notées $\bar{1}$)

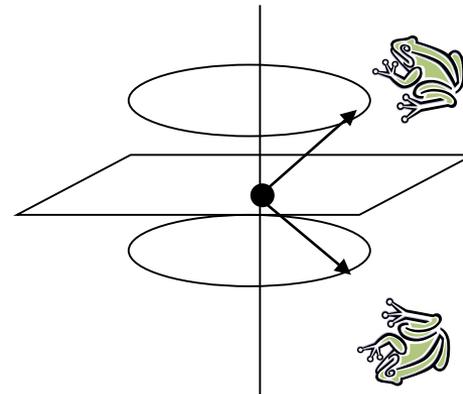
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



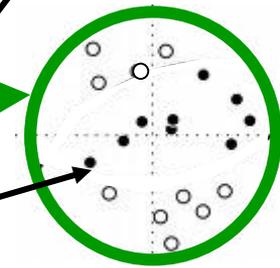
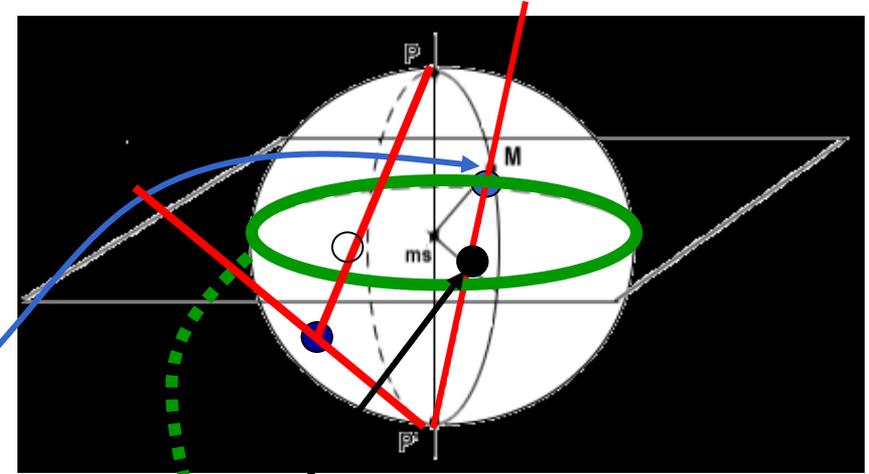
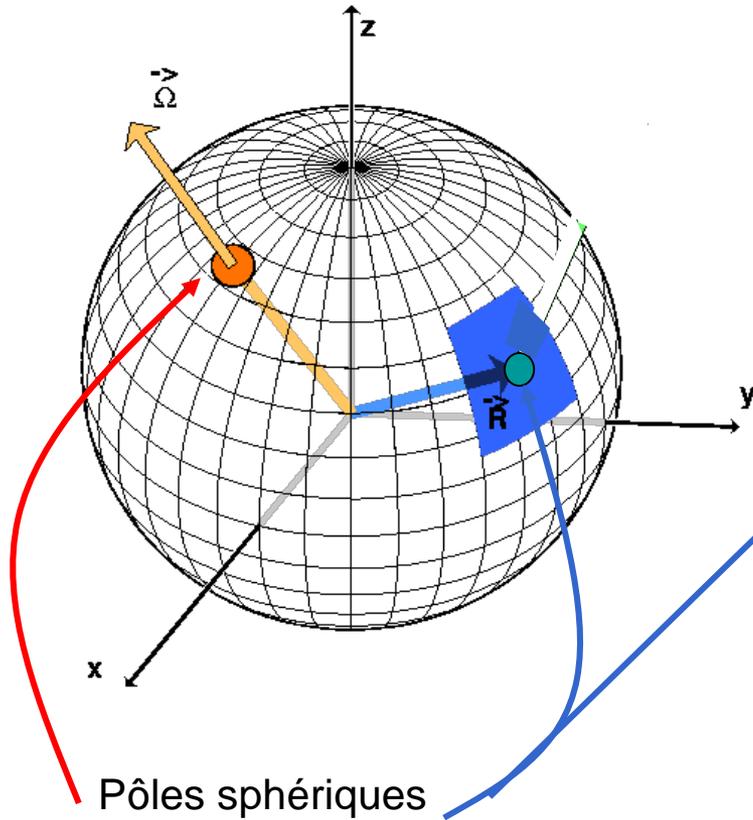
II-1-2-4 Cas de la réflexion miroir (notées m)

$$m = \bar{2}$$

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



II-1-3 Représentation géométrique : la projection stéréographique



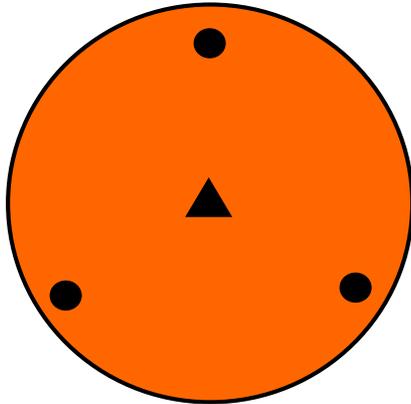
Construction des pôles sphériques :

- * \vec{R} et $\vec{\Omega}$ sont les directions liées par symétrie
- * Pôles sphériques : cercles intersection

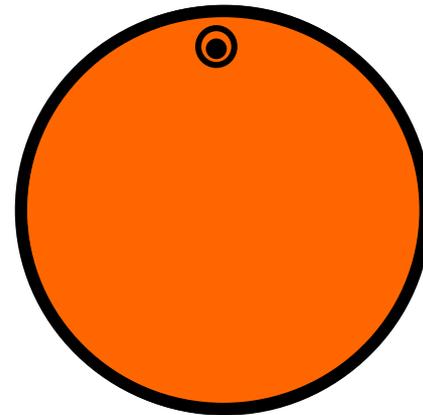
Projection stéréographique :

- Pôles Stéréo issus de pôles sphériques sur l'hémisphère nord
- Issus de pôles sphériques de l'hémisphère sud

II-1-3 Représentation géométrique : Exemple de projections stéréo

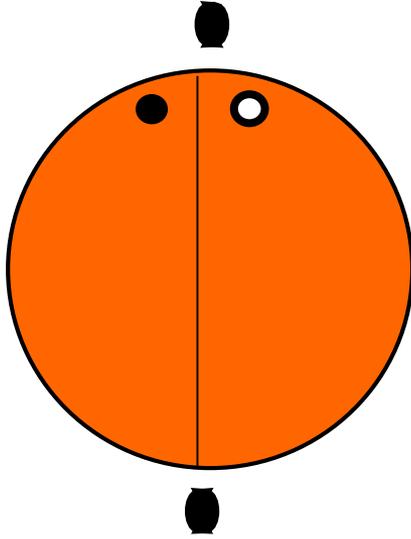


**Rotation d'ordre 3 avec axe
perpendiculaire au tableau**

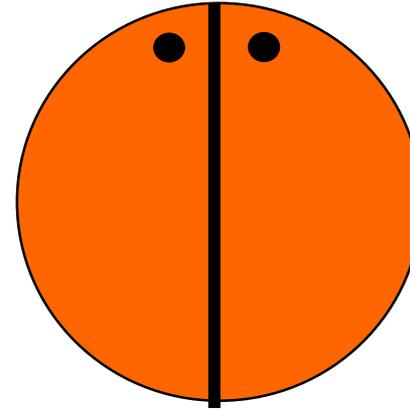


**Réflexion miroir dans le plan
du tableau**

II-1-3 Représentation géométrique : Exemple de projections stéréo



Rotation d'ordre 2 avec axe dans le cercle équateur (indiqué par une droite)



Réflexion miroir perpendiculaire au plan du tableau (indiqué par une droite en gras)

II-1-4 GROUPE PONCTUEL

III-1-4-1 Définition : L'ensemble des opérations de symétrie d'orientation laissant invariante une figure finie forme un groupe mathématique : le groupe ponctuel.

III-1-4-2 Nomenclature :

Symboles utilisés pour les opérations de symétrie :

n : rotation d'ordre n (repérée par son axe)

\bar{n} : rotoinversion d'ordre n (repérée par son axe)

m : réflexion miroir (repéré par sa normale)

Groupe ponctuel = 3 symboles

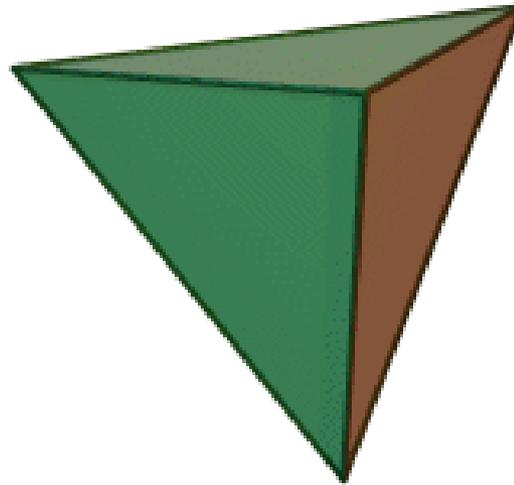
1er symbole : Nom de l'opération de symétrie de degré de symétrie le + élevé
Définit l'axe primaire

2ème symbole : Nom de l'opération de symétrie de d° de symétrie juste inférieur
Définit la direction de l'axe secondaire

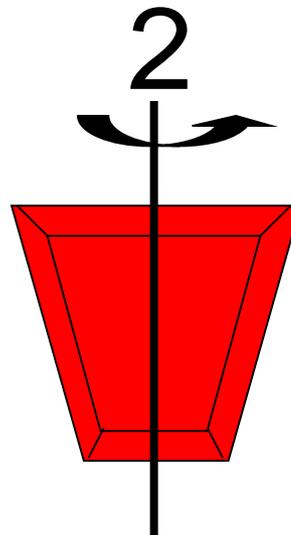
3ème symbole : Nom de l'opération de symétrie de d° de symétrie encore inférieur
Définit la direction de l'axe tertiaire

GRUPE PONCTUEL : EXEMPLE

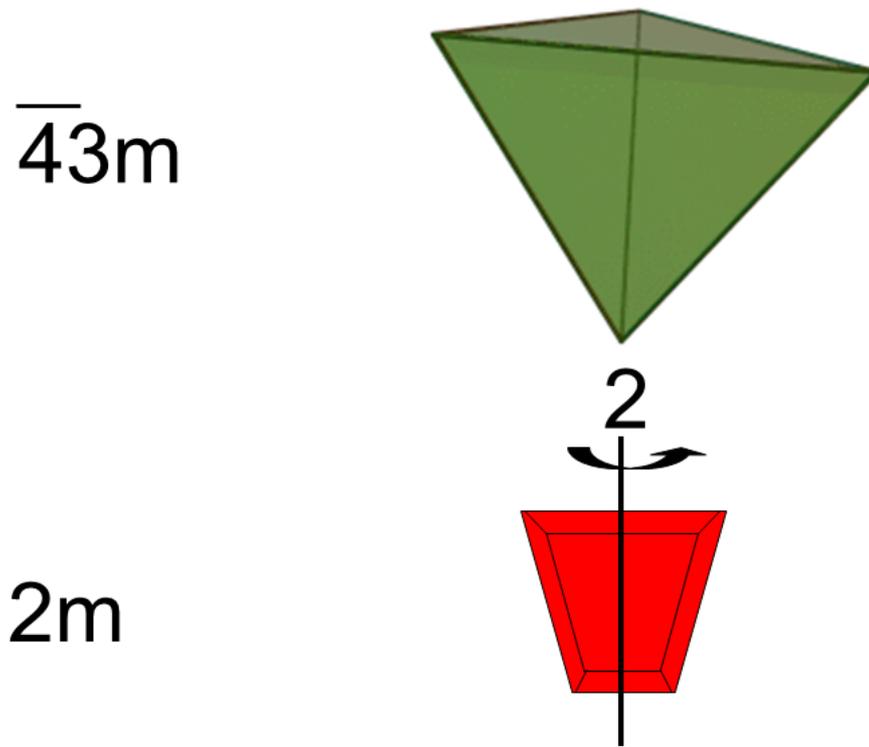
$\overline{43m}$



2m

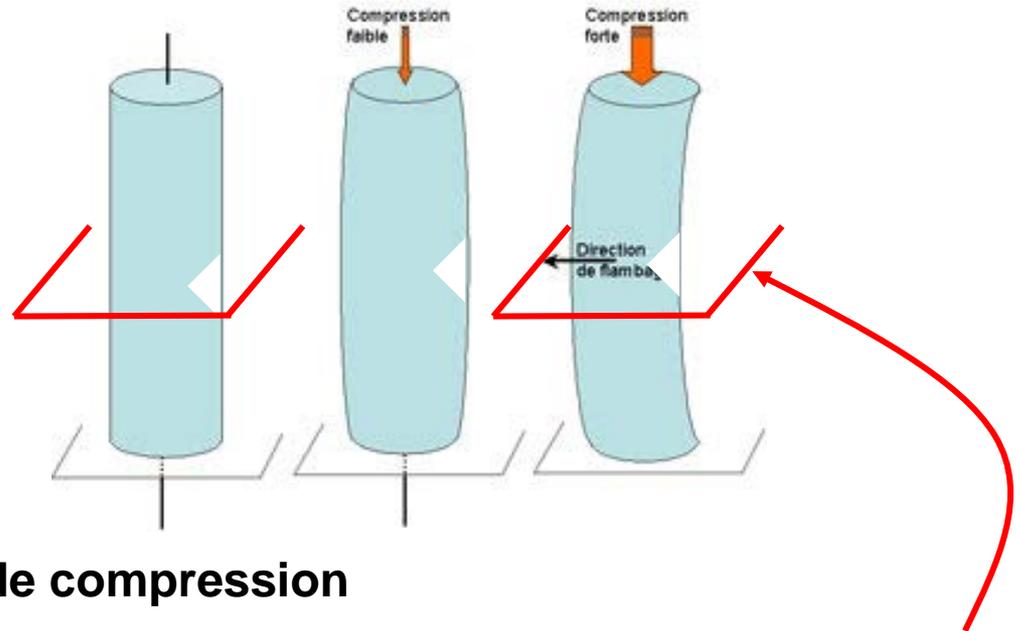


GRUPE PONCTUEL : EXEMPLE



II-1-5 Importance de la symétrie en science

II-1-5-1 Le principe de Curie : « *L'effet est plus symétrique que la cause* »



Cause : Le cylindre + la contrainte de compression

Symétrie de la cause : symétrie du cylindre \wedge symétrie de la contrainte = le miroir

Effet : Le flambage

Symétrie du flambage : Contient le plan miroir

 Flambage selon le plan miroir : effet aussi symétrique que la cause

II-1-5 Importance de la symétrie en science

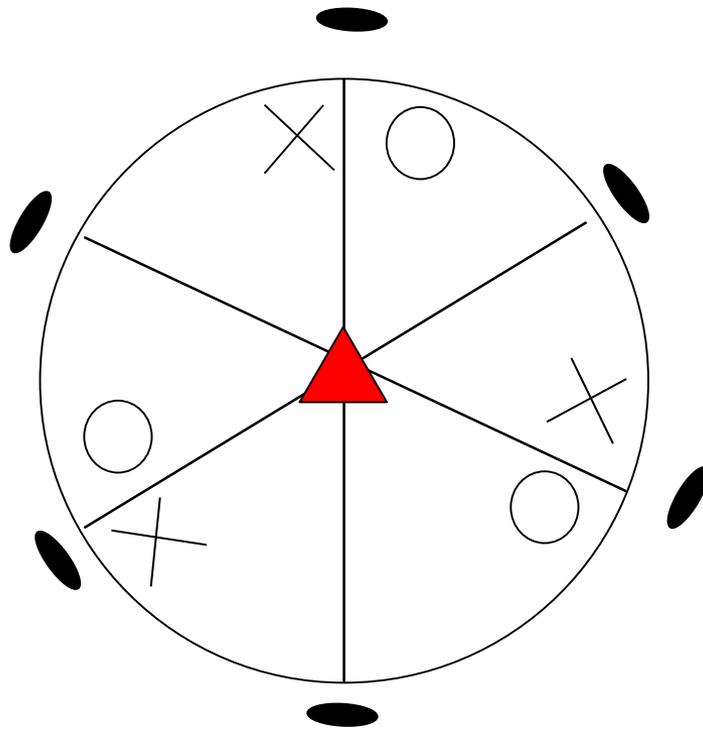
II-1-5-2 Importance de la chiralité :

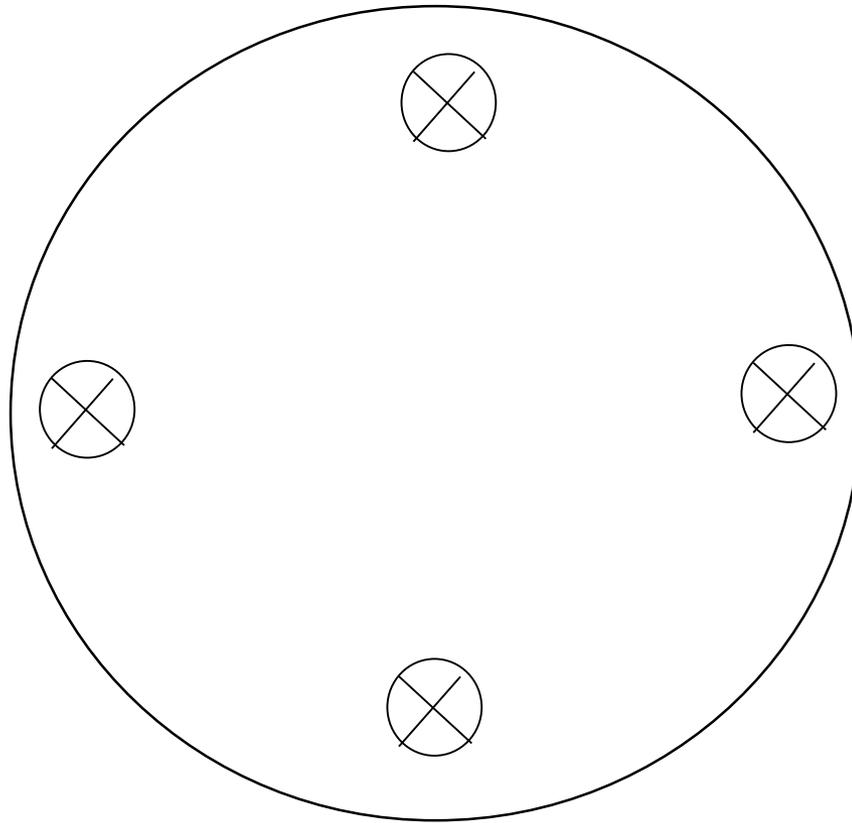
- Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir : la main
- Deux objets images l'un de l'autre dans un miroir forment une paire d'énantiomorphes

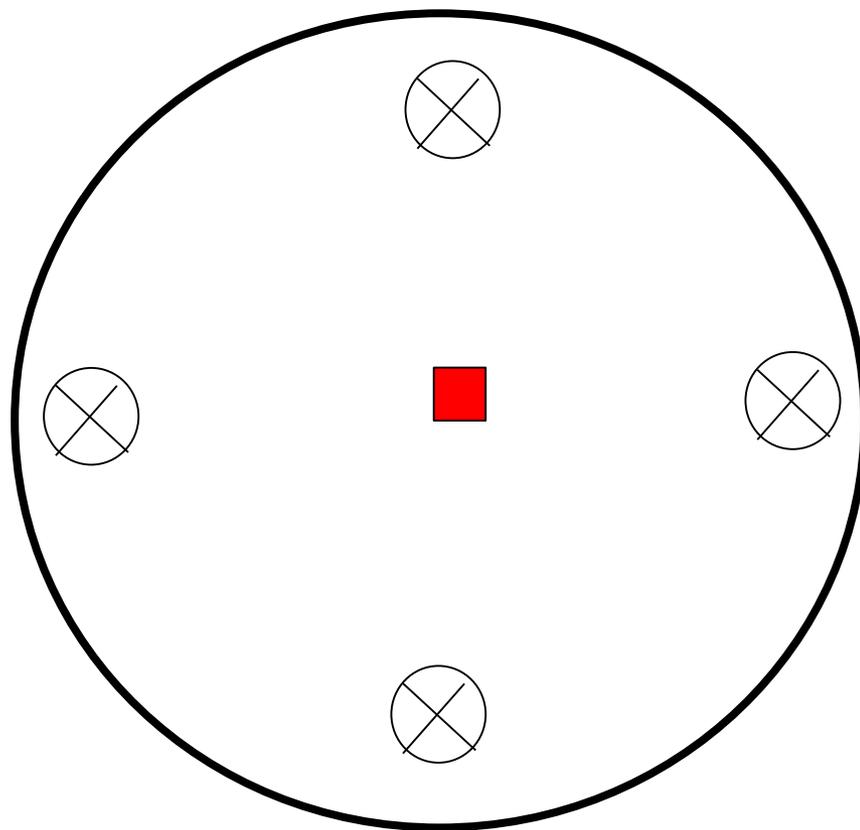


- Bien que les lois de la nature présentent une symétrie gauche/droite, ce n'est pas le cas de toutes les créatures. Pourquoi?

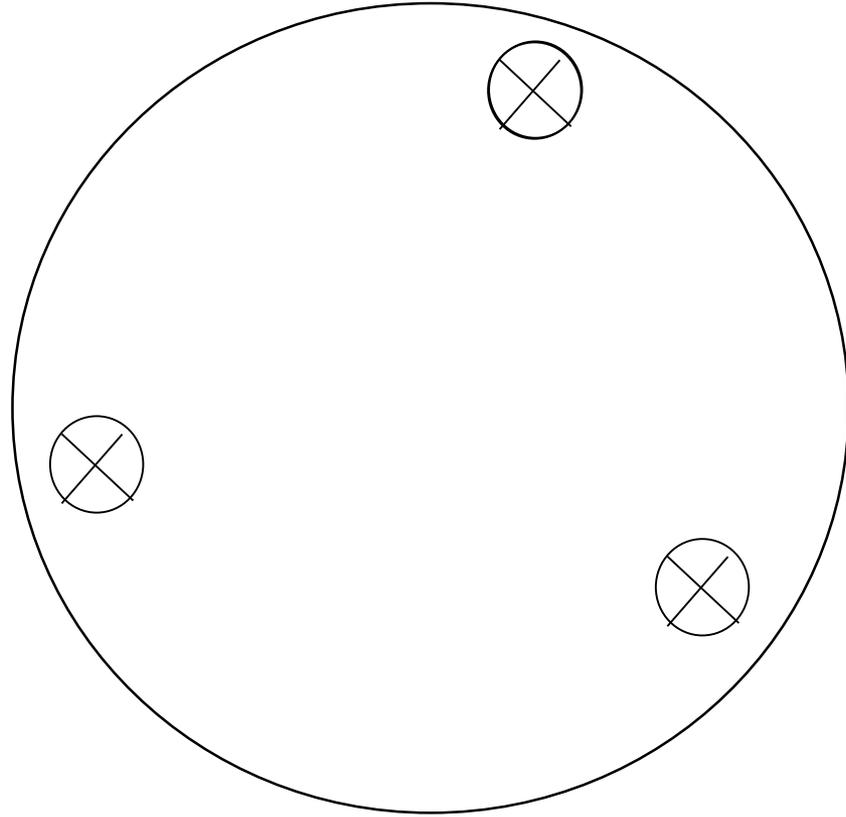


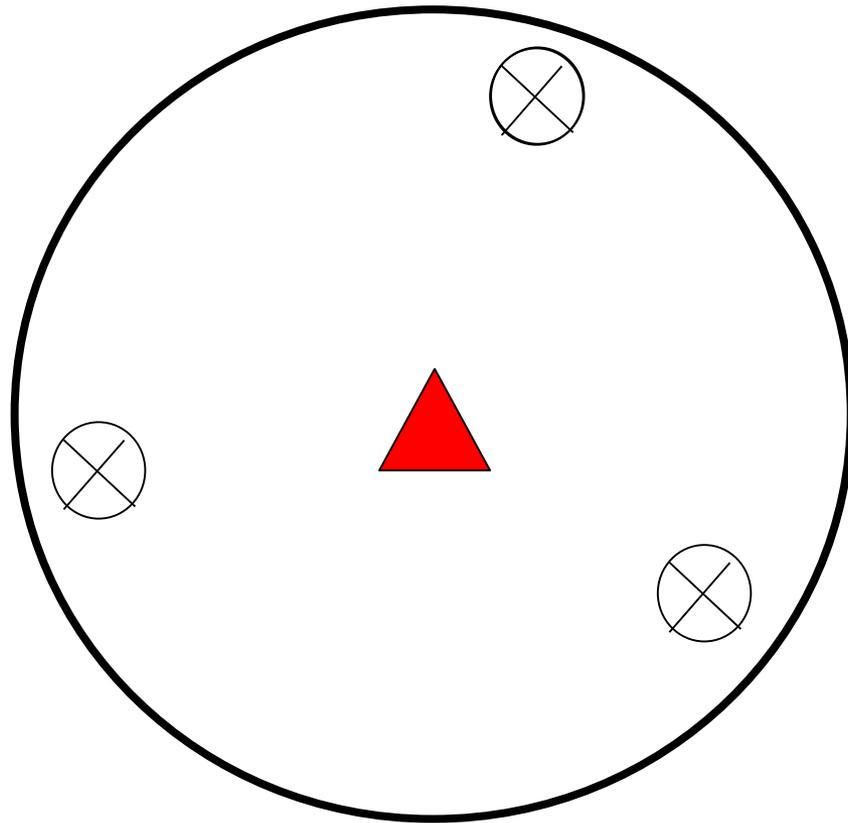






4/m





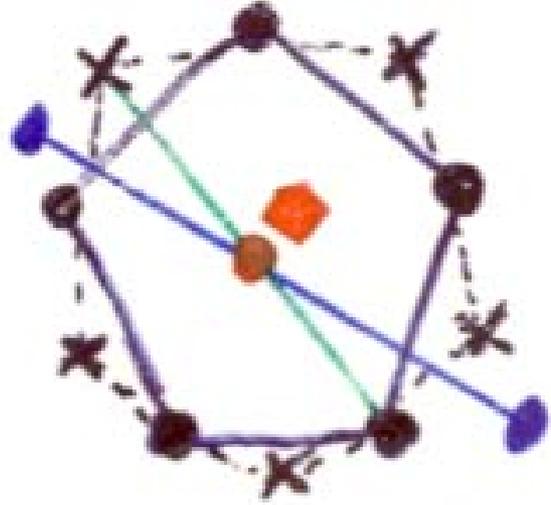
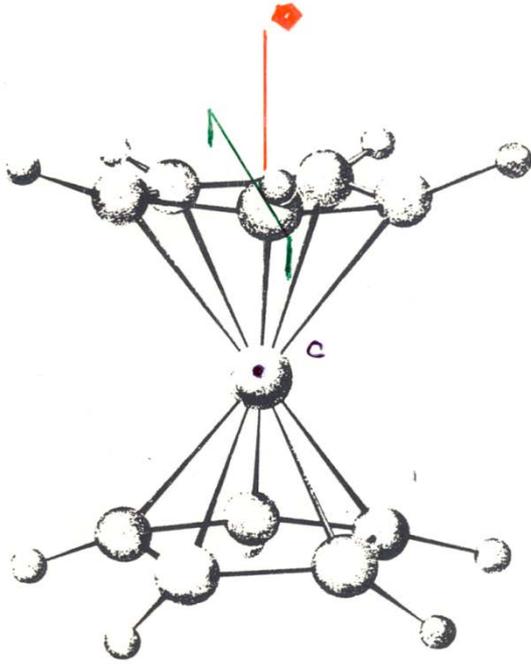
$$3/m = \overline{6}$$

1 \bar{A}_5

5 H

5 A_2

1 C

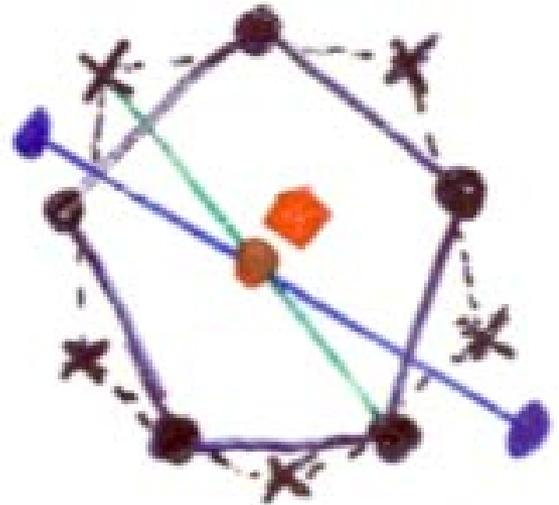
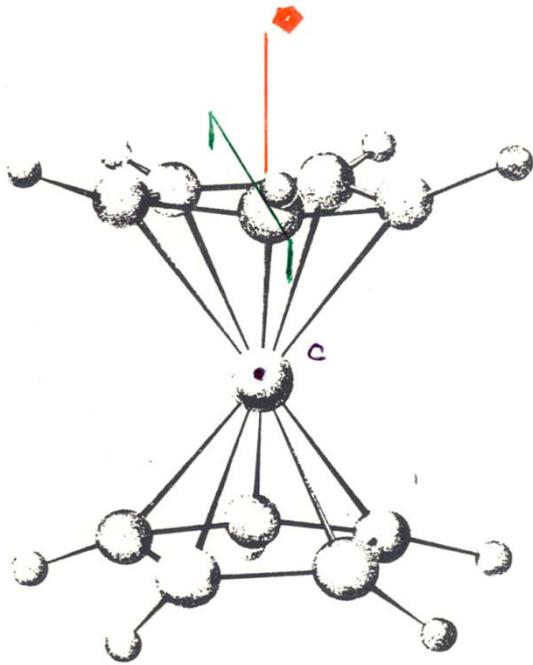


$1 \bar{A}_5$

$5 H$

$5 A_2$

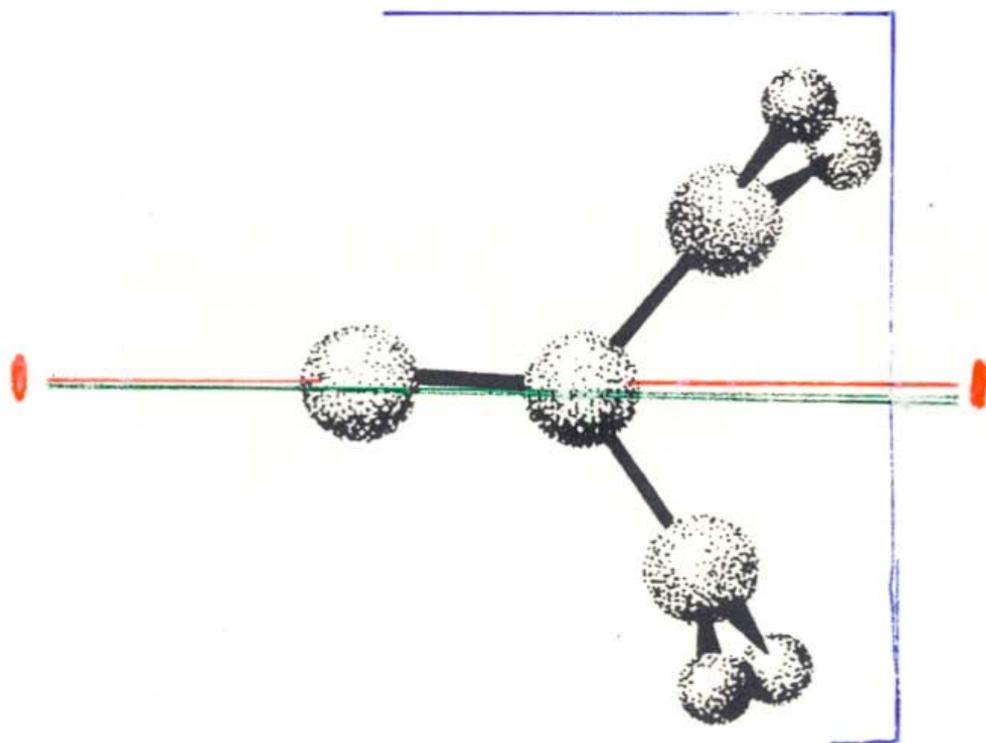
$1 C$



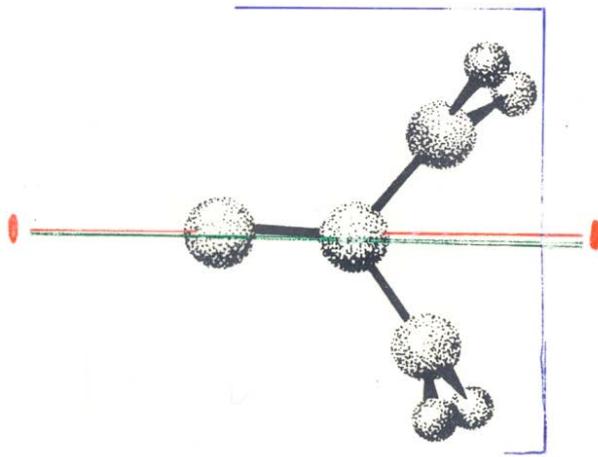
$$\bar{5} \frac{2}{m} \rightarrow \bar{5} m$$



1 A₂
1 H
1 H



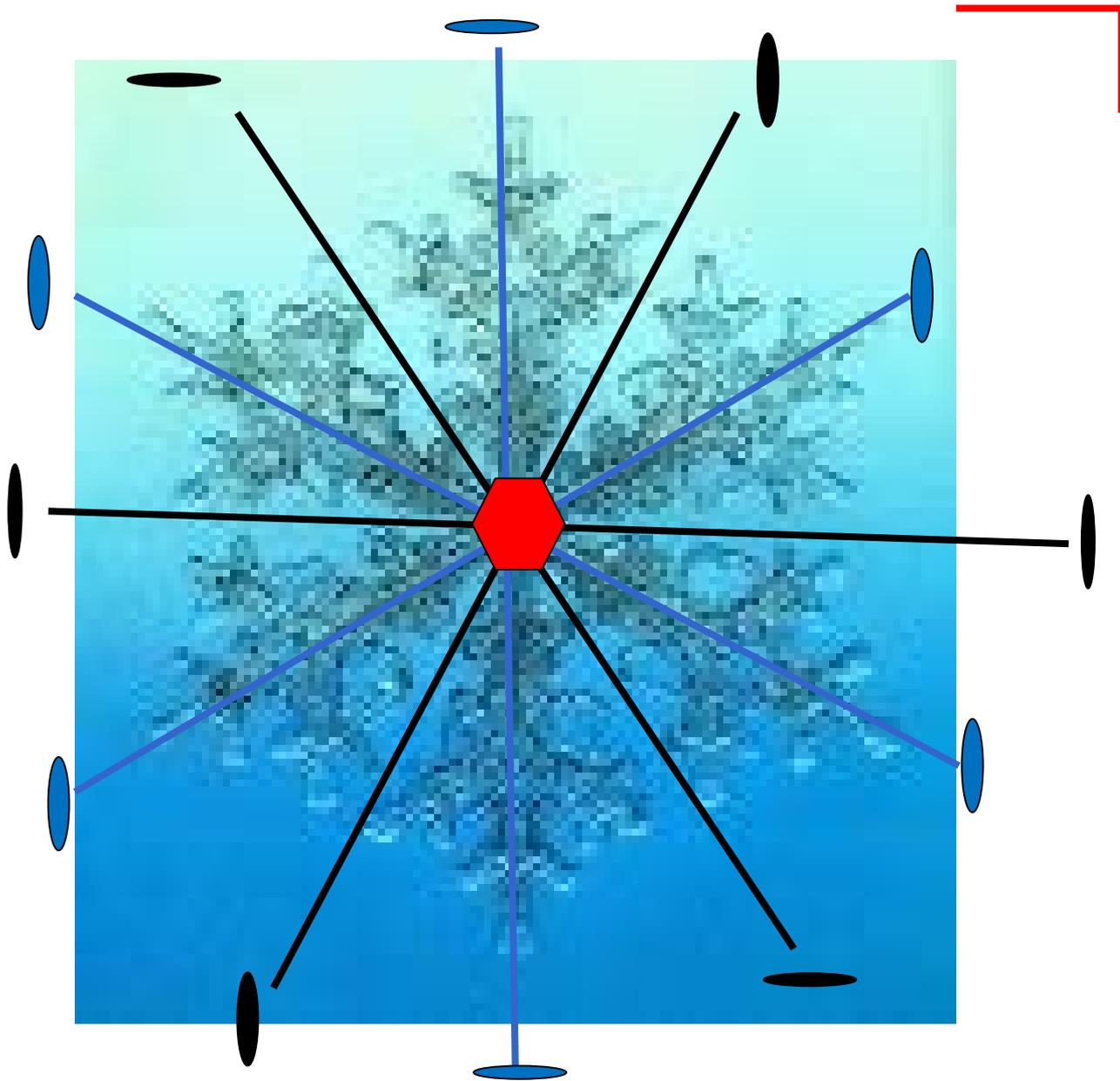
1 A₂
2 H
4 H



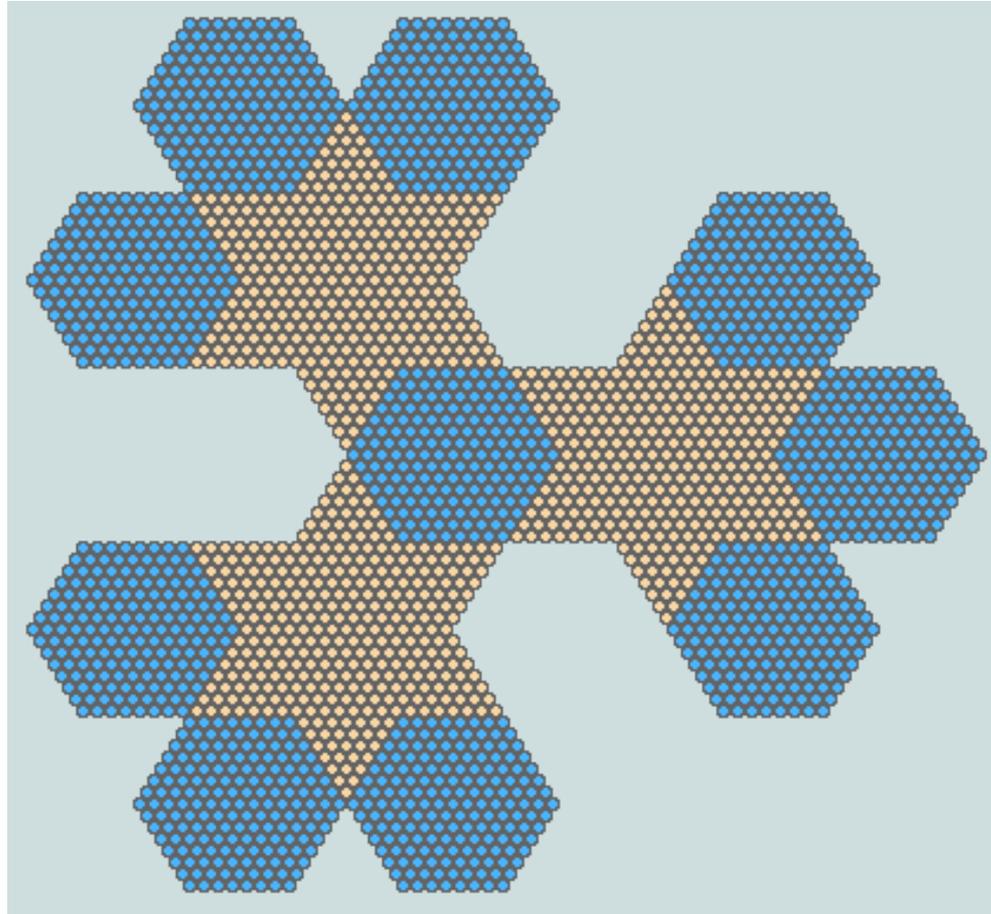
2 m
- orthorhombique
- d° 4

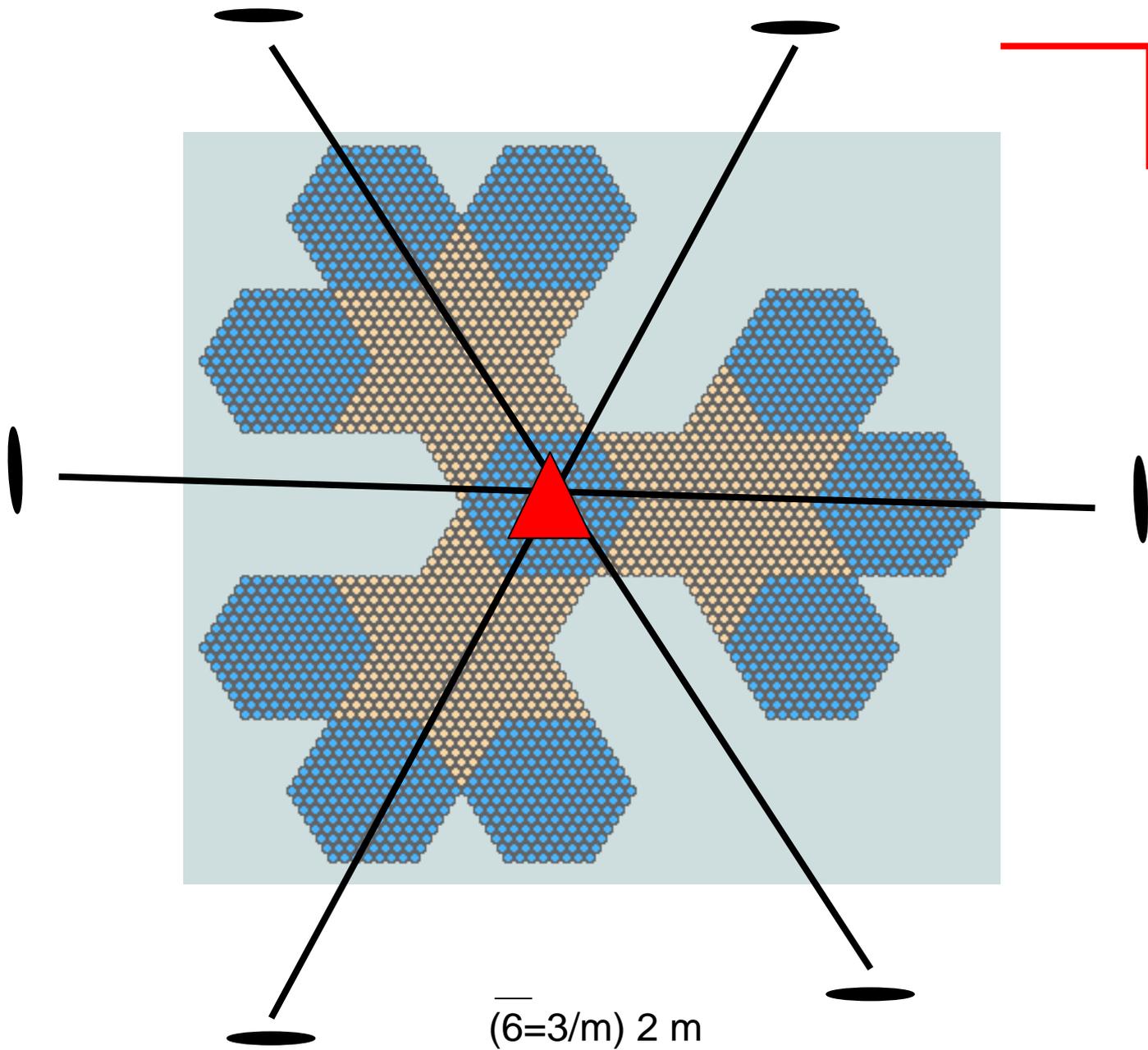


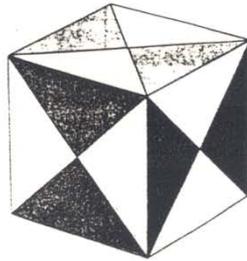
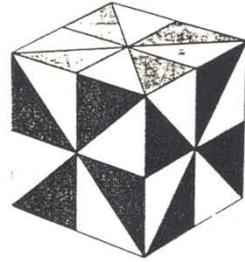
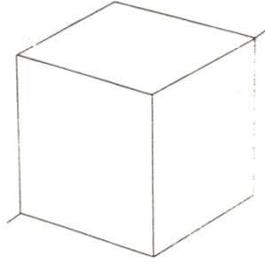




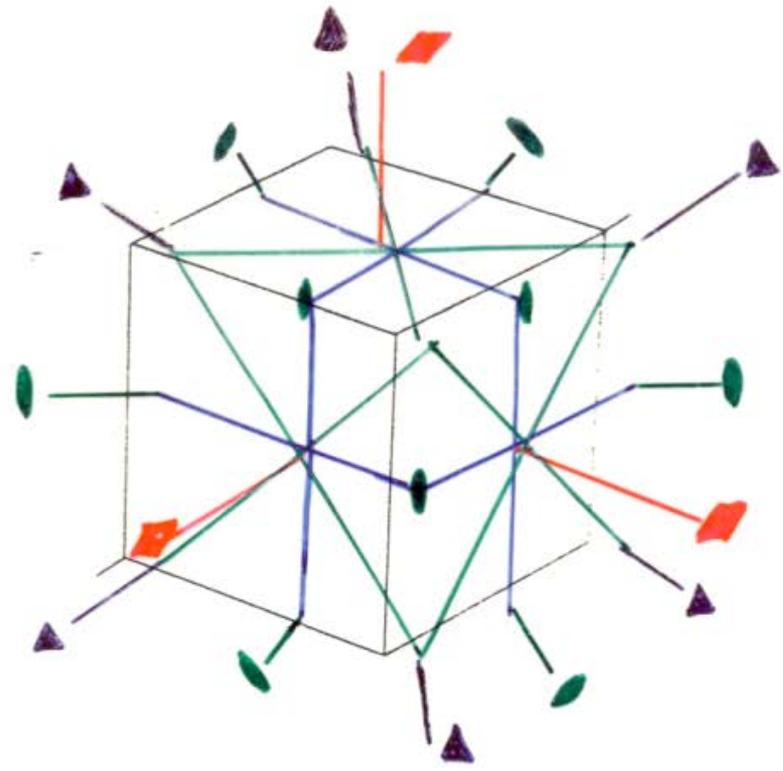
6/m 2/m 2/m





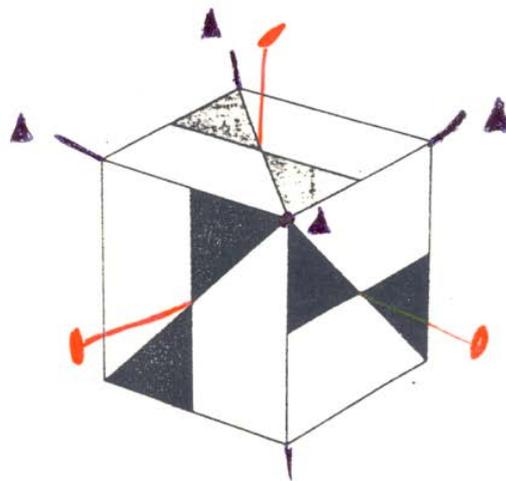


3 A_4 ($3\bar{A}_4$)
 4 A_3 ($4\bar{A}_3$)
 3 Π
 6 H
 6 A_2
 1 C



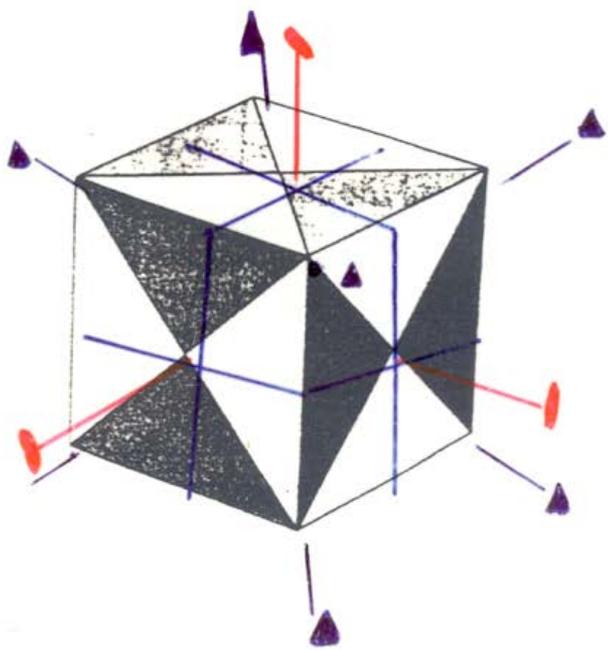
m3m

3 A₂
4 A₃



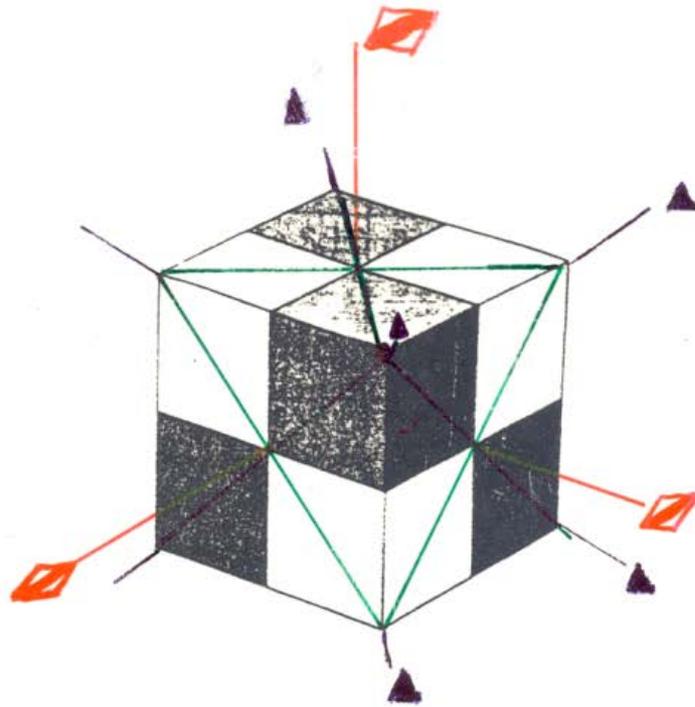
23

3A₂
4A₃
3T₂
1C (A₂ & T₂)



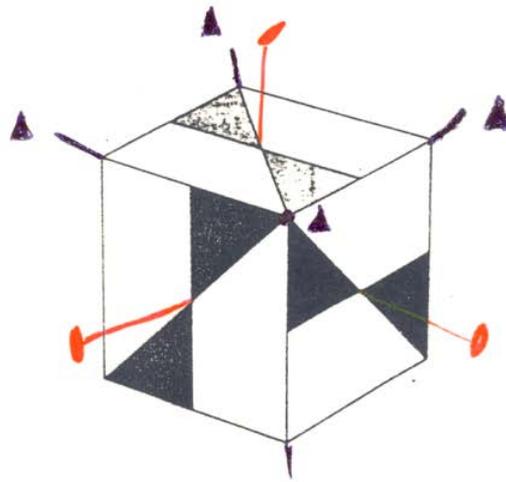
m3

$3 \bar{A}_4$
 $6 M$
 $4 A_3$



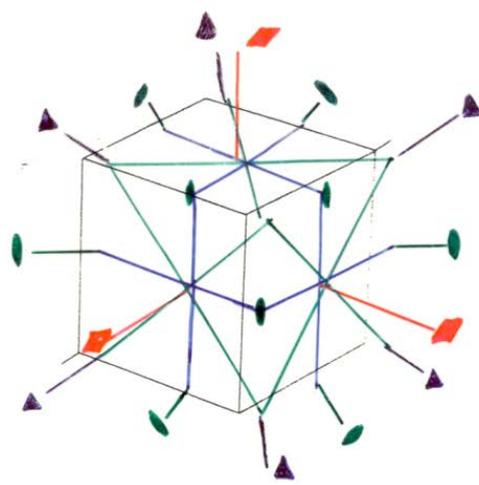
$\bar{4} 3 m$

$3 A_2$
 $4 A_3$



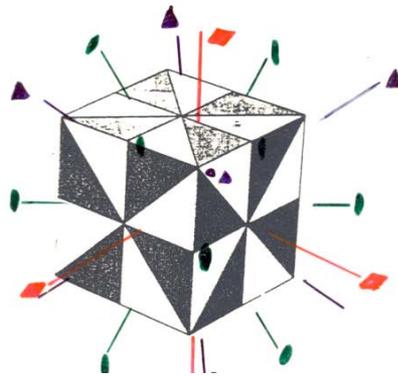
23

3 A_4 ($3\bar{A}_4$)
 4 A_3 ($4\bar{A}_3$)
 3 T
 6 H
 6 A_2
 1 C



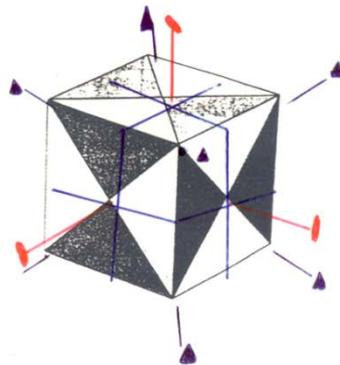
m3m

3 A_4
 4 A_3
 6 A_2



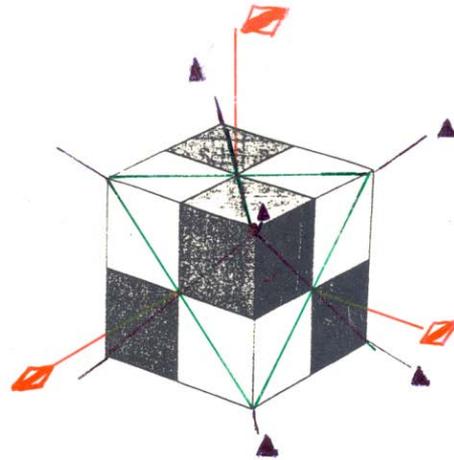
432

3 A_2
 4 A_3
 3 T
 1 C ($A_2 \perp T$)



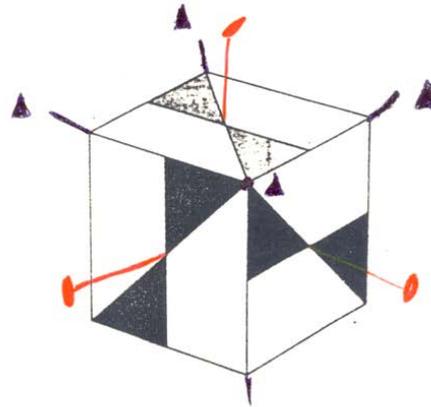
m3

$3\bar{A}_4$
 $6M$
 $4A_3$

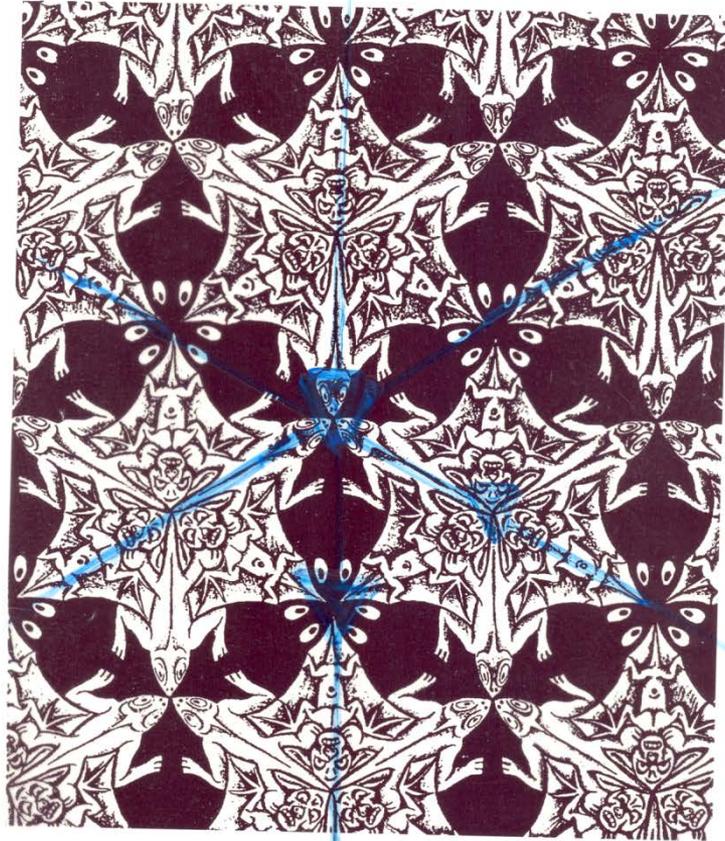


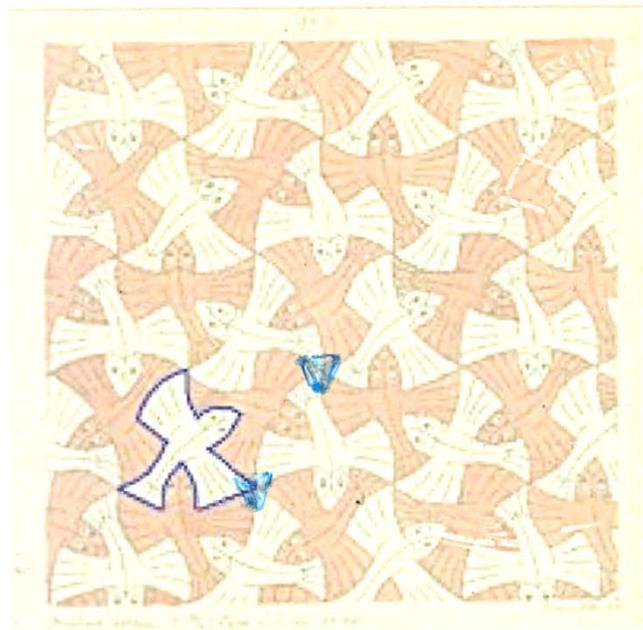
$\bar{4}3m$

$3A_2$
 $4A_3$



23





II-2) Symétrie de position

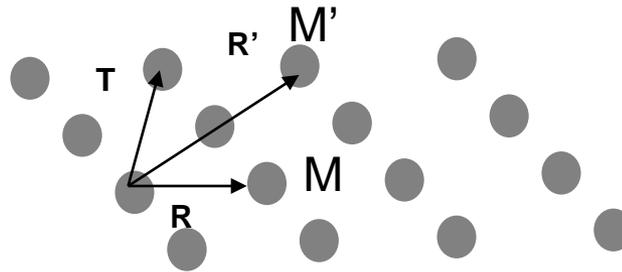
Définition : Les symétries de position laissent invariante une figure infinie.

Exemple :

- * Les symétries d'orientation
- * Les translations

II-2-1 Les translations : Transforme un point M défini par \vec{R} en un point M'

défini par \vec{R}' : $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{T}$

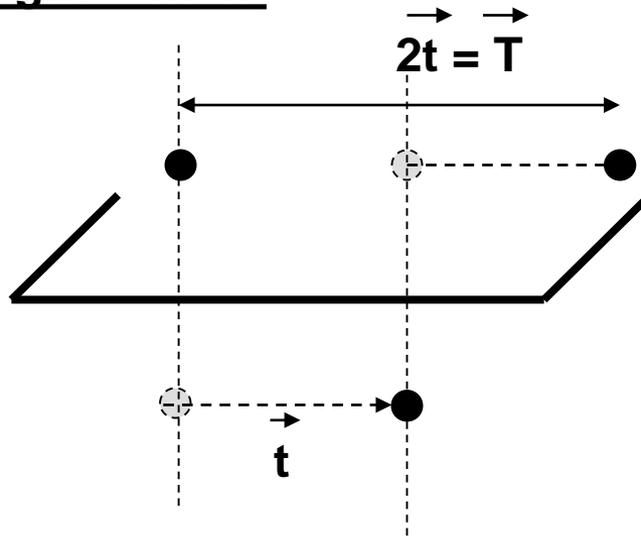


L'ensemble des translations \vec{T} forme un groupe.

II-2) Symétrie de position

II-2-2 Composition translation/symétrie d'orientation

II-2-2-1 Réflexion à glissement



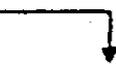
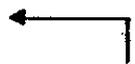
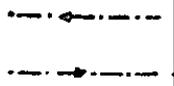
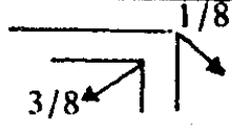
Toutes les translations ne sont pas autorisées dans les réseaux :

$$(m, \vec{t}) + (m, \vec{t}) = (I, 2\vec{t}) \longrightarrow$$

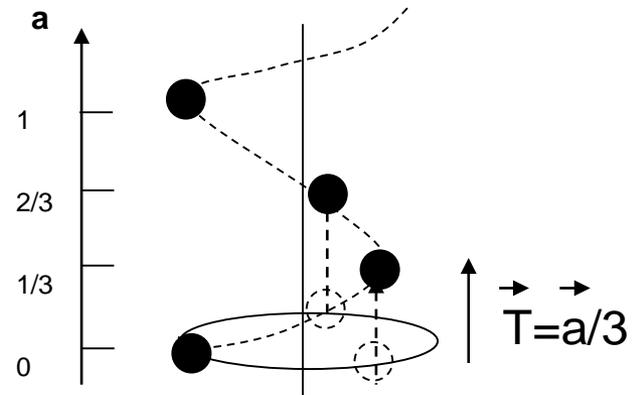
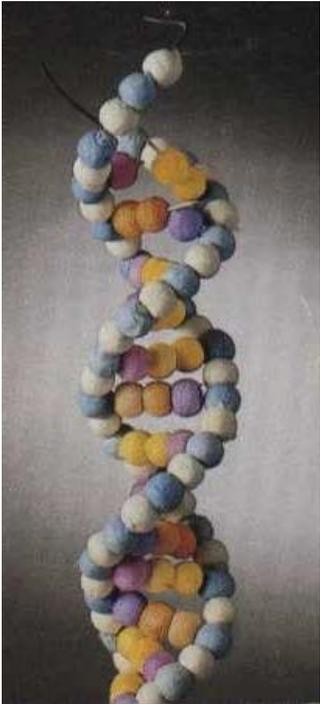
$$2\vec{t} = \vec{T} \text{ et } \vec{t} = \vec{T}/2$$



Réflexion à glissement conventionnelles :

Symbole	Représentation graphique	Nature de la translation
m	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Normal au plan du dessin</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Parallèle</p>  </div> </div>	plan ordinaire, sans translation.
a, b	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	$a/2$ 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	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	$(a + b)/2$ ou $(b + c)/2$ ou $(a + c)/2$ ou $(a + b + c) / 2$ (quadratique et cubique)
d	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	$(a \pm b) / 4$ ou $(b \pm c) / 4$ ou $(c \pm a) / 4$ ou $(a \pm b \pm c) / 4$ (quadratique et cubique)

II-2-2-2 Rotations hélicoïdales



Rotation hélicoïdale 3₁ (3, a/3)

Toutes les translations ne sont pas autorisées dans les réseaux :

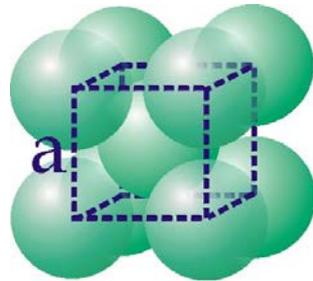
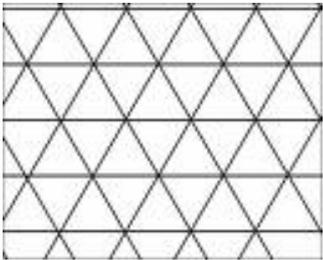
$$(3, \vec{t}) + (3, \vec{t}) + (3, \vec{t}) = (I, 3\vec{t}) \longrightarrow 3\vec{t} = \vec{T} \text{ et } \vec{t} = \vec{T}/3$$

Rotations hélicoïdales conventionnelles :

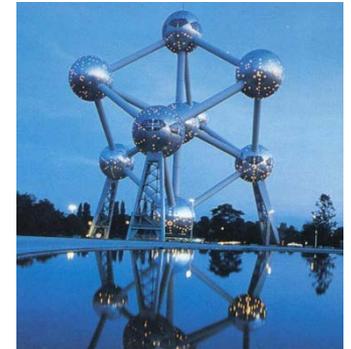
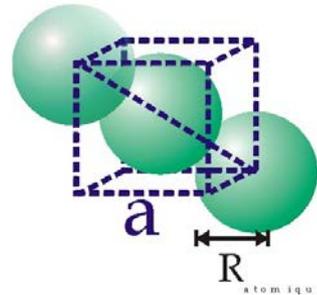
Symbole	Représentation graphique	Symbole	Représentation graphique	Symbole	Représentation graphique
$\bar{1}$		3_2		6	
2	 N  P	$\bar{3}$		6_1	
2_1	 N  P	4		6_2	
3		4_1		6_3	
3_1		4_2		6_4	
		4_3		6_5	
		$\bar{4}$		$\bar{6}$	



III) Réseau et cristal



$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



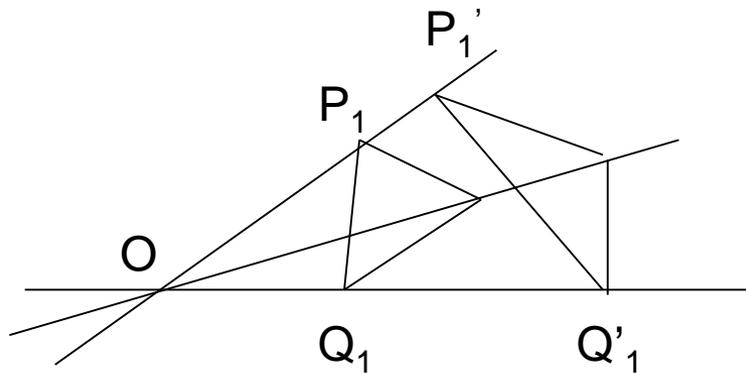
Historique : La loi des indices fractionnaires



R.J. Haüy, XVIII^{ème}



Graphomètre



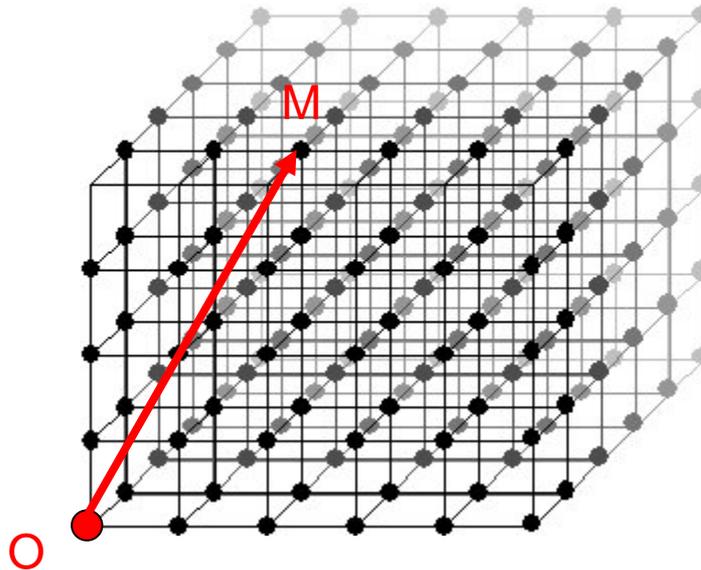
$$OP_1 / OP'_1 = h/h'; OQ_1 / OQ'_1 = k/k' \text{ avec } h, h', k, k' : \text{entiers}$$

→ Le cristal est composé de parallélépipèdes unitaires : **NOTION DE RESEAU**

III-1 Réseau

III-1-1 Définition

C' est un ensemble infini de points appelés **NŒUDS**, répartis **PERIODIQUEMENT**



Soit M, un nœud du Réseau et O l'origine

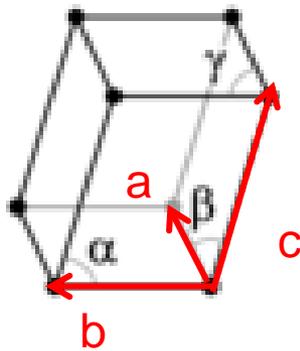
$$\vec{OM} = \vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

uvw sont des entiers et a,b,c sont des vecteurs formant une base appelée **maille**

III-1-2 Notion de maille

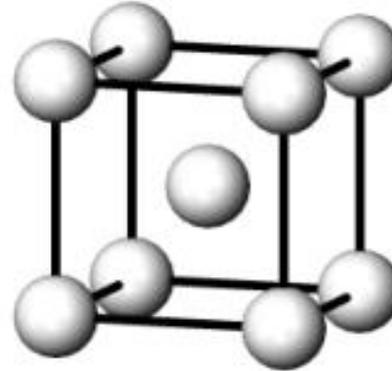
Elle est formée à partir des vecteurs de base a, b, c . La maille permet de paver le réseau sans vide ni recouvrement.

Maille primitive



Elle ne contient qu'un nœud.

Maille multiple



Elle contient plusieurs noeuds

Calculs dans la maille : Utilisation du tenseur métrique

$$(G) = \begin{pmatrix} (\vec{a}.\vec{a}) & (\vec{a}.\vec{b}) & (\vec{a}.\vec{c}) \\ (\vec{b}.\vec{a}) & (\vec{b}.\vec{b}) & (\vec{b}.\vec{c}) \\ (\vec{c}.\vec{a}) & (\vec{c}.\vec{b}) & (\vec{c}.\vec{c}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & abc \cos \gamma & ac \cos \beta \\ bac \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ cac \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}$$

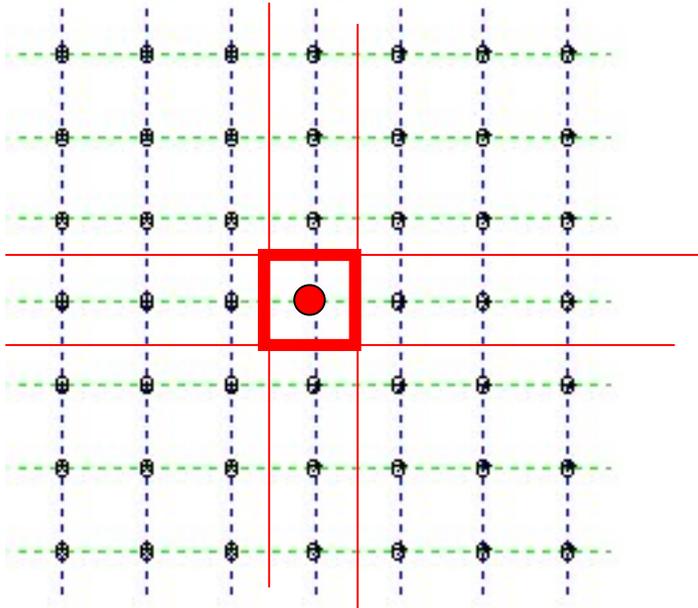
Volume : $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$ ou $V^2 = |\det G|$

Distance entre deux nœuds : $\vec{r} = (x \ y \ z)$ $d^2 = (x \ y \ z)(G) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

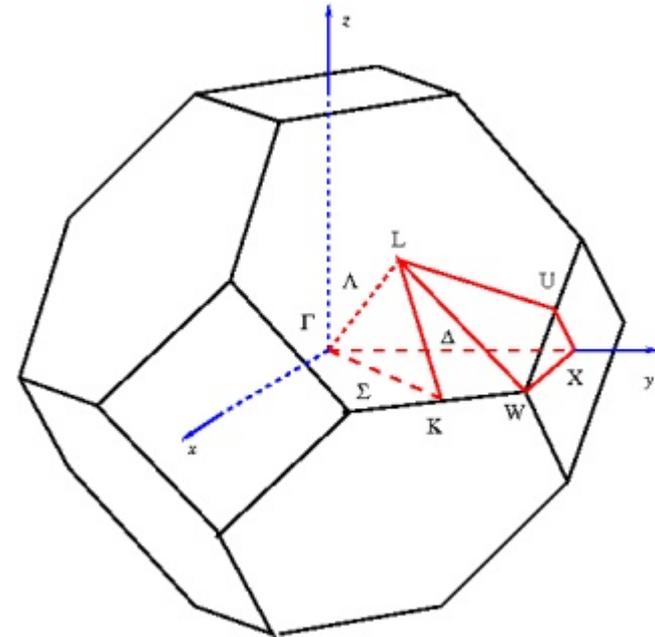
Angle entre deux vecteurs : $\cos \phi = \frac{(\vec{r}_1.\vec{r}_2)}{\|\vec{r}_1\| \|\vec{r}_2\|}$ avec $(\vec{r}_1.\vec{r}_2) = (x_1 \ y_1 \ z_1)(G) \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$

Cellule de Wigner-Seitz

C'est l'ensemble des points les plus proches d'un nœud origine que de n'importe quel autre nœud. C'est une cellule primitive et qui possède la symétrie du réseau mais elle peut ne pas être parallélépipédique.



Cellule de WZ d'un réseau
2D carré



Cellule de WZ d'un réseau
3D cubique centré

III-1-3 Notion de rangées et plans réticulaires

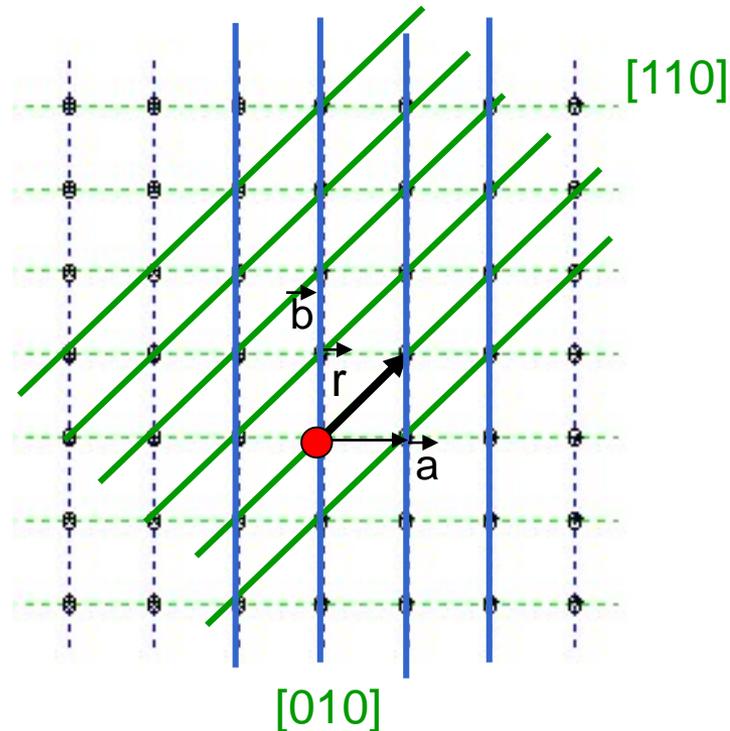
III-1-3-1 Rangées réticulaires :

Deux nœuds définissent une rangée. Celle-ci est caractérisée par sa direction et la période qui sépare deux nœuds consécutifs. Pour les définir on choisit une droite parallèle passant par O. M est le premier nœud de la rangée et $\vec{r} = \vec{OM}$

La direction est donnée par : $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

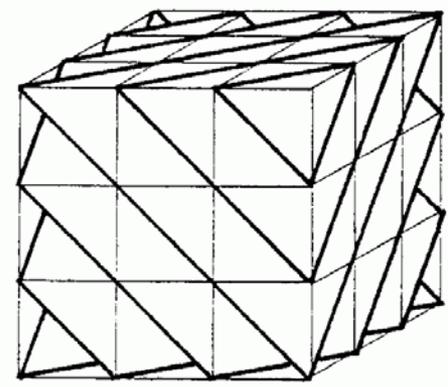
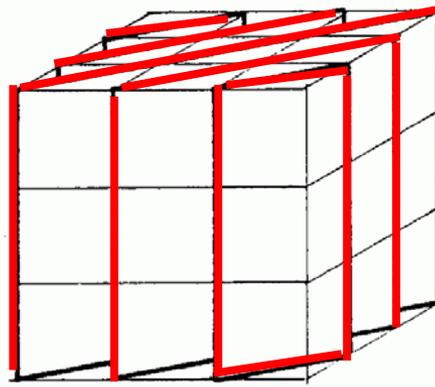
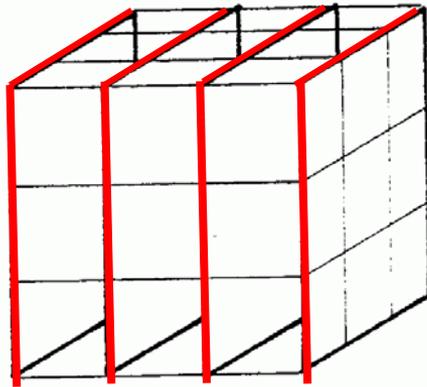
La distance internœud est : $\|u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}\|$

Les rangées // sont notées : $[uvw]$



III-1-3-2 Plans réticulaires :

* Trois nœuds définissent un plan contenant une infinité de nœuds; c'est un réseau 2D. **L'ensemble des plans // et équidistants découpant entièrement le réseau sans oublier de nœuds, est appelé famille de plans réticulaires.**



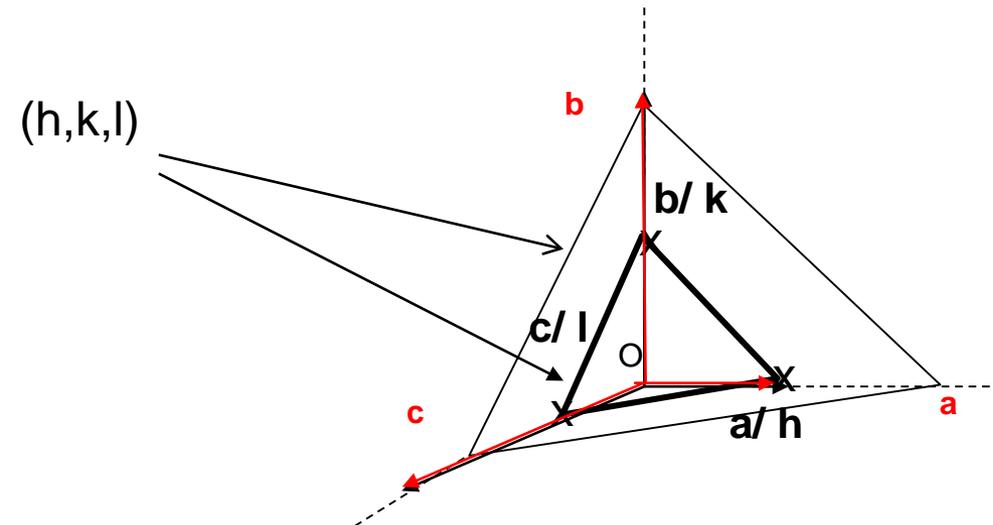
Différentes dispositions des plans réticulaires d'un cristal appartenant au système cubique simple.

III-1-3-2 Plans réticulaires :

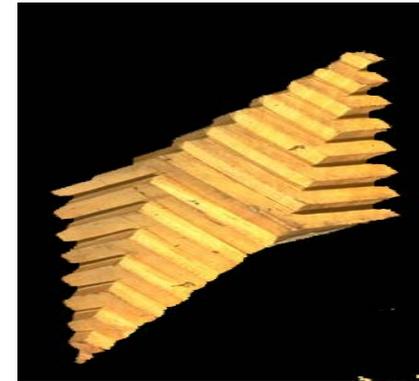
* On définit une famille de plans réticulaires par les indices de Miller (h,k,l) du plan le plus proche de l'origine :

Ce plan coupe a en a/h ; b en b/k ; c en c/l .

* Les nœuds uvw d'un plan vérifient : $hu+kv+lw=m$ (m entier)

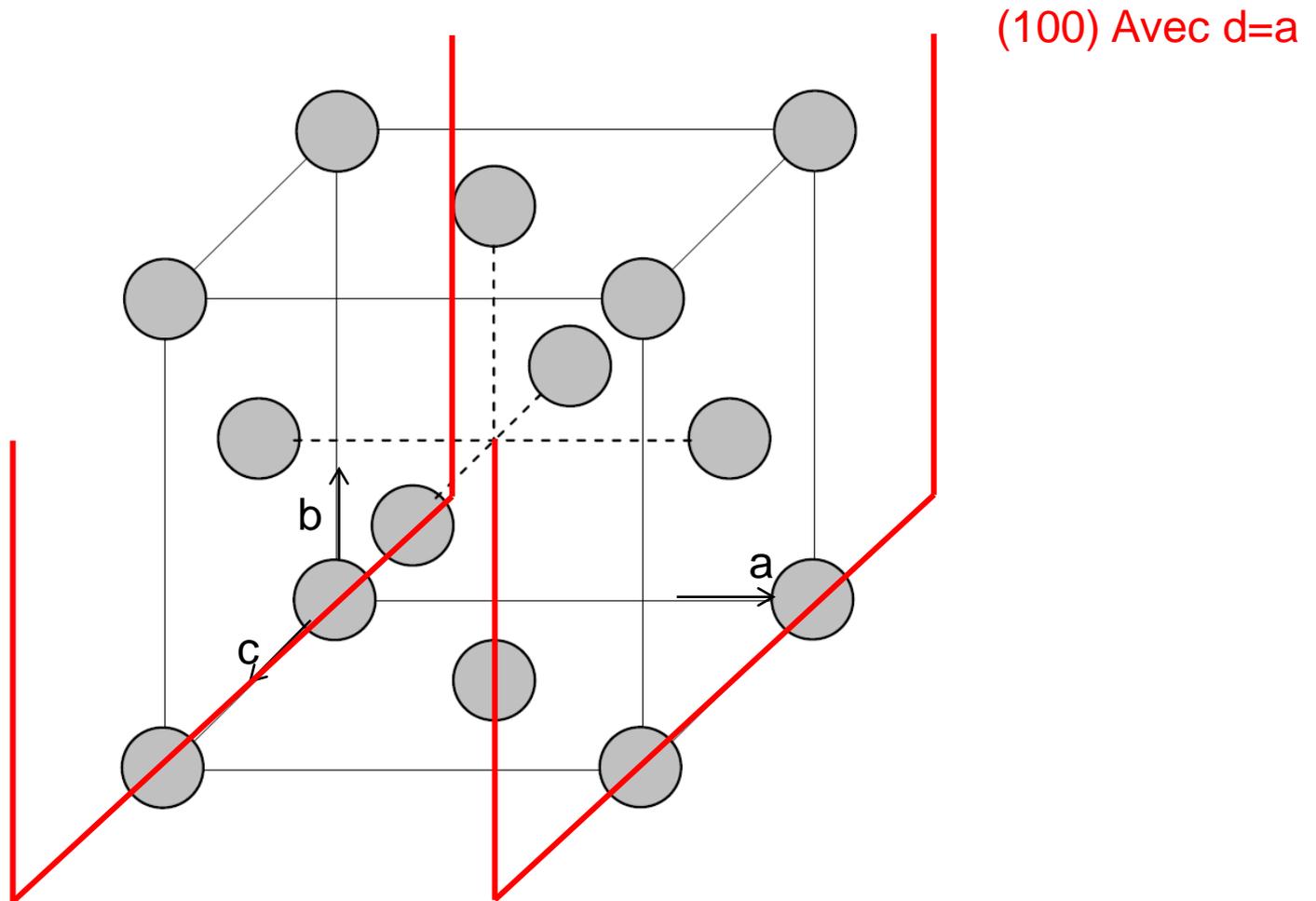


Les indices de Miller :
 h,k,l

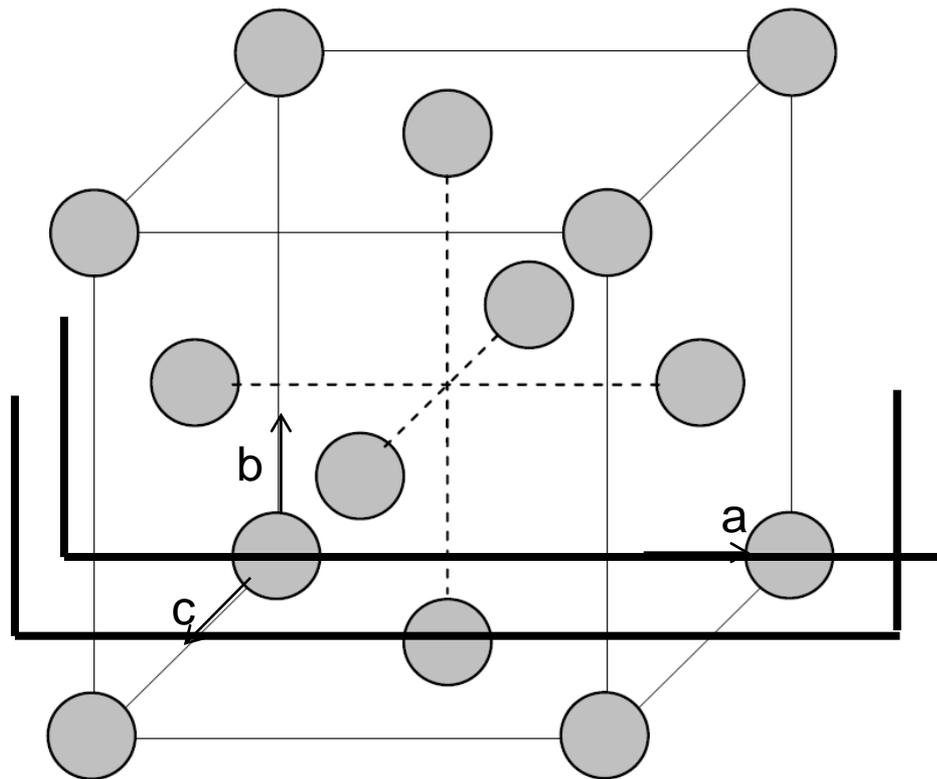


Modèle de cristal, constitué
d'un empilement de plans
réticulaires

Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)

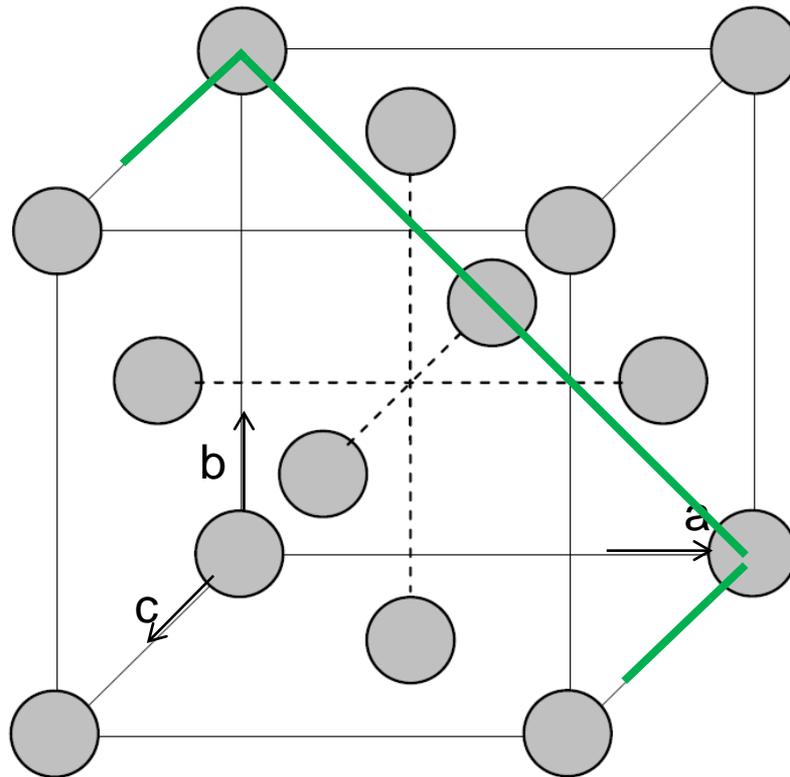


Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)



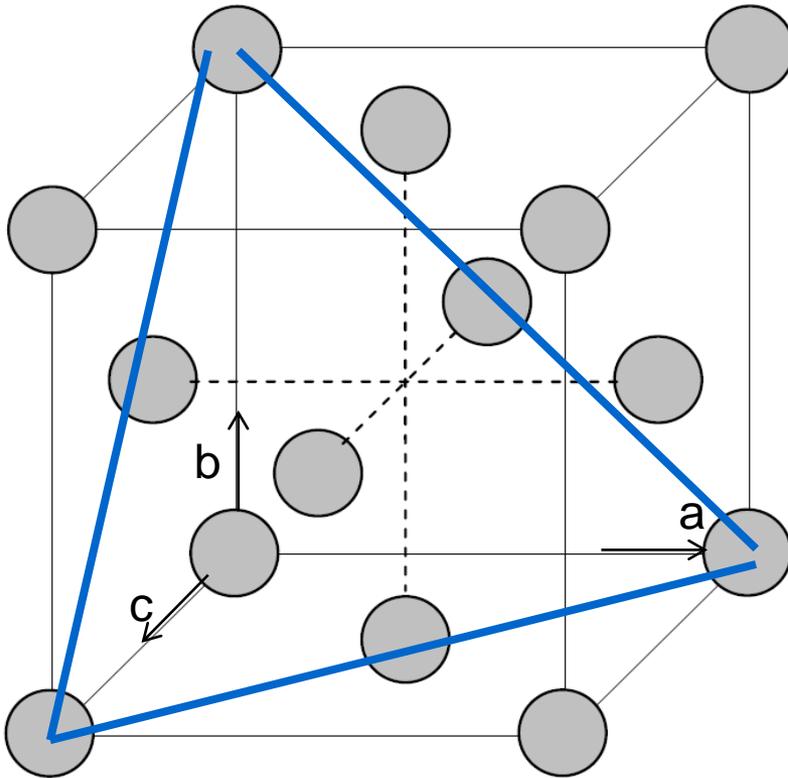
(002) Avec $d=a/2$

Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)



(110) Avec $d = a/\sqrt{2}$

Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)

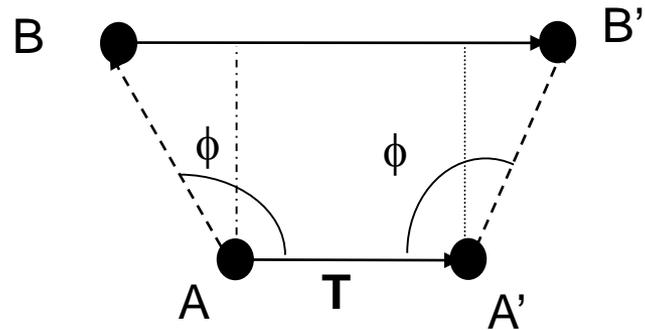


(111) Avec $d = a/\sqrt{3}$

III-1- 4 Symétries interdites

- Le réseau possède des symétries d'orientation
- Toutes les symétries ne sont pas autorisées (à cause de la notion de périodicité)
- Les seules rotations (rotoinversion) possibles sont d'ordre $n=\{1,2,3,4,6\}$

Démonstration :



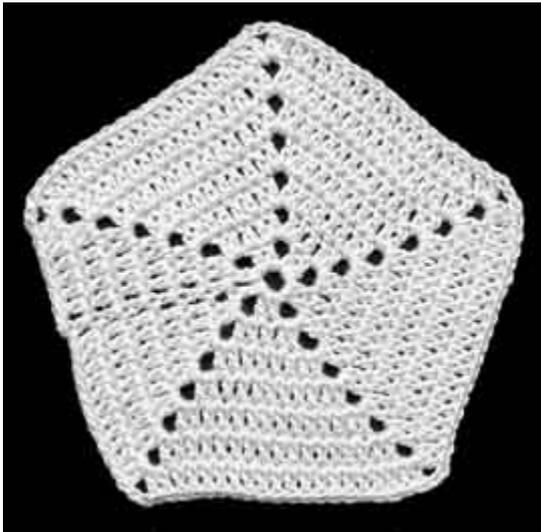
$$\vec{BB'} = \vec{T} - 2\vec{T} \cos(\phi) = m\vec{T}$$

$$\cos(\phi) = (1 - m) / 2$$



m	cos ϕ	ϕ	n
3	-1	π	2
2	-1/2	$2\pi/3$	3
1	0	$\pi/2$	4
0	1/2	$\pi/3$	6
-1	1	0	1

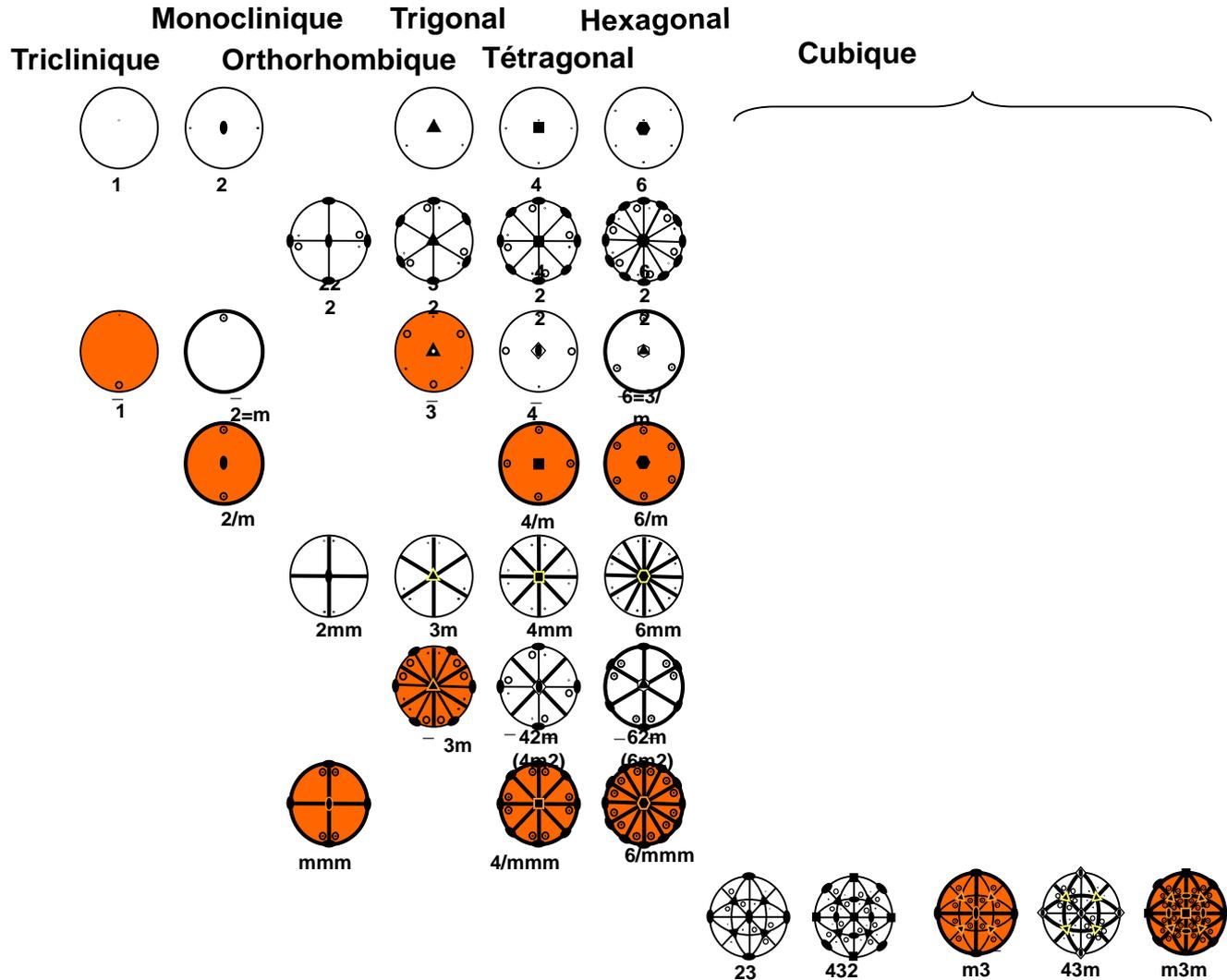
Attention les rotations d'ordre 5, 7 et plus ne sont pas interdites pour les figures finies! Elles sont interdites dans les réseaux!



III-1-5 Classification des réseaux

III-1-5-1 Classe de symétrie :

En cristallographie, on s'intéresse aux groupes ponctuels compatibles avec la notion de réseau, appelés **classes de symétrie** (il y en a 32).

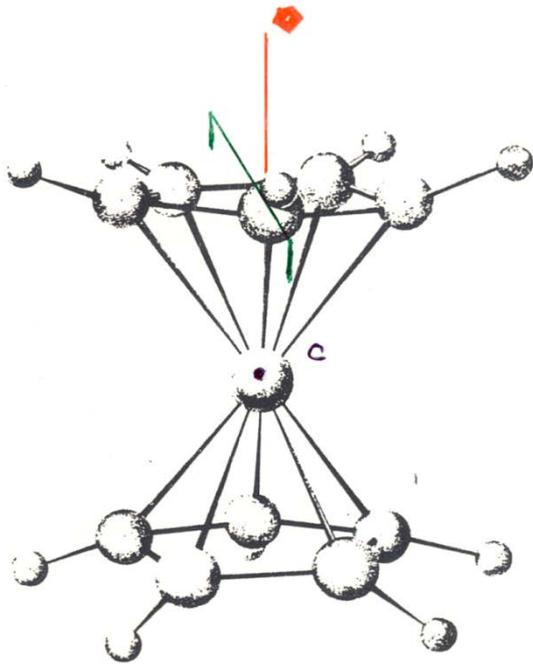


1 \bar{A}_5

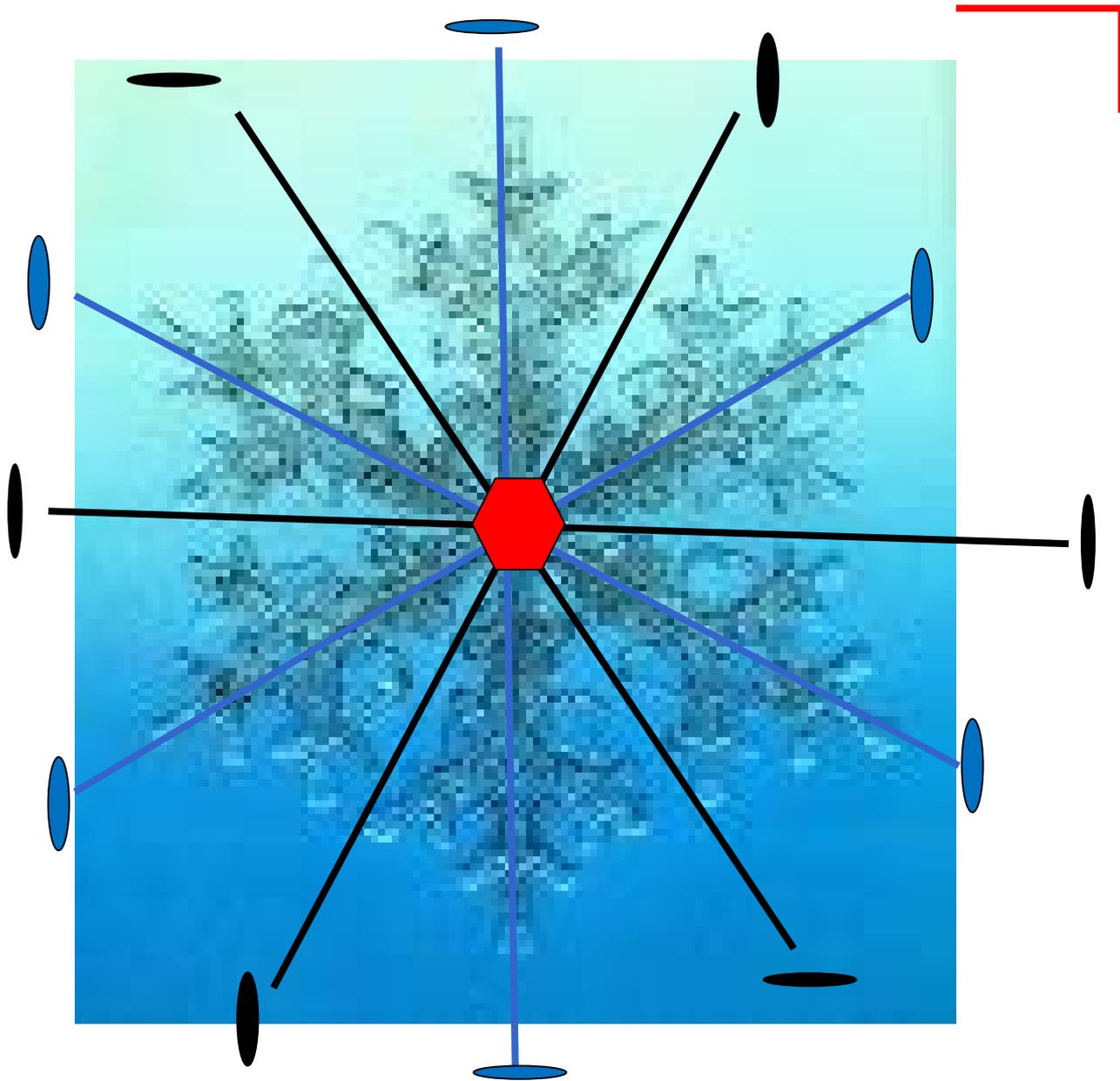
5 H

5 A_2

1 C



$$\bar{5} \frac{2}{m} \rightarrow \bar{5} m$$



6/m 2/m 2/m

III-1-5 Classification des réseaux

III-1-5-2 : Systèmes cristallins :

Les 32 classes de symétrie se classent en 7 systèmes cristallins : triclinique, orthorhombique...

III-1-5-3 Classes de Laue :

Ce sont les classes de symétrie possédant un centre d'inversion (en orange) dans le tableau précédent. Il y en a 11.

III-1-5-4 Réseaux de Bravais

Lorsqu'une maille primitive (P) ne représente pas bien la symétrie du réseau, on peut choisir une maille multiples, mieux adaptée à la symétrie du réseau. Les mailles multiples conventionnelles sont :

I : Maille centrée

F : Maille faces centrées

A, B ou C : Maille dont 2 faces perpendiculaires à (a,b ou c) sont centrées

Si on applique ces mailles multiples aux 7 systèmes cristallins, on trouve 14 réseaux appelés **réseaux de Bravais**

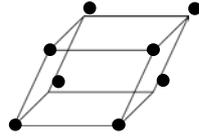
Système de Bravais	Modes possibles	Paramètres
Triclinique	P	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinique	P, C	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$
Orthorhombique	P, C, I, F	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique	R (primitif nommé R)	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma$
Tétragonal	P, I	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Cubique	P, I, F	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Réseaux de Bravais à 3 dimensions

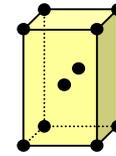
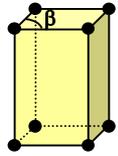
Les 14 réseaux de Bravais classés en 7 systèmes de Bravais

P I F C

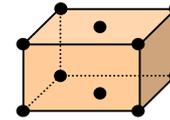
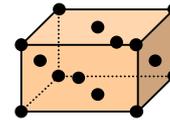
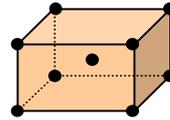
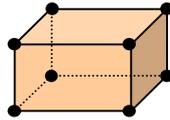
Triclinique



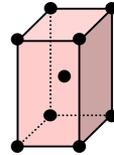
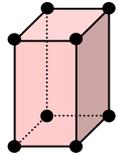
monoclinique



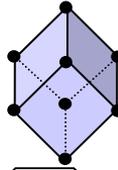
orthorhombique



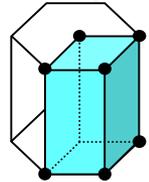
tétragonal



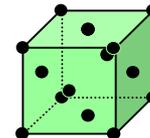
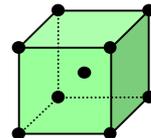
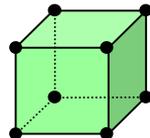
rhombohédrique



hexagonal



Cubique



III-2 CRISTAL ET STRUCTURE

III-2-1 Définition

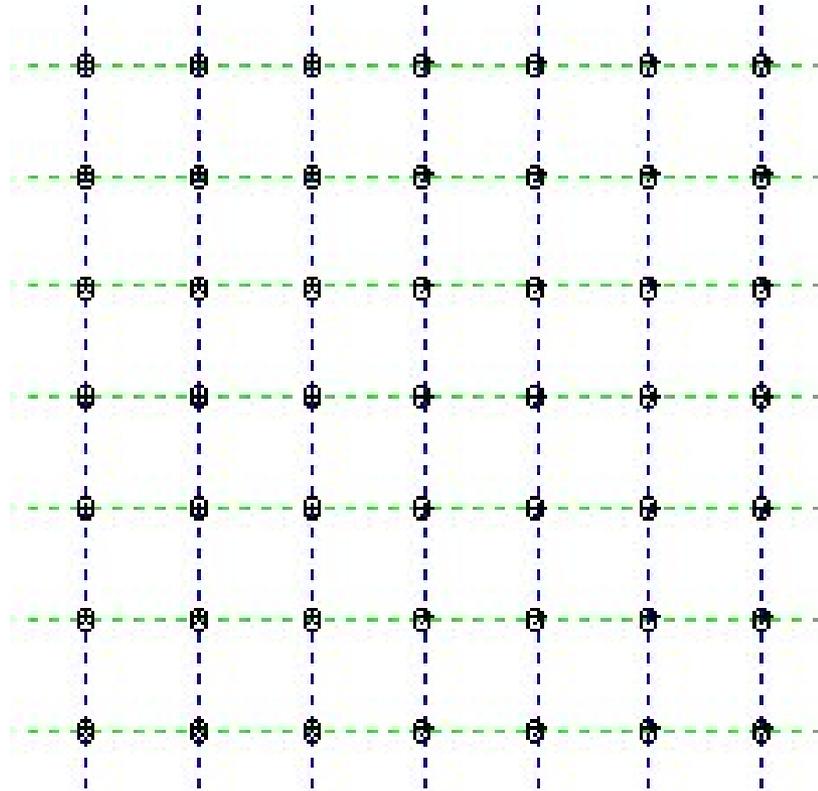
Un cristal ou une structure est la répétition d'un **motif** (groupement d'atomes, figure géométrique) sur chaque **nœud du réseau**.

Réseau+ Motif = Cristal ou Structure



Réseau

Motif

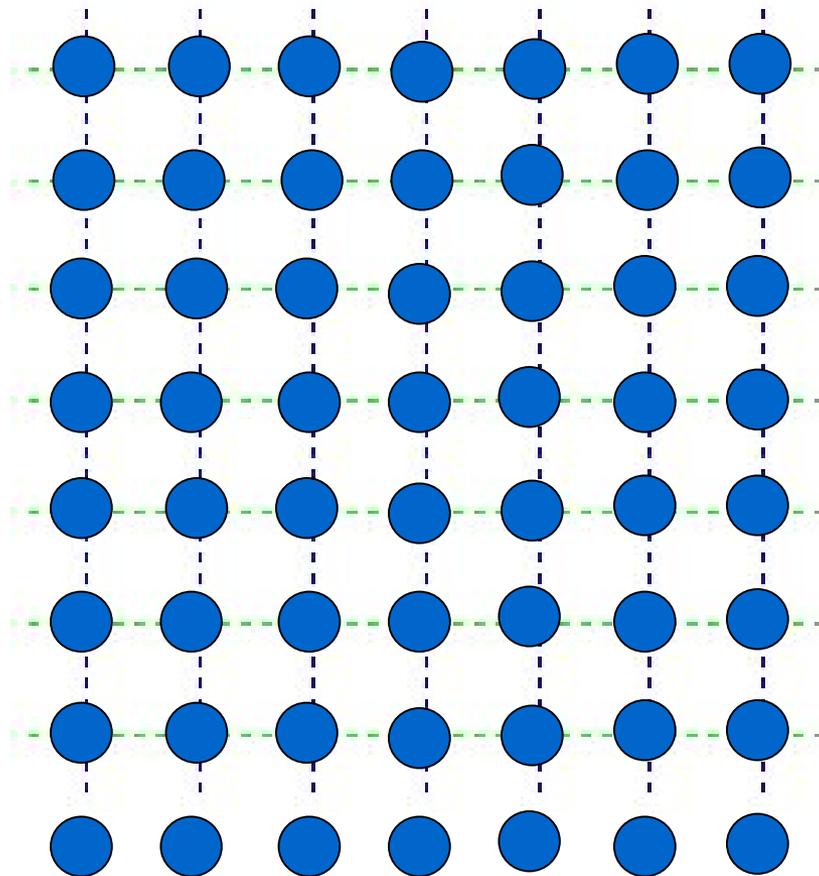
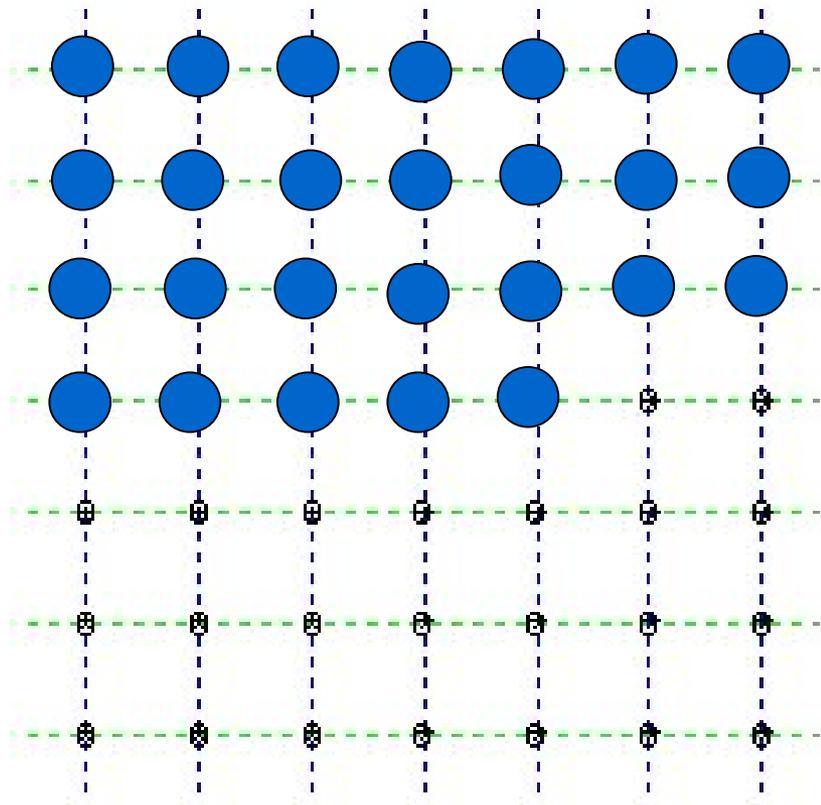


+



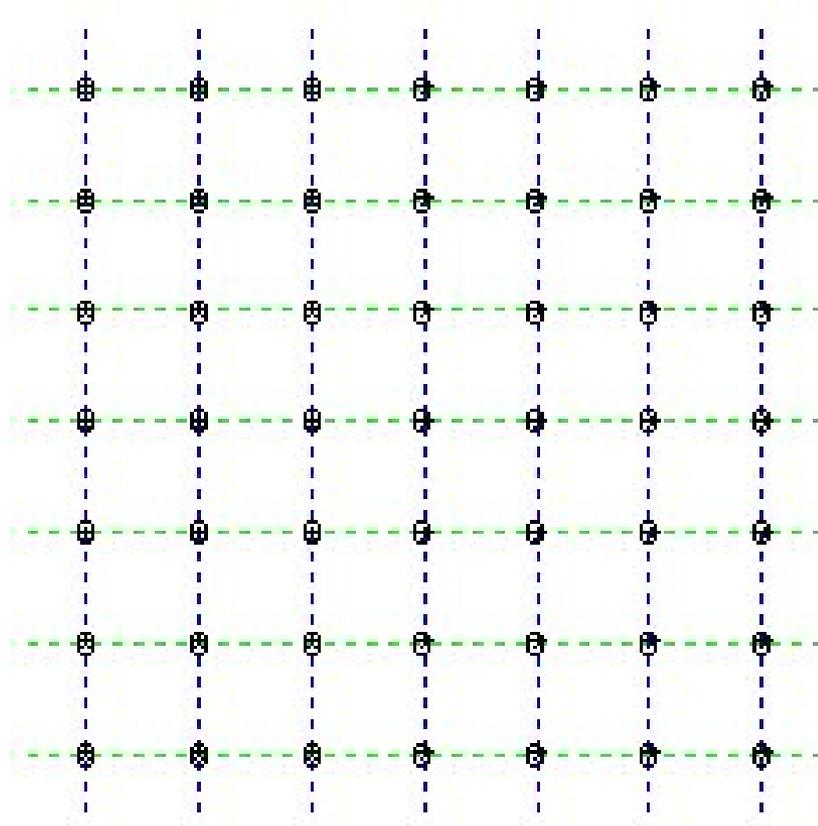


== **Cristal**



Réseau

Motif

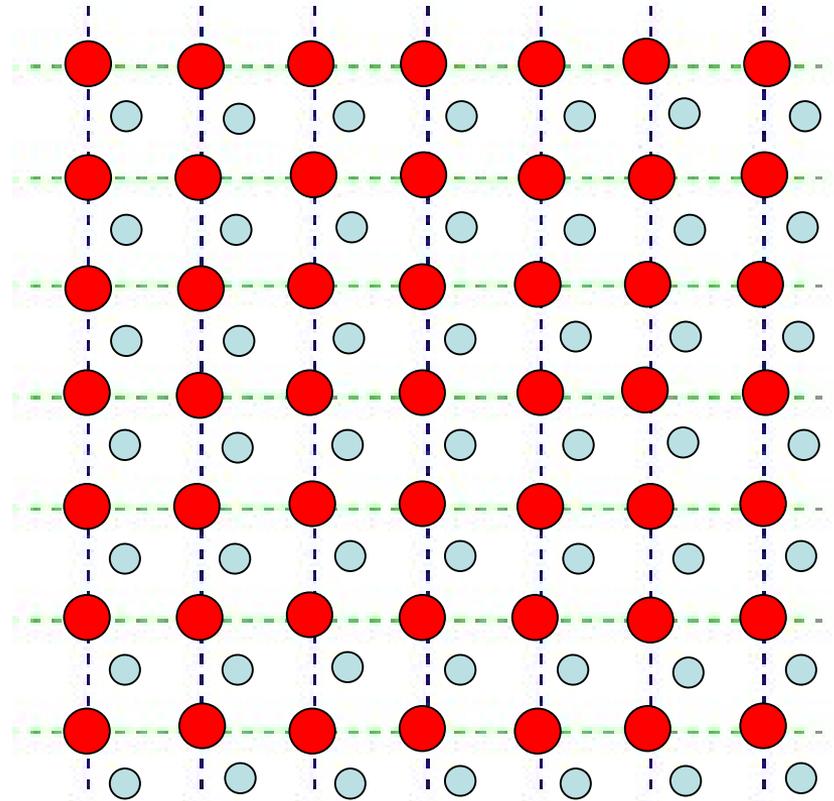
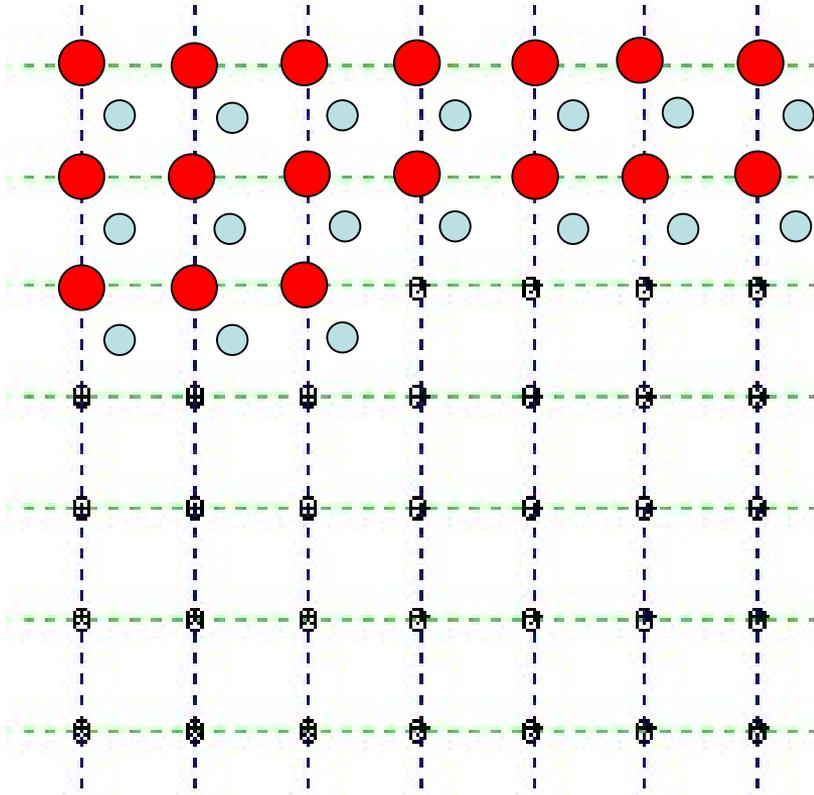


+

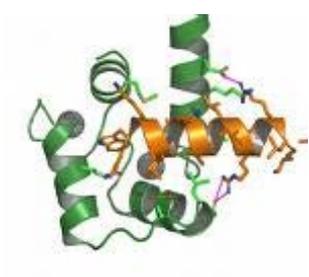




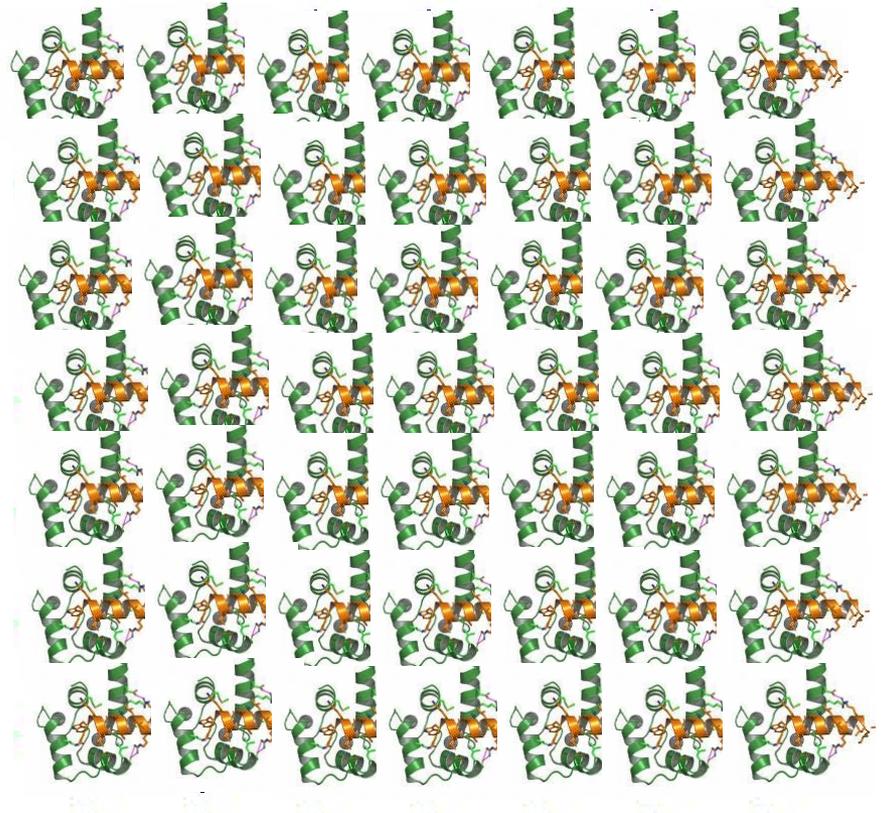
= **Crystal**



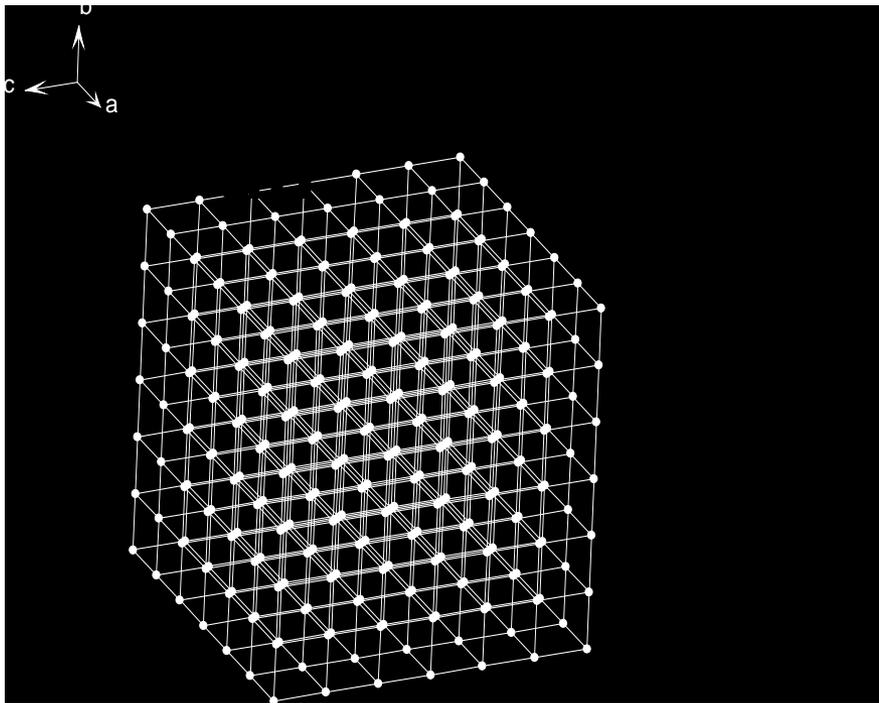
Motif



Cristal



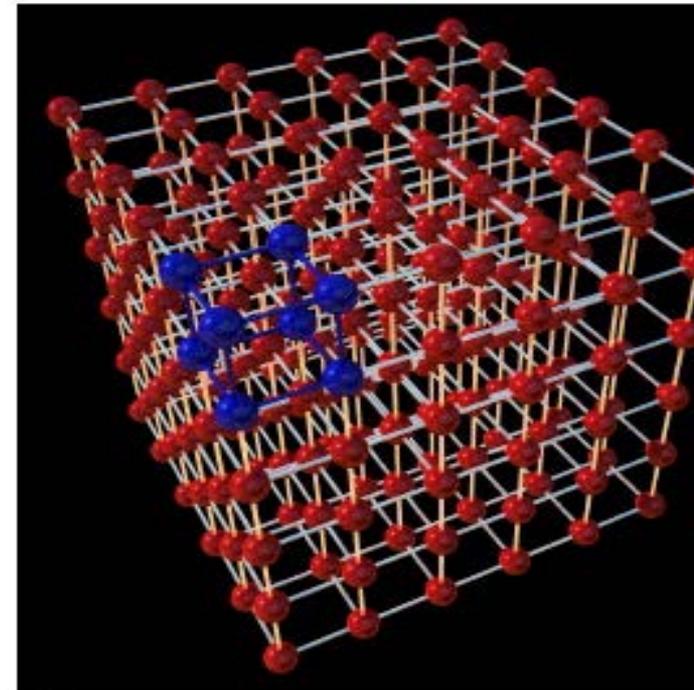
Réseau



+ (Motif ●)

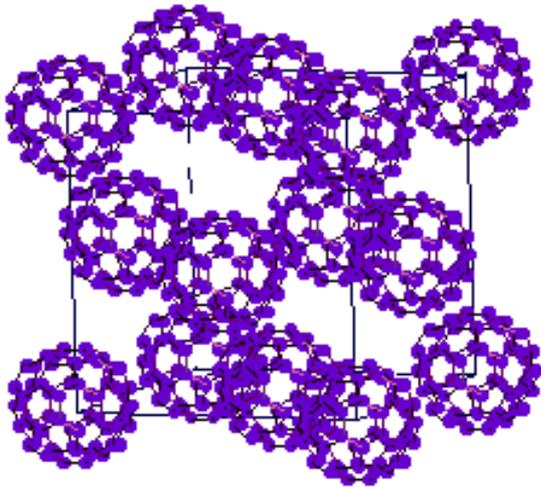
=

Cristal



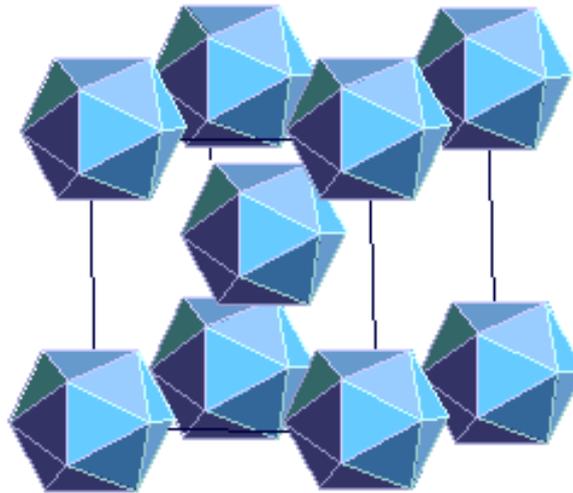
III-2-2 Diversité

BUCKMINSTERFULLERENE



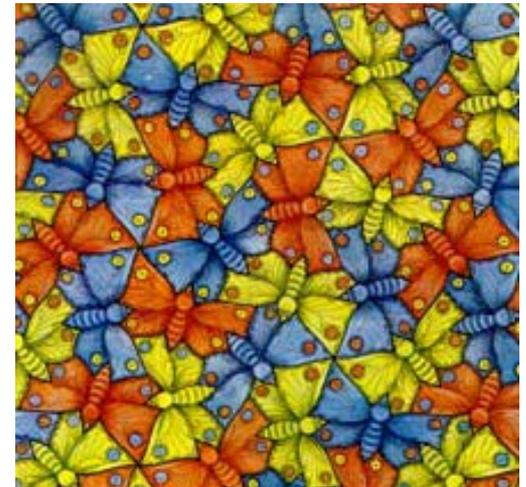
FCC

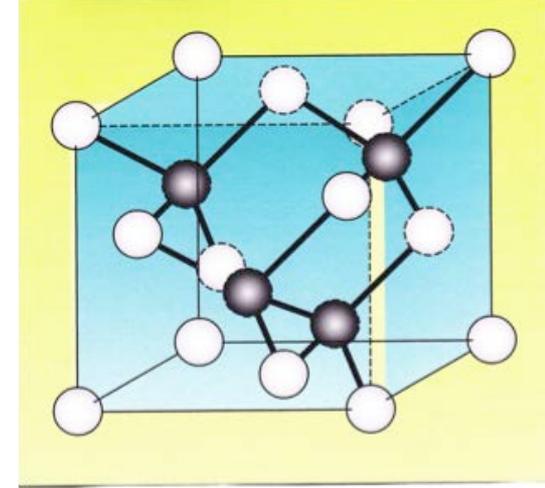
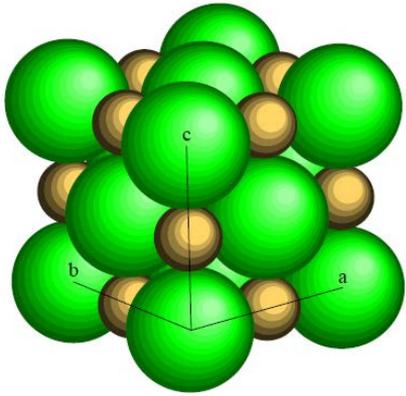
FOOT & MOUTH VIRUS



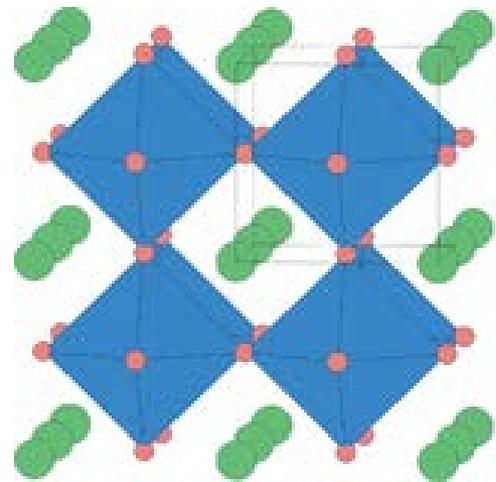
BCC

Dessin Escher

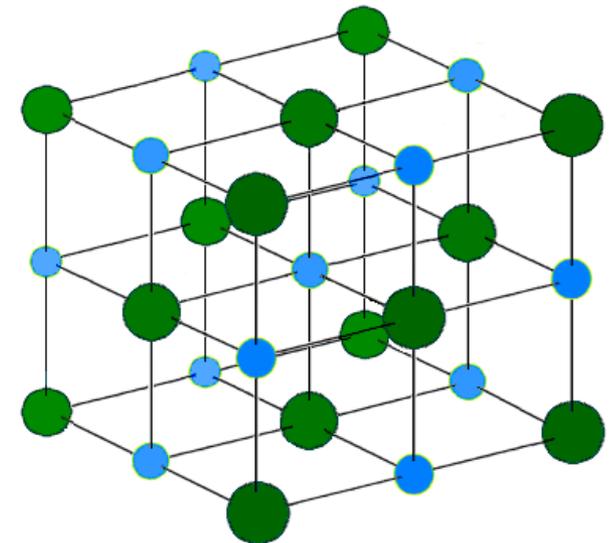




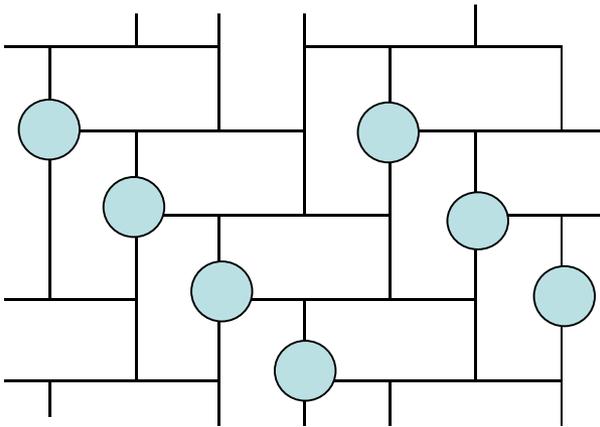
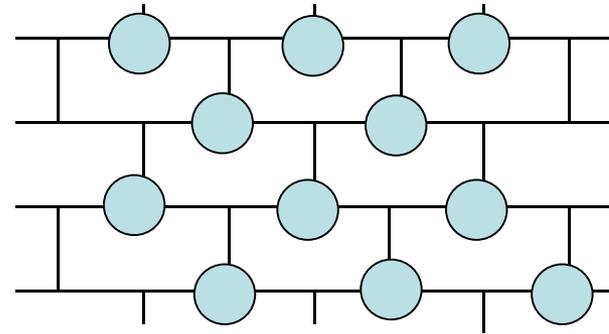
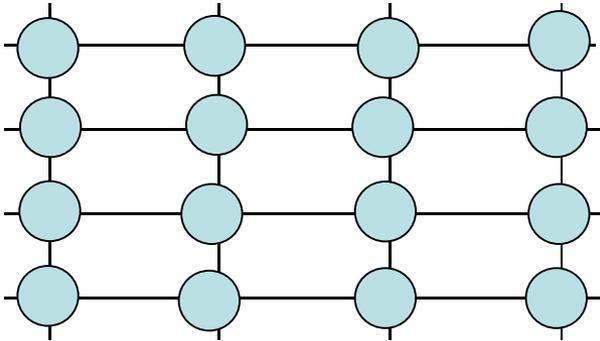
V EXEMPLES DE STRUCTURES CRISTALLINES (Cristaux ioniques surtout)



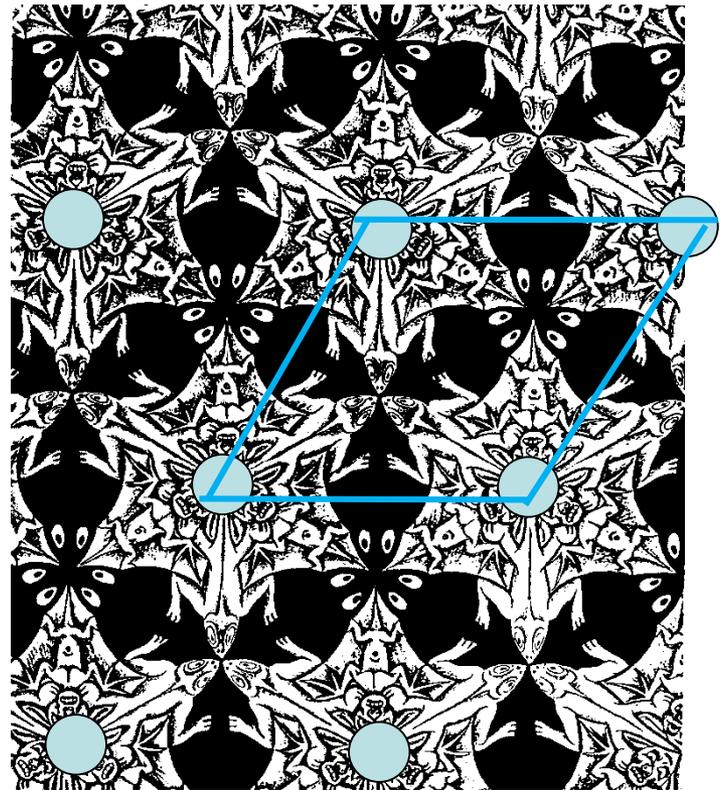
- Baryum
- Titane
- Oxygène

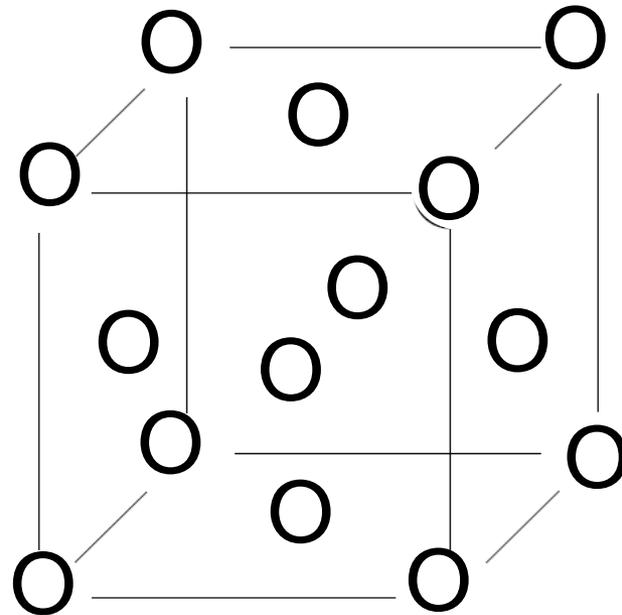


Réseaux à 2D



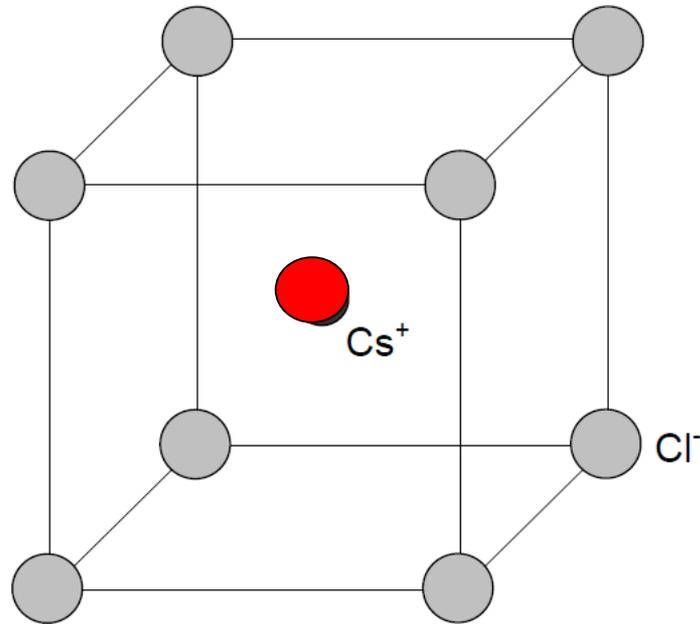
Réseau sous jacent





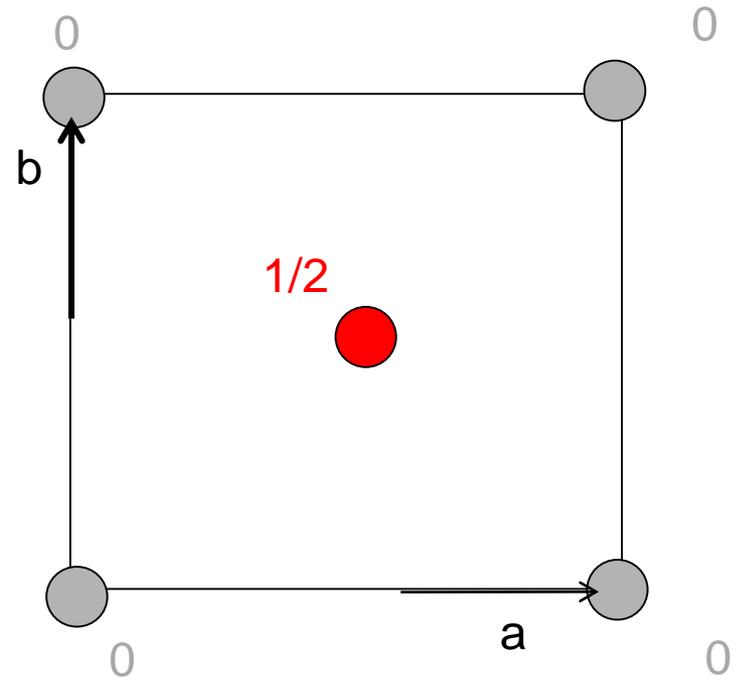
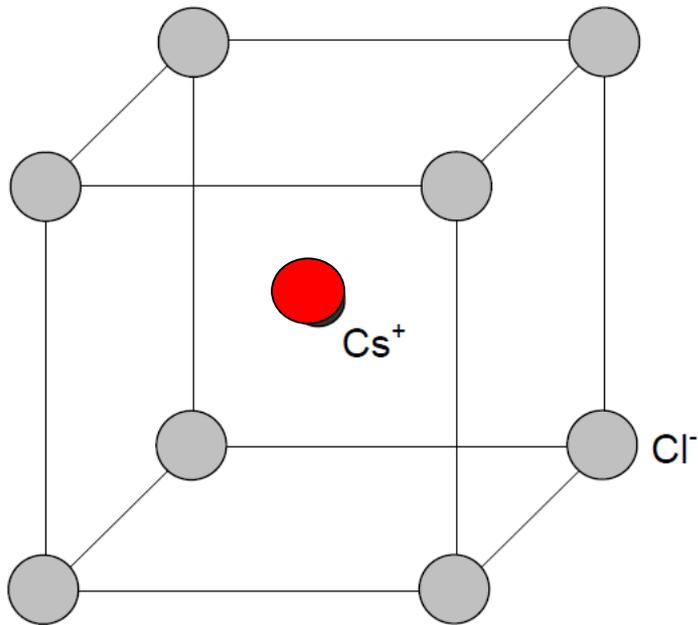
Cubique F
Motif : O

1) Structure type CsCl



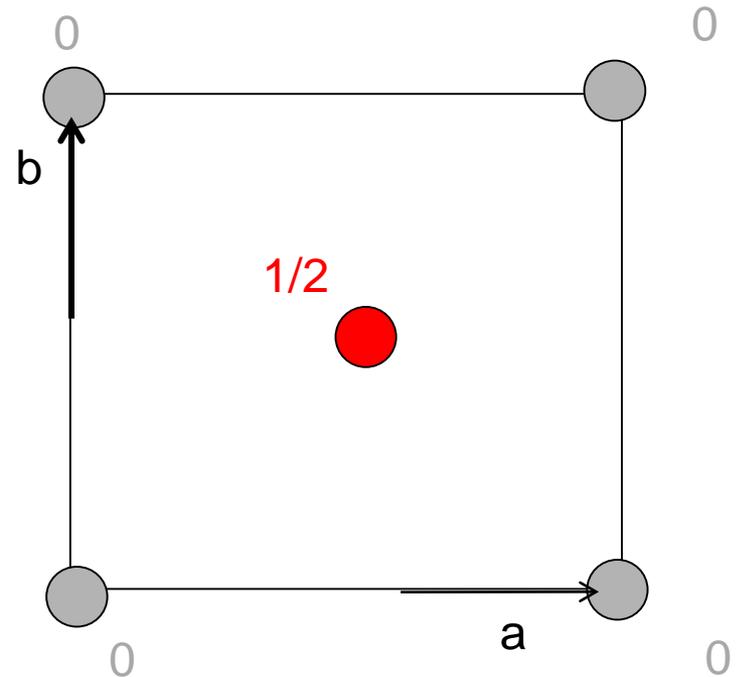
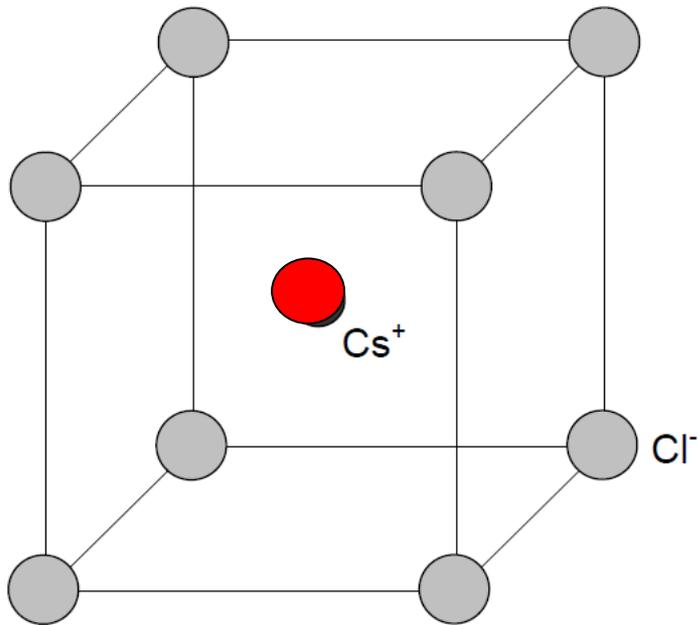
Construction : réseau cubique P d'anions Cl⁻. Les cations Cs⁺ occupent le centre. Cela correspond à 2 réseaux cubique P décalés de $a\sqrt{3}/2$

1) Structure type CsCl



Projection côté

1) Structure type CsCl

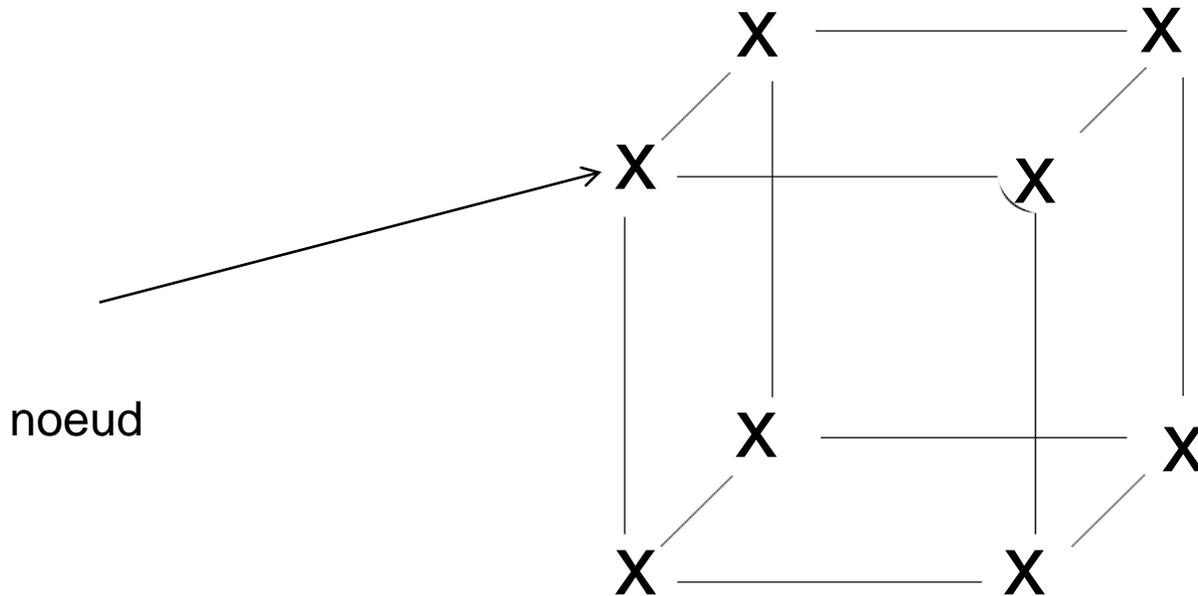


Projection côté

Réseau : Cubique P

Motif : Cl(0 0 0), Cs($1/2$ $1/2$ $1/2$)

1) Structure type CsCl

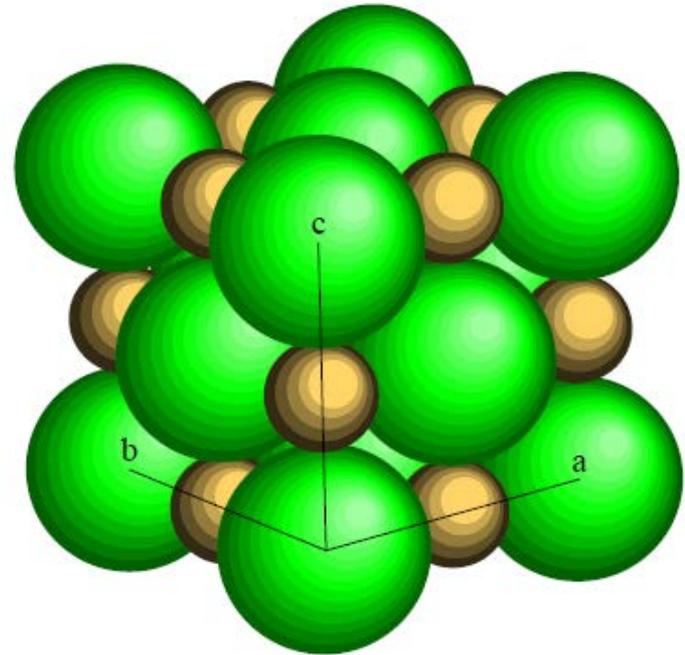
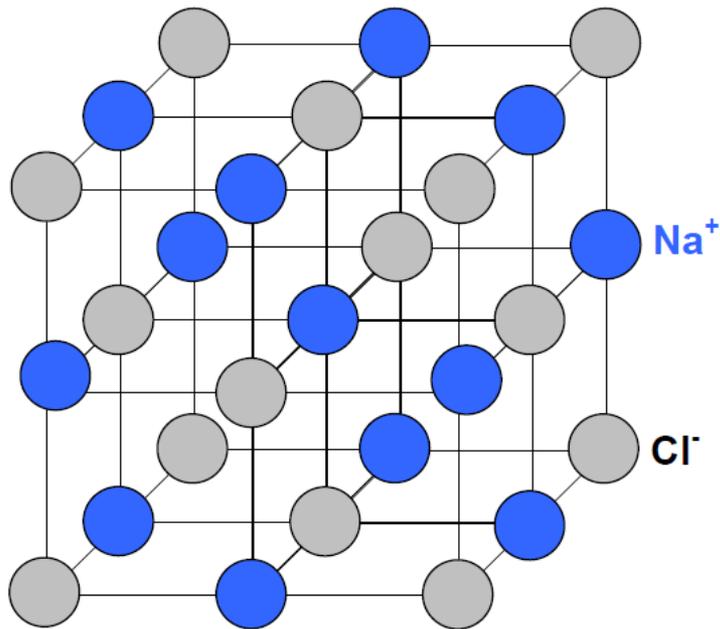


Réseau : Cubique P

Motif : Cl(0 0 0), Cs(1/2 1/2 1/2)



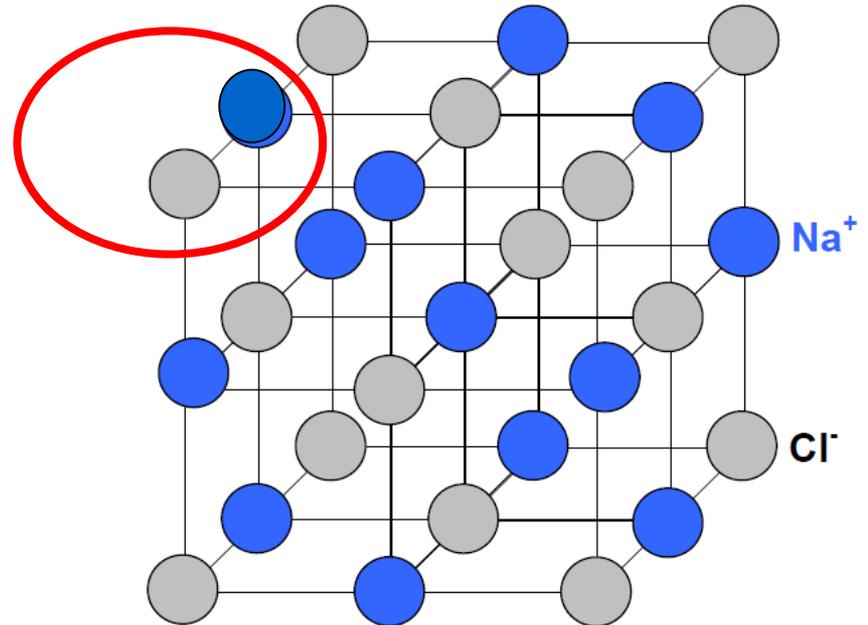
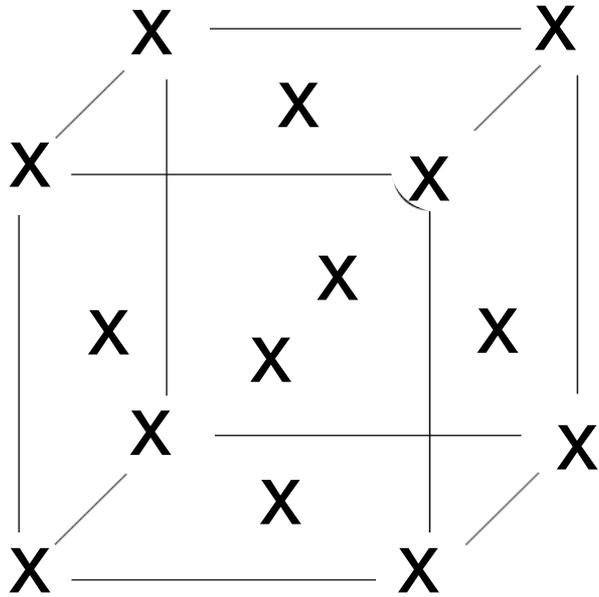
2) Structure type NaCl :



En vrai grandeur pour les ions

Construction : Un réseau F d'anions Cl⁻ et un autre réseau F de cation Na⁺ décalés de $a/2$

2) Structure type NaCl :

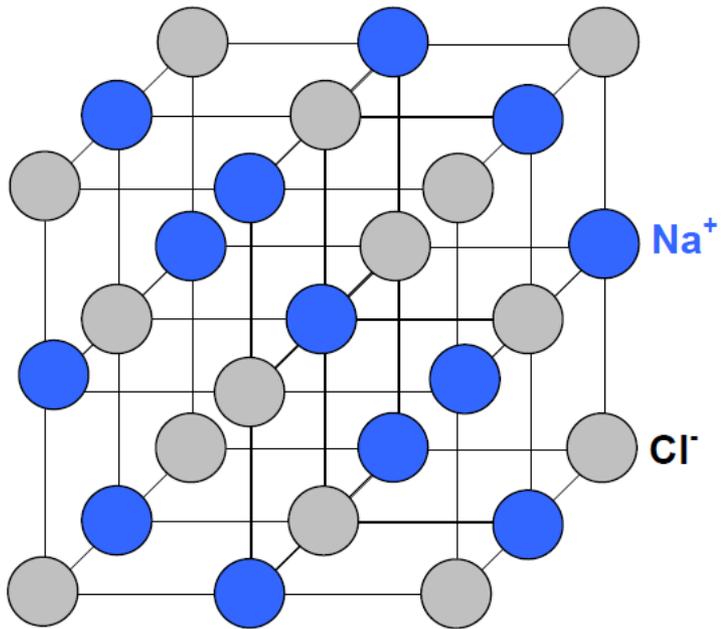


Réseau : Cubique F

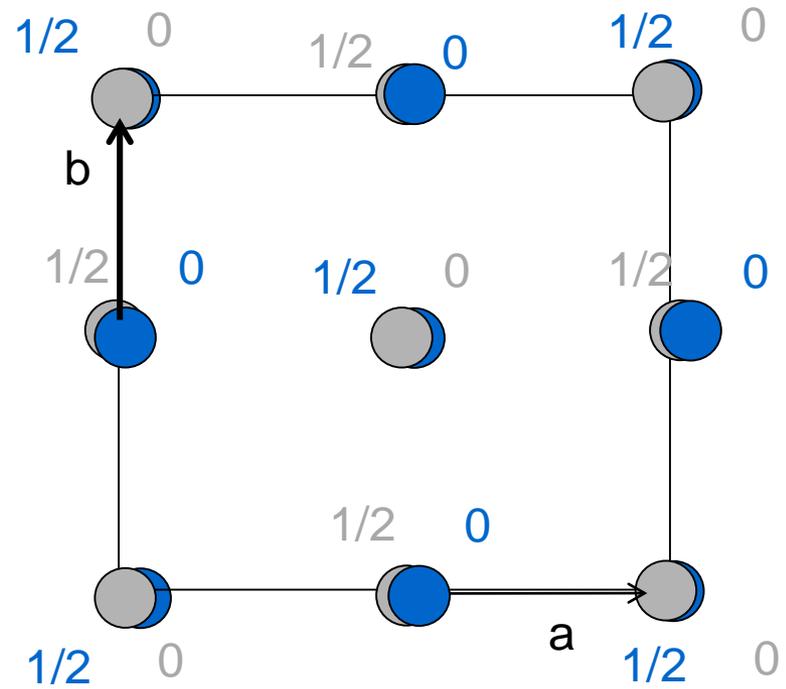
Motif : Cl⁻(000) Na⁺(1/2 0 0)



2) Structure type NaCl :

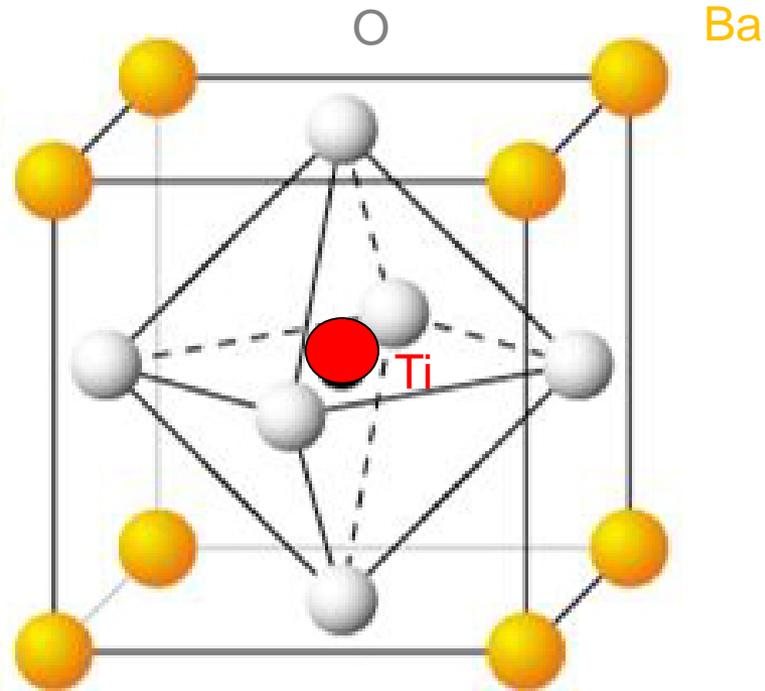


Vue perspective



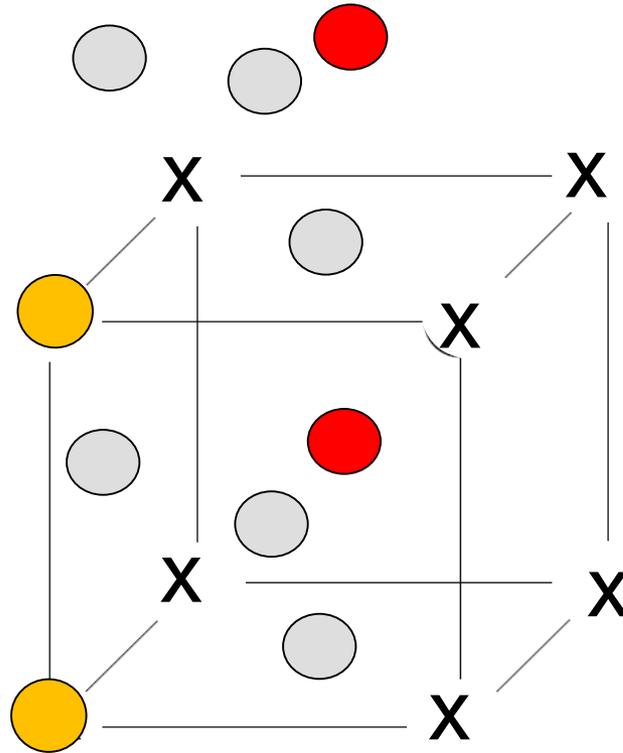
Projection côtée

3) Structure type pérovskite (BaTiO_3)



Construction : Structure cubique P de Ba^{2+} et un Ti^{4+} au centre + les O^{2-} aux centres des faces

3) Structure type pérovskite (BaTiO_3)

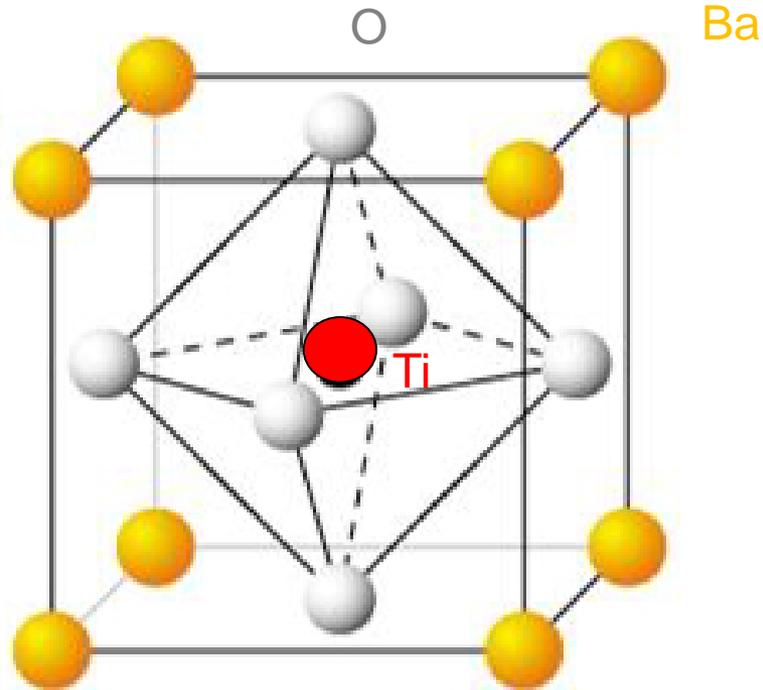


Construction : Structure cubique P de Ba^{2+} et un Ti^{4+} au centre + les O^{2-} aux centres des faces

Réseau : Cubique P

Motif : **Ba** (000) **Ti** ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) O ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) O ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$) O (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

3) Structure type pérovskite (BaTiO_3)

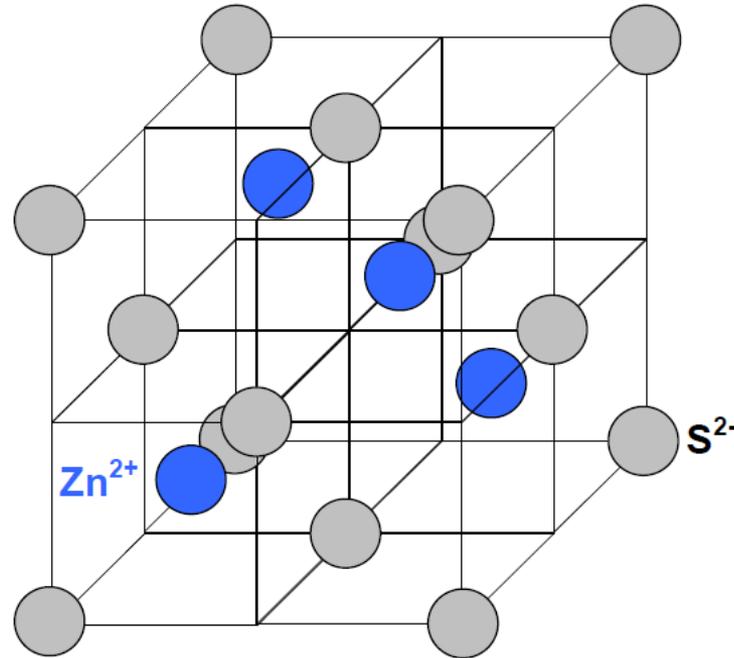


Construction : Structure cubique P de Ba^{2+} et un Ti^{4+} au centre + les O^{2-} aux centres des faces

Réseau : Cubique P

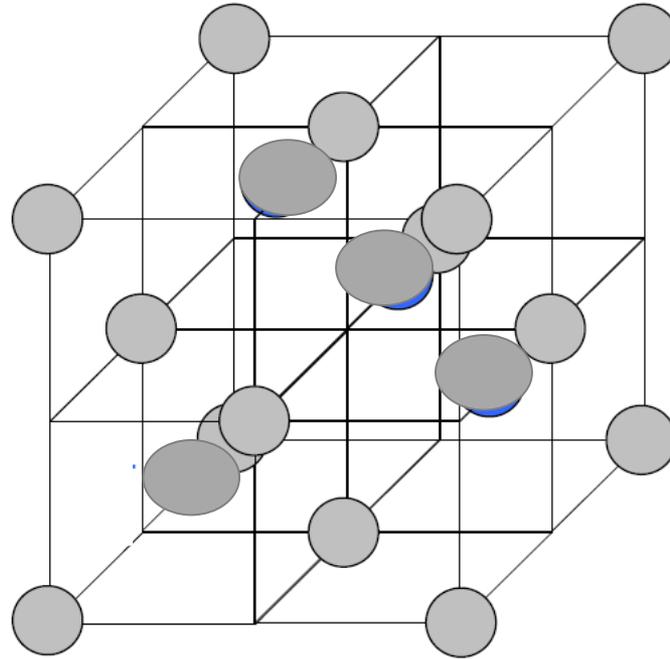
Motif : Ba (000) $\text{Ti}(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ $\text{O}(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

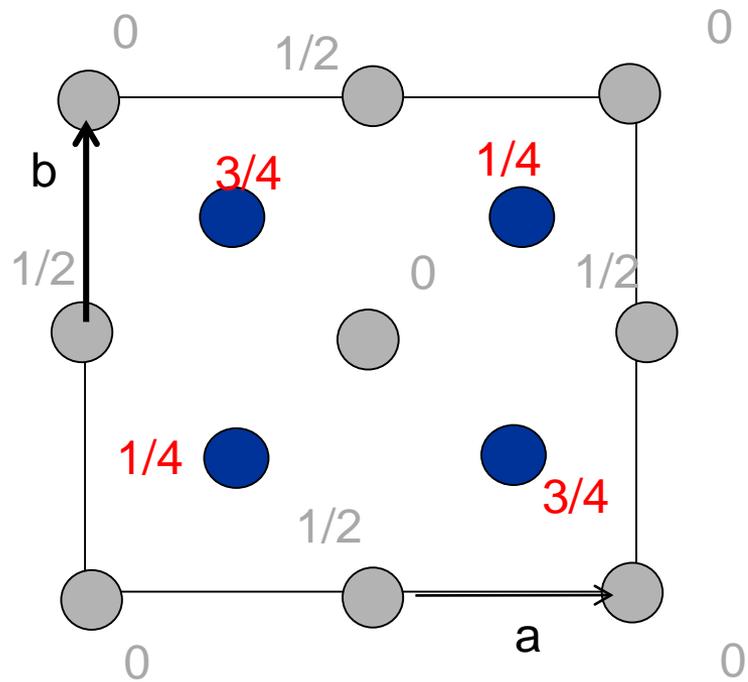
4) Structure type blende (ZnS) ou diamant (C) :

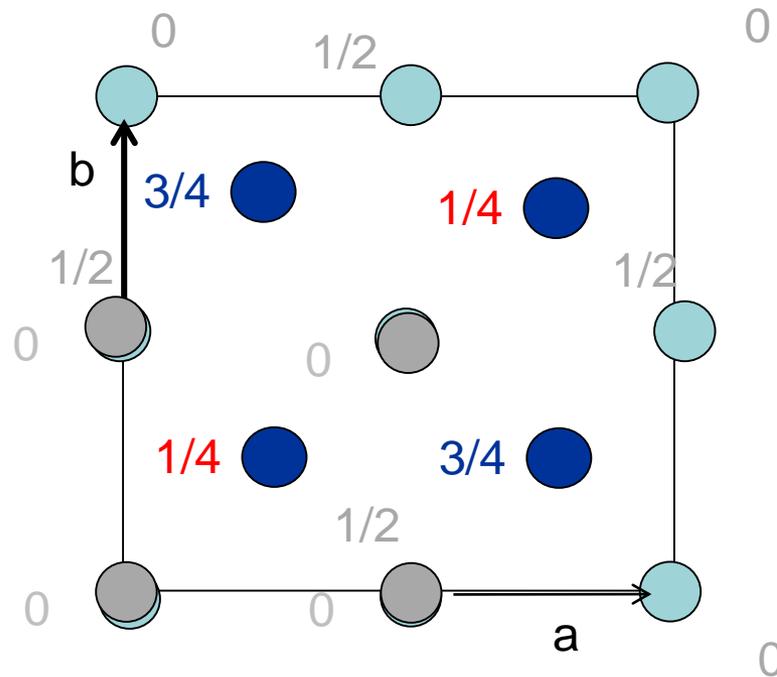


Construction : Structure cubique F + la moitié des sites tétraédriques occupés

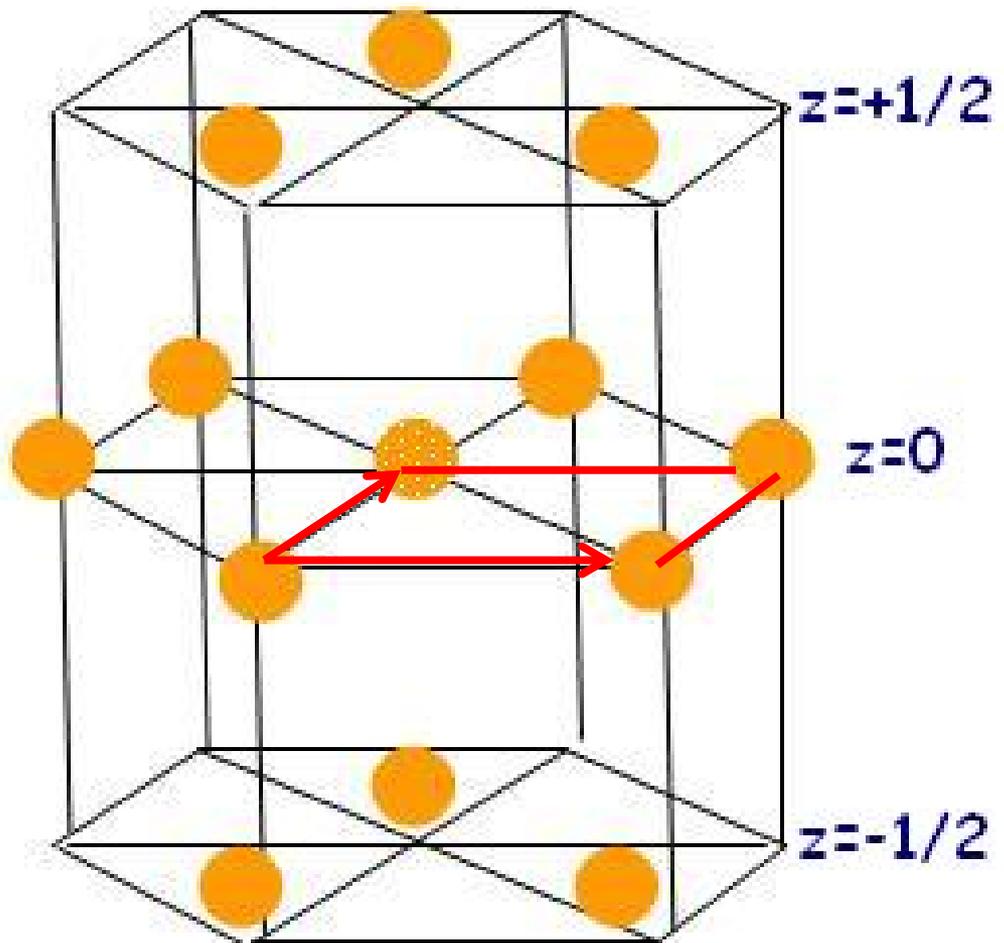
4) diamant (C=●) :

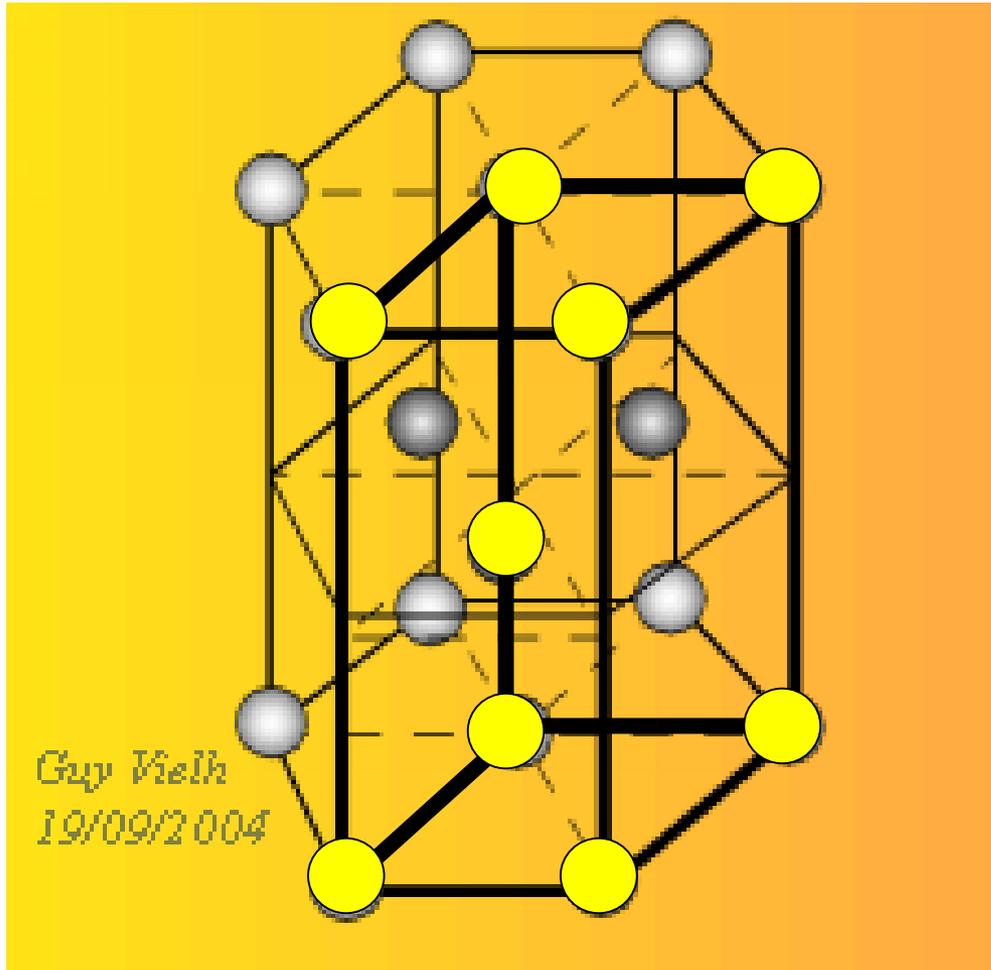






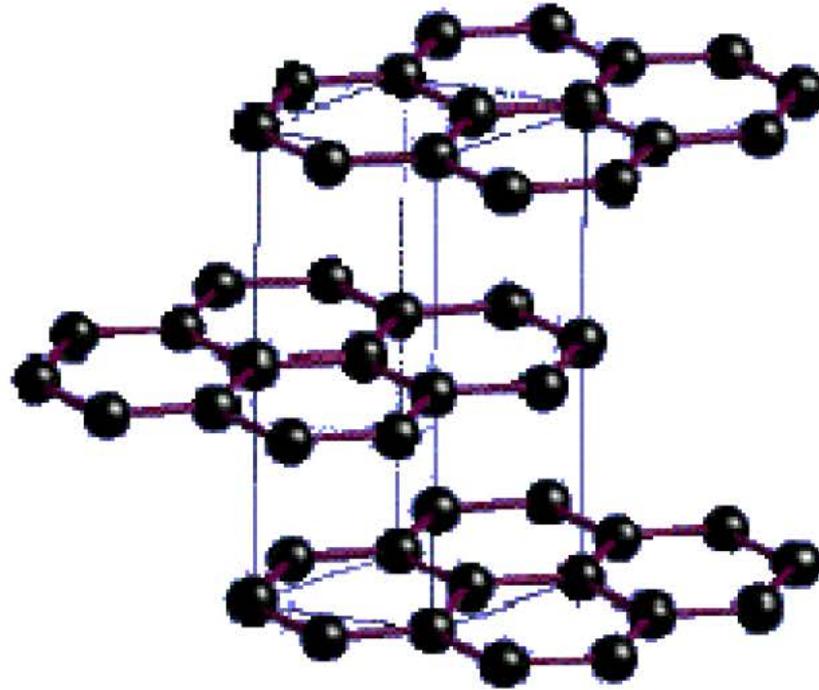
Réseau : Cubique F ○
Motif : S^{2-} (000) Zn^{2+} ($1/4$ $1/4$ $1/4$)



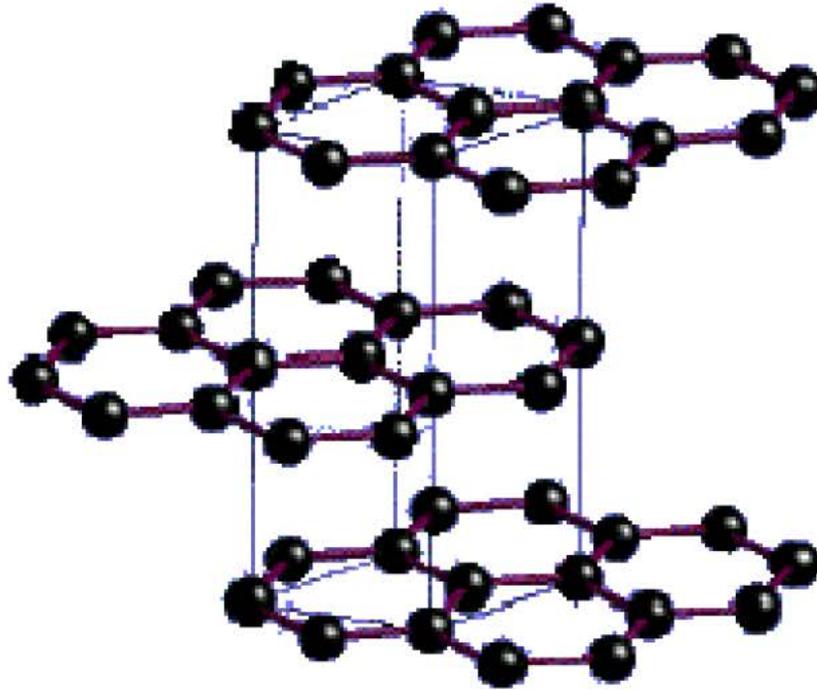


Héxagonal : P
Mg (0,0,0) et Mg ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$)

6) Structure type graphite



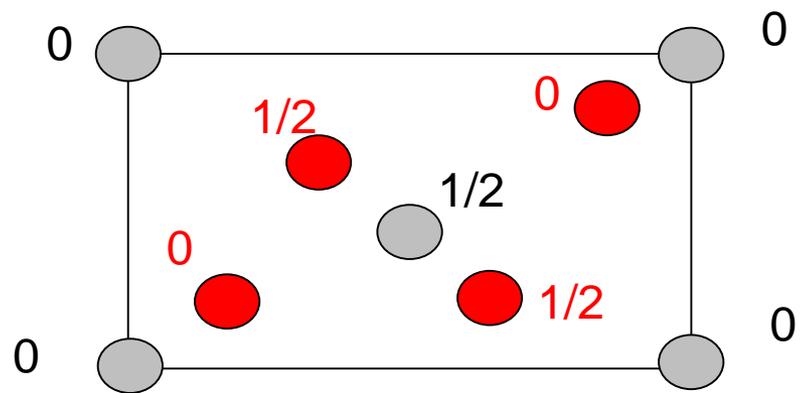
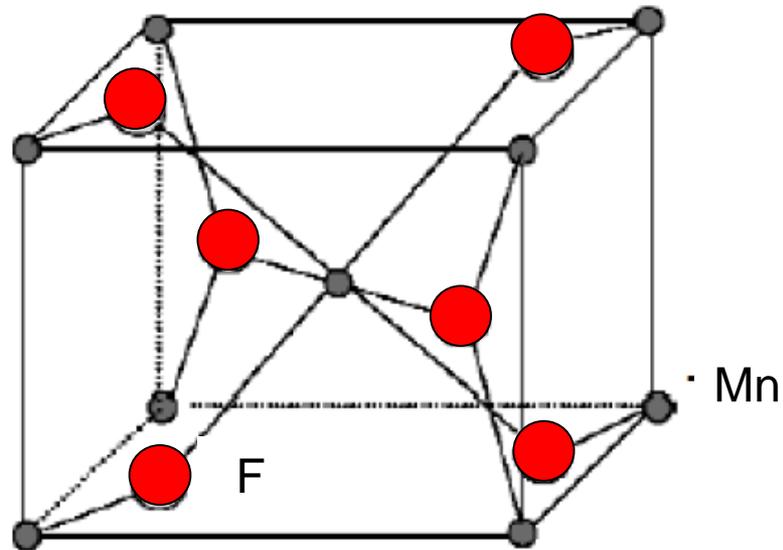
6) Structure type graphite

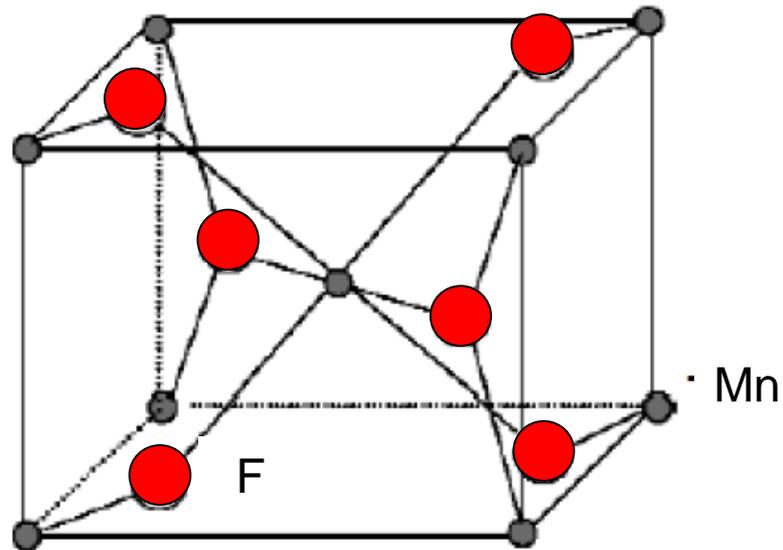


Construction : Structure hexagonale P de Carbone C

Réseau : hexagonal P

Motif : C (0 0 0) C (2/3, 1/3, 0) C(1/3, 2/3, 1/2)

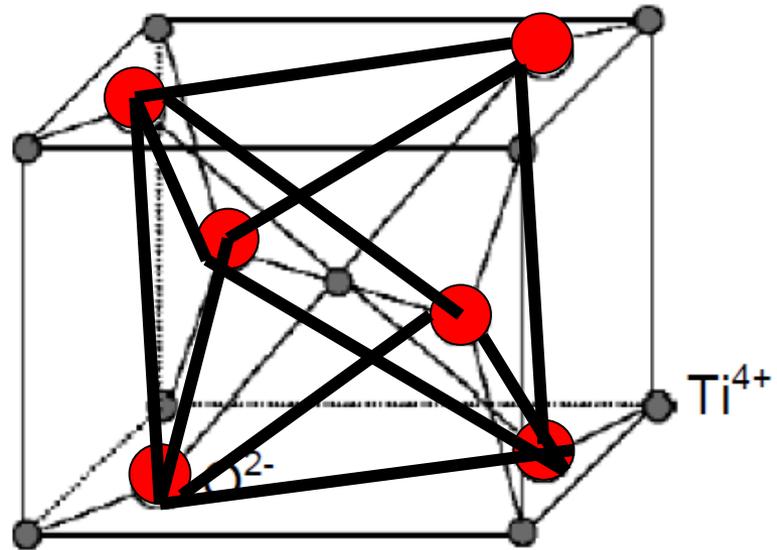




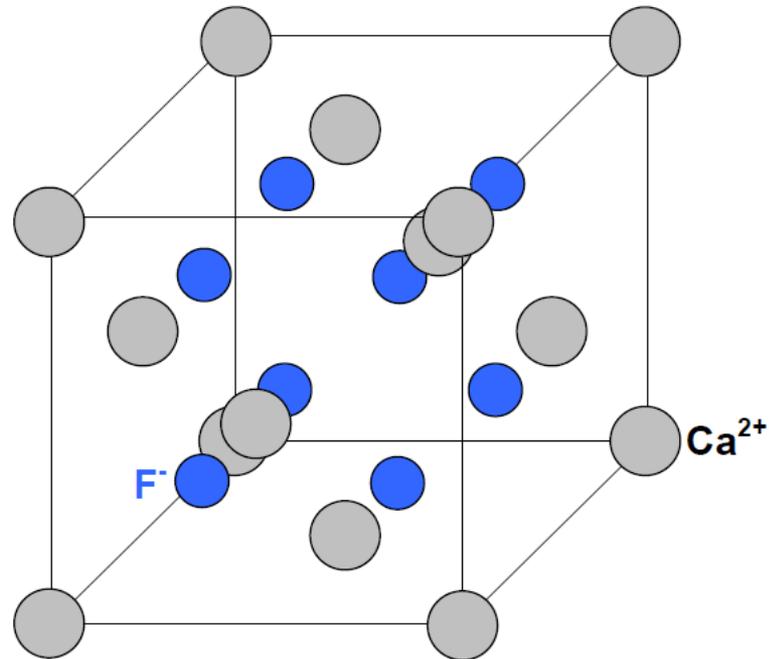
Réseau : Cubique P

Motif : 2 MnF₂ : Mn (0 0 0) Mn(1/2 1/2 1/2) F
 (x,x,0) F (-x-x,0) F(1/2-x, 1/2+x, 1/2)
 F(1/2+x,1/2-x,1/2)

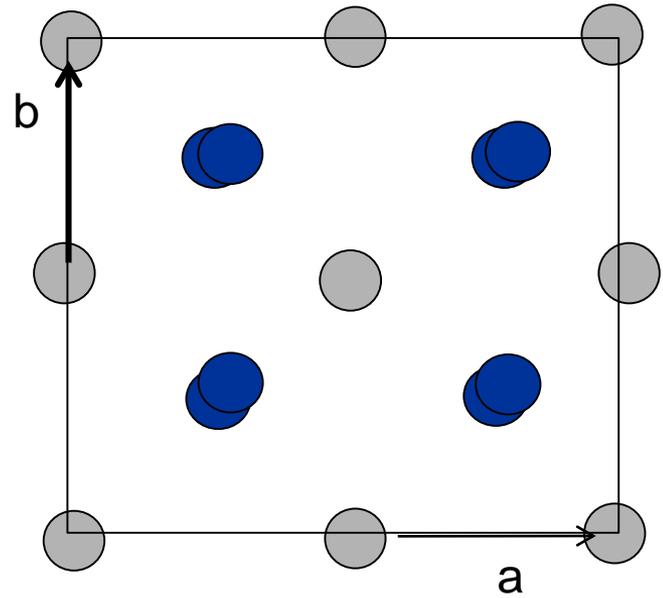
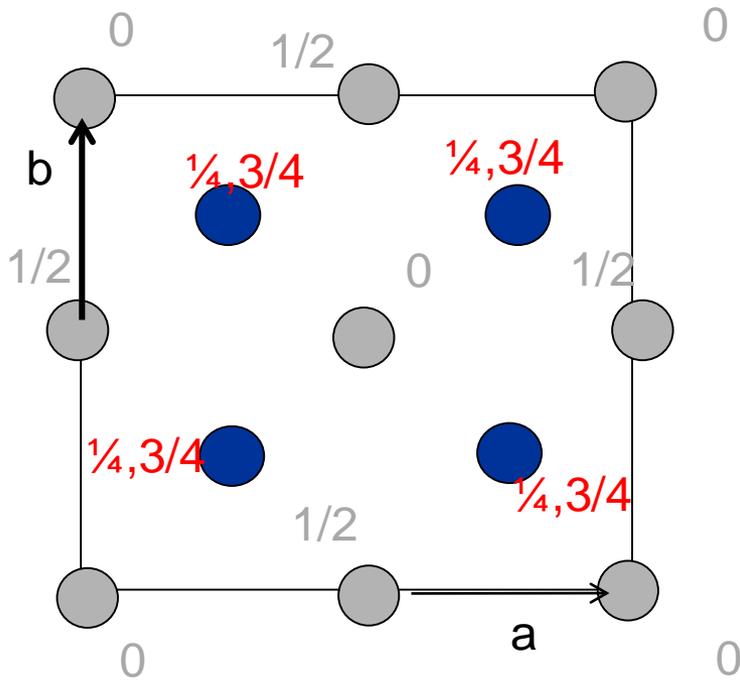
5) Structure type rutile (TiO_2)



7) Structure type fluorine (CaF₂)



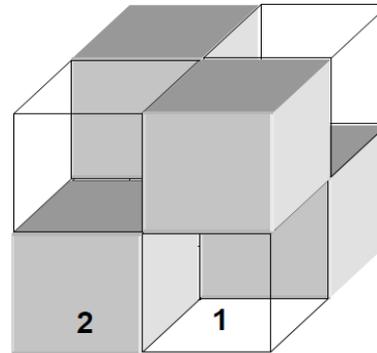
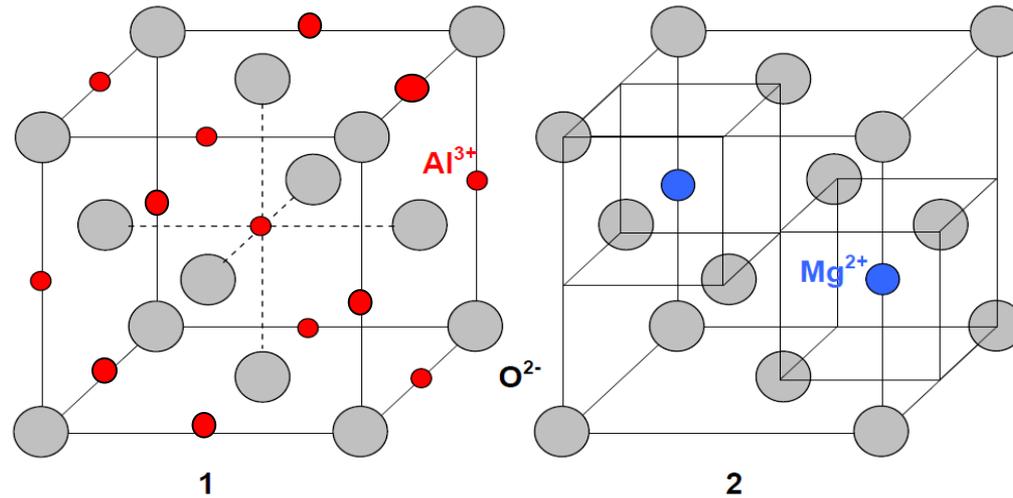
Construction : Structure cubique F de Ca²⁺ +
tous les sites tétraédriques occupés par F⁻



Réseau : Cubique F

Motif : Ca (0 0 0) F(1/4 1/4 1/4) F(3/4 3/4 3/4)

8) Structure type spinelle (MgAl_2O_4) : Optionnel



Construction : Sous-cubes de Structure cubique F d' O^{2-} .
1 sur 2 avec des Al^{3+} en site octaédrique et l'autre avec
des Mg^{2+} en site tétraédrique (la moitié)

Réseau : Cubique F

Motif : 2 formules chimiques

III-2-3 Symétrie et groupe d'espace

III-2-1-1 Définition

- 1) Un cristal présente des opérations de symétrie de position.
- 2) L'ensemble des opérations de symétrie de position d'un cristal forme le **groupe d'espace** (il y en a 230 à 3D)

III-2-1-2 Nomenclature pour le groupe d'espace

4 symboles

1^{er} symbole : La lettre correspondant au mode de réseau

2^{ème} symbole : Nom de l'opération de symétrie de degré de symétrie le + élevé
Définit l'axe primaire

3^{ème} symbole : Nom de l'opération de symétrie de d° de symétrie juste inférieur
Définit la direction de l'axe secondaire

4^{ème} symbole : Nom de l'opération de symétrie de d° de symétrie encore inférieur
Définit la direction de l'axe tertiaire

Ex. : P 4 3 2

Conventions d'axes pour les groupe d'espace

Système de Bravais	Axe Primaire	Axe Secondaire	Axe tertiaire
Triclinique	/	/	/
Monoclinique	Axe 2 (b ou c)	/	/
Orthorhombic	/	/	/
Tétragonal	Axe 4, c	a,b	Bissectrice de a et b
Trigonal	Axe 3	Axe 2	/
Hexagonal	Axe 6 (c)	a,b, a+b	Bissectrice des axes secondaires
Cubique	Axe 4, a	Axe 3 (diagonale du cube)	Axe 2 (diagonale des faces)

III-2-1-3 Détermination du groupe d'espace

- 1) Trouver la maille et le mode de réseau (en cherchant les points équivalents ayant même environnement 3D)
- 2) Trouver le système de Bravais et définir les axes primaires...
- 3) Déterminer les opérations de symétrie de position attendues selon les 3 axes
- 4) Chercher ces opérations de symétrie : position exacte...
- 5) Nommer les opérations dans l'ordre du degré de symétrie le plus élevé

III-2-1-4 : Système cristallin

- On classe les groupes d'espace en 7 systèmes cristallins identiques aux systèmes de Bravais
- Pour cela il faut trouver le groupe ponctuel associé au groupe d'espace : en transformant les opérations à glissement en opérations sans glissement
- Ex: $P6_3/m m c$ devient $6/m m m$

EXEMPLE DE FICHE DES TABLES INTERNATIONNALES DE CRISTALLOGRAPHIE

$P 2_1 2_1 2_1$

No. 19

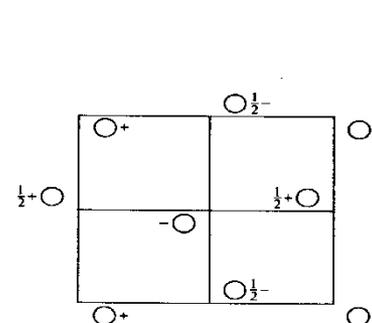
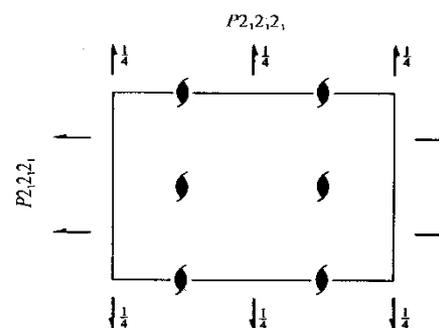
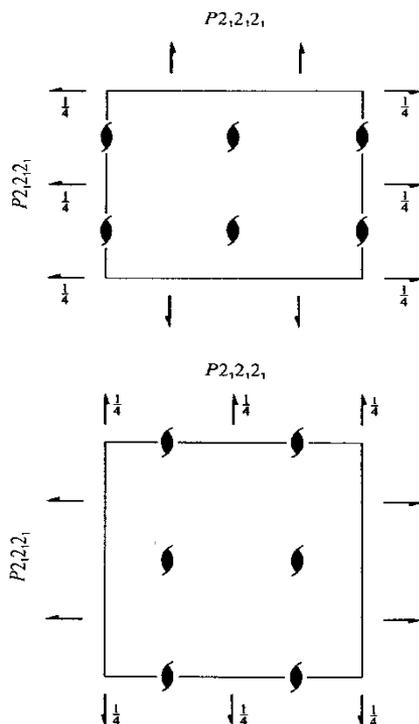
D_2^4

$P 2_1 2_1 2_1$

222

Orthorhombic

Patterson symmetry $P m m m$



Origin at midpoint of three non-intersecting pairs of parallel 2_1 axes

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{2},0) 0,y,\frac{1}{2}$ (4) $2(\frac{1}{2},0,0) x,\frac{1}{2},0$

EXEMPLE DE FICHE DES TABLES INTERNATIONNALES DE CRISTALLOGRAPHIE (SUITE)

CONTINUED

No. 19

$P 2_1 2_1 2_1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 a 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$

General:

$h00: h = 2n$

$0k0: k = 2n$

$00l: l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p 2g g$

$a' = a$ $b' = b$

Origin at $\frac{1}{2}, 0, z$

Along [100] $p 2g g$

$a' = b$ $b' = c$

Origin at $x, \frac{1}{2}, 0$

Along [010] $p 2g g$

$a' = c$ $b' = a$

Origin at $0, y, \frac{1}{2}$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P 1 1 2_1$ ($P 2_1$) 1; 2

[2] $P 1 2_1 1$ ($P 2_1$) 1; 3

[2] $P 2_1 1 1$ ($P 2_1$) 1; 4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P 2_1 2_1 2_1$ ($a' = 3a$ or $b' = 3b$ or $c' = 3c$)

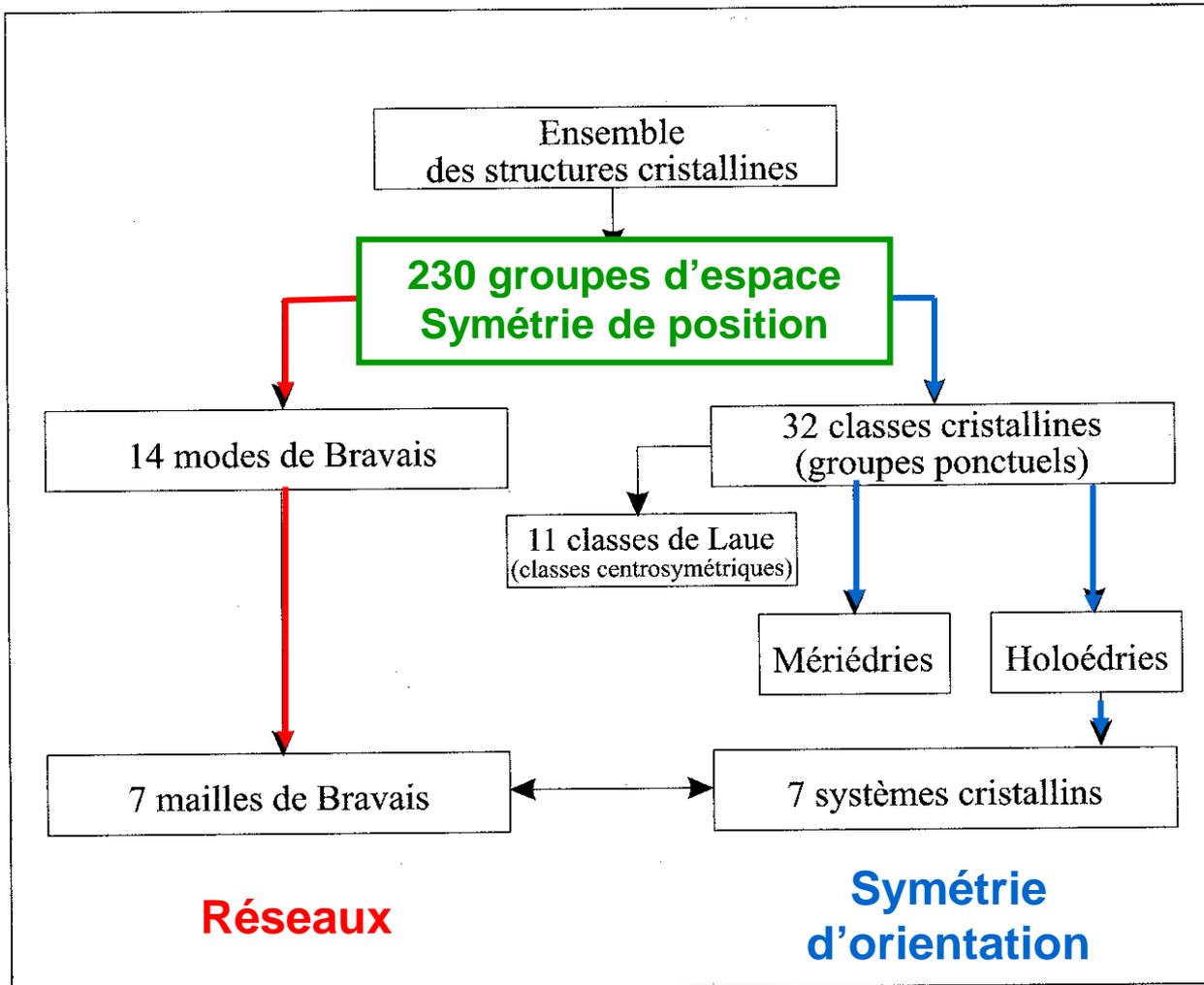
Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P b c a$; [2] $P n m a$; [2] $P 4_1 2_1 2$; [2] $P 4_3 2_1 2$; [3] $P 2_1 3$

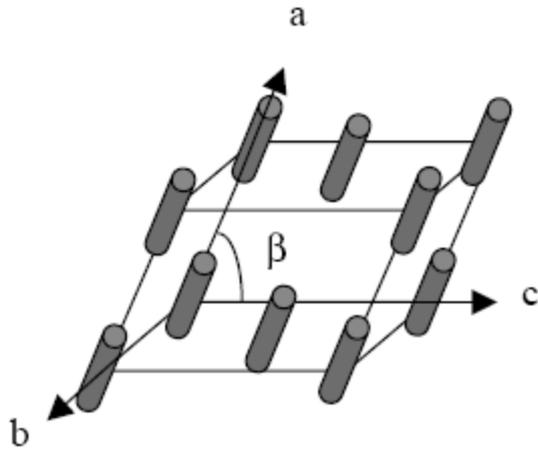
II [2] $A 2_1 2_2 2$ ($C 2 2 2_1$); [2] $B 2 2_1 2$ ($C 2 2 2_1$); [2] $C 2 2 2_1$; [2] $I 2_1 2_1 2_1$; [2] $P 2 2_1 2_1$ ($2a' = a$) ($P 2_1 2_1 2_1$);

[2] $P 2_1 2 2_1$ ($2b' = b$) ($P 2_1 2_1 2$); [2] $P 2_1 2_1 2$ ($2c' = c$)

III-2-4 RESUME



TD. Groupe d'espace



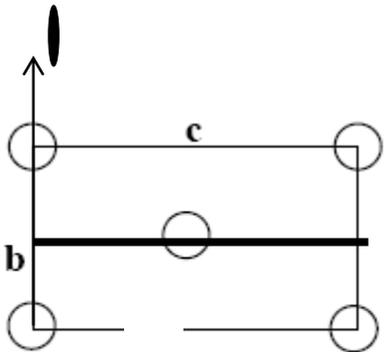
1) On considère la structure monoclinique ci-dessous.

Les objets grisés sont soit :

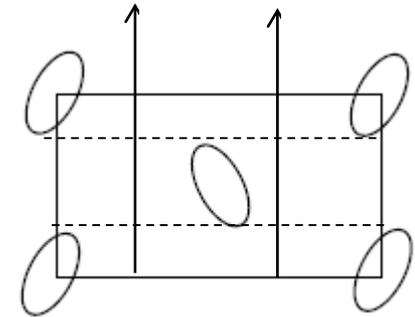
- des molécules cylindriques

- des molécules non cylindriques mais centro-symétriques

Dans les plans (b,c), on obtient les 2 cas suivants



$A2/m$

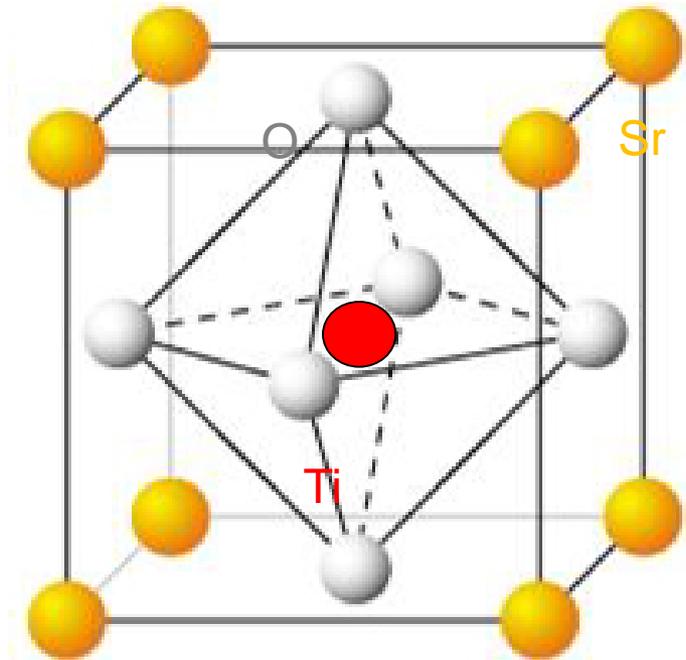


$P2_1/c$

Cas des pérovskites

système : cubique

motif : Sr (0,0,0), Ti ($1/2, 1/2, 1/2$) et O ($1/2, 1/2, 0$), ($1/2, 0, 1/2$), ($0, 1/2, 1/2$).



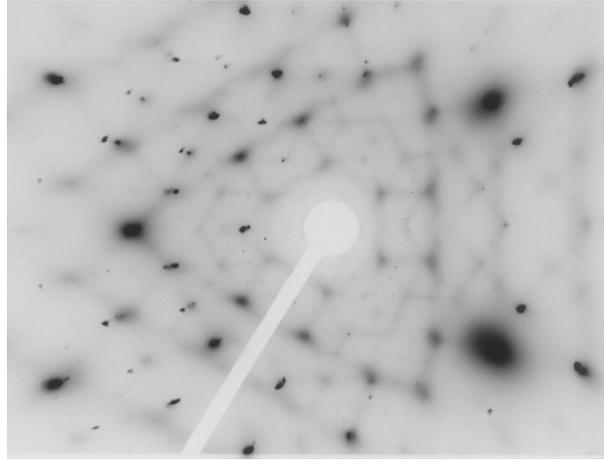
Formule chimique : SrTiO₃

Environnement Ti : octaèdre

Tous les atomes de même nature : Cubique P

Groupe : Pm3m

IV RESEAU RECIPROQUE



Réseau Réciproque (RR) outil pour comprendre les clichés de diffraction

IV-1 Définition

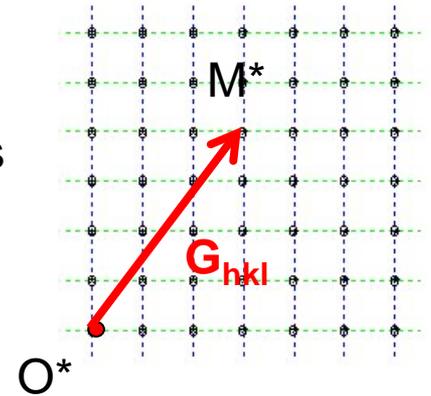
$$1) \quad \vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V} \quad V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

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

**POUR UNE MAILLE a,b,c
PRIMITIVE**

Tout nœud du RR est relié au nœud origine par :

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \begin{pmatrix} \vec{a}^* & \vec{b}^* & \vec{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad h,k,l \text{ entiers}$$



IV-2 Propriétés

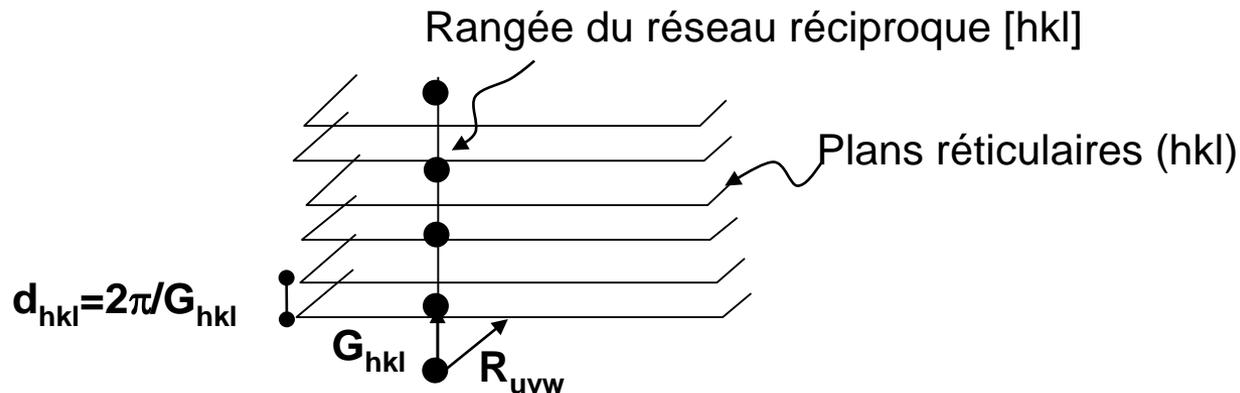
IV-2-1 : Relation RR et RD

a) Le RR a les mêmes symétries d'orientation que le RD

→ Il appartient au même système

b) Le RR est dual du RD

IV-2-2 Plans réticulaires et distance interréticulaire



1) Tout vecteur du RR \vec{G}_{hkl} est perpendiculaire à la famille de plans réticulaires (hkl)

2) La distance entre nœuds, distance interréticulaire est $d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$

Démonstration :

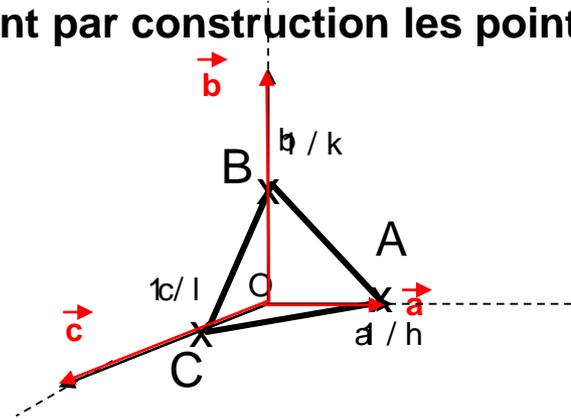
- Le plan (hkl) le plus proche de l'origine contient par construction les points : A,B,C

$$OA = \vec{a}/h \quad OB = \vec{b}/k \quad OC = \vec{c}/l$$

\vec{G}_{hkl} est normal aux plans (hkl), si

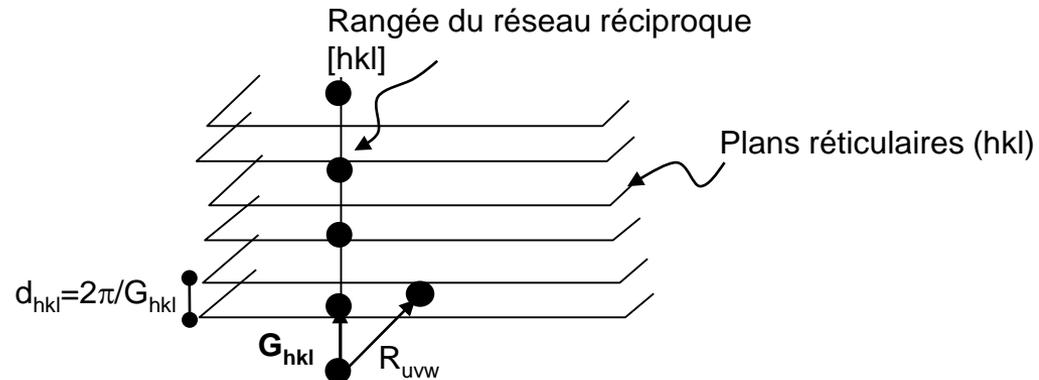
$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{AB} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (\vec{b}/k - \vec{a}/h) = 0$$

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{AC} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (\vec{c}/l - \vec{a}/h) = 0$$



- Le vecteur liant l'origine à un nœud (u,v,w) du plan de la famille (hkl) le plus proche de O est \vec{R}_{uvw} et ses coordonnées vérifient $hu + kv + lw = 1$. La distance interréticulaire d_{hkl} vaut :

$$d_{hkl} = \frac{\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_{uvw}}{\|\vec{G}_{hkl}\|} = \frac{2\pi(hu + kv + lw)}{\|\vec{G}_{hkl}\|} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$$

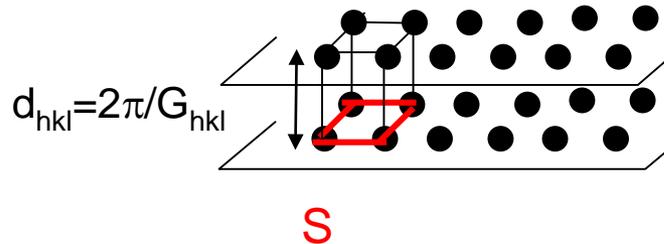


IV-2-3 Densité de nœuds d'un plan réticulaire

On montre que la densité de nœuds D dans un plan réticulaire (h,k,l) est proportionnelle à d_{hkl}

Démonstration :

Maille primitive $V = Sd_{hkl}$ $D = 1/S = d_{hkl}/V$



IV-2-4 Rangées réticulaires

1) Toute rangée du réseau direct est perpendiculaire à une famille de plans du réseau réciproque

2) La distance entre plans vaut : $d_{uvw} = \frac{2\pi}{\|\vec{R}_{uvw}\|}$

IV-3 Calculs dans le réseau réciproque

IV-3-1 Distances interréticulaires et volume de maille

$$V^* = 2\pi V^{-1}$$

$$(G^*) = 2\pi(G)^{-1}$$

Système triclinique :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos(\gamma^*) + 2klb^* c^* \cos(\alpha^*) + 2lhc^* a^* \cos(\beta^*)}}$$

$$V = abc \sin \alpha \sin \beta^* \sin \gamma$$

Système monoclinique :

$$d_{hkl} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac}}}$$

$$\beta^* = \pi - \beta$$

$$\alpha = \gamma = \pi / 2$$

$$b^* = 2\pi / b$$

$$a^* = \frac{2\pi}{a \sin \beta}$$

$$c^* = \frac{2\pi}{c \sin \beta}$$

$$V = abc \sin \beta$$

Système hexagonal :

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

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Système rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a(1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}}$$

$$V = a^3(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{\frac{1}{2}}$$

Système orthorhombique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}}$$

$$V = abc$$

Système tétragonal :

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

$$V = a^2b$$

Système cubique :

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

IV-3-2 Cas des mailles non primitives - Règles d'existence pour les indices h,k,l

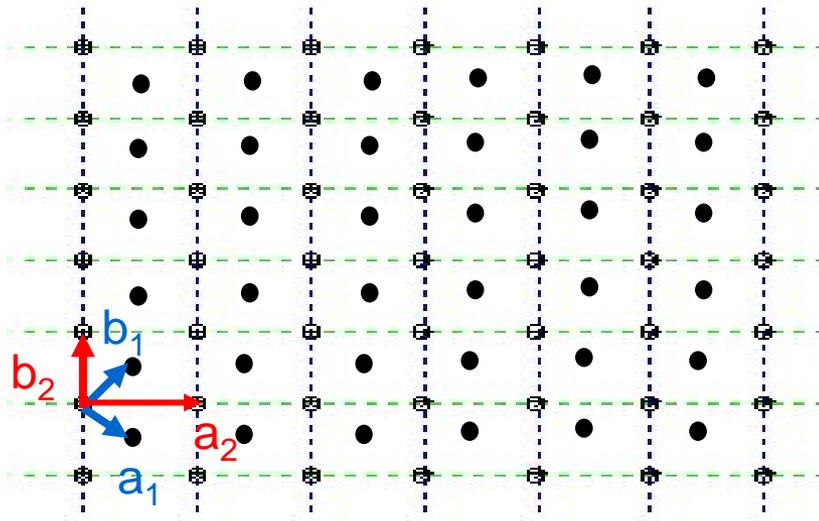
a_2, b_2, c_2 : maille non primitive

a_1, b_1, c_1 : maille primitive

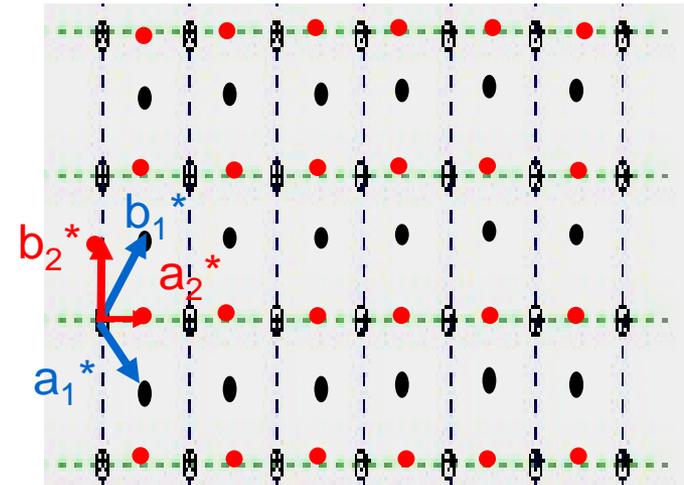
a_2^*, b_2^*, c_2^* : maille non primitive

a_1^*, b_1^*, c_1^* : maille primitive

RD



RR



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

$$\vec{a}_2^* = \frac{2\pi(\vec{b}_2 \wedge \vec{c}_2)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{c}_2)} = 1/2(\vec{a}_1^* + \vec{b}_1^*)$$

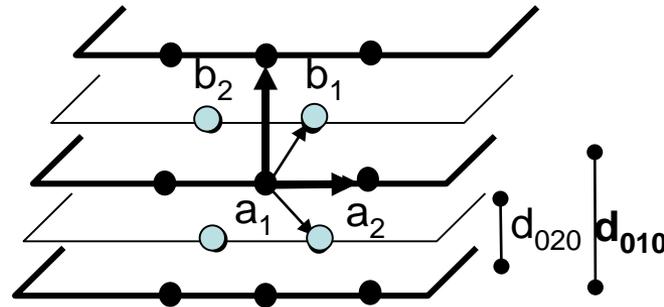
$$\vec{b}_2^* = \frac{2\pi(\vec{c}_2 \wedge \vec{a}_2)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{c}_2)} = 1/2(\vec{b}_1^* - \vec{a}_1^*)$$

Le RR défini par a_2^*, b_2^*, c_2^* est identique au RR correct défini par a_1^*, b_1^*, c_1^* si on ajoute des règles sur l'existence des nœuds h,k,l

IV-3-2 Cas des mailles non primitives - Règles d'existence pour les indices h,k,l

Mode	I	F	C
Règle d'existence	$h+k+l=2n$	h,k,l même parité	$h+k=2n$

Règles d'existence pour les indices h,k,l définissant une famille de plans réticulaire

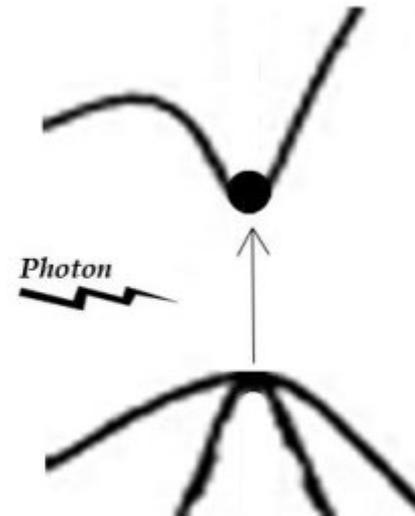
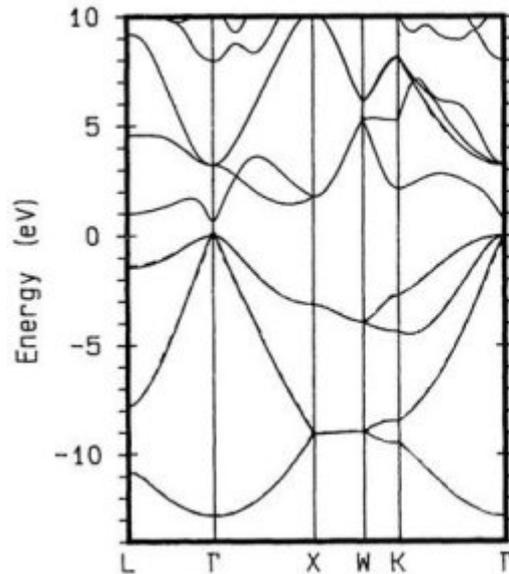
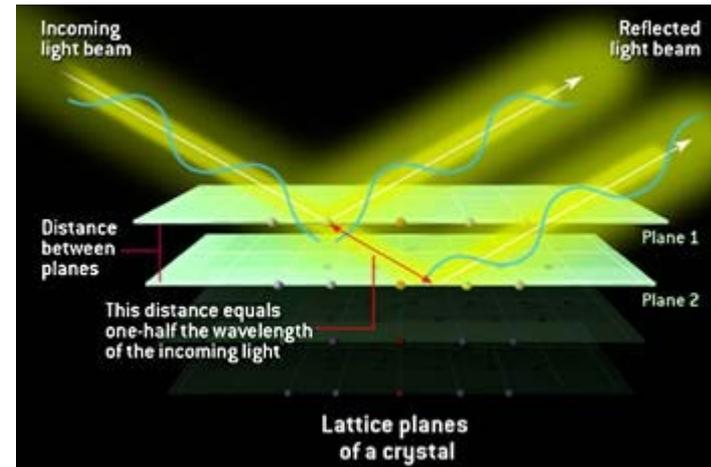
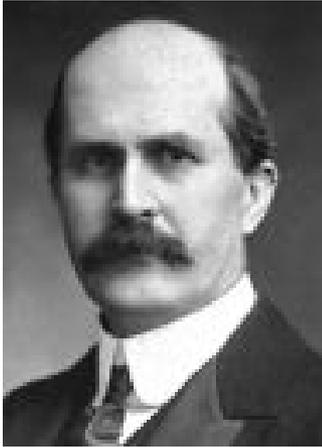


Dans le cas d'un mode non primitif, la famille de plans (010) n'est pas une famille de plans réticulaires car elle oublie les nœuds bleus. La famille (020) est une famille de plans réticulaires
Il y a donc une règle sur les indices h,k,l de ces familles : identique à la règle sur les RR des mailles non primitives

Mode	I	F	C
Règle sur les familles de plans	$h+k+l=2n$	h,k,l même parité	$h+k=2n$

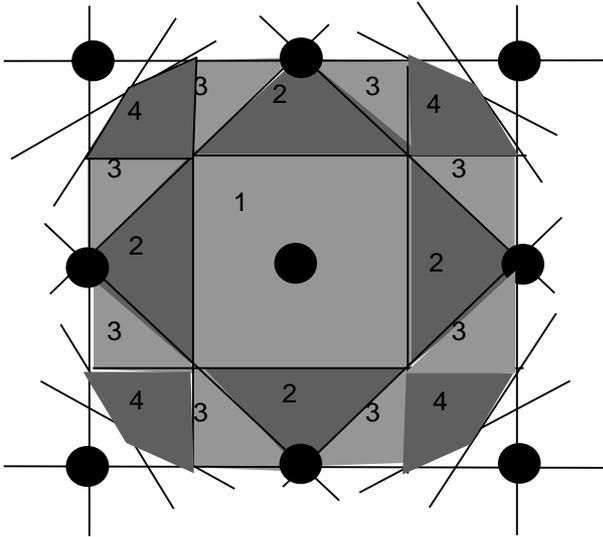
IV- 4 Loi de Bragg et zones de Brillouin

IV- 4 -1 Origine de leur importance

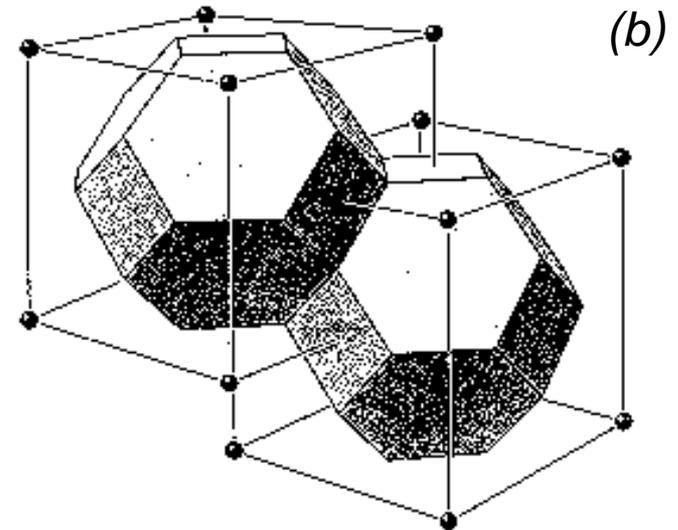
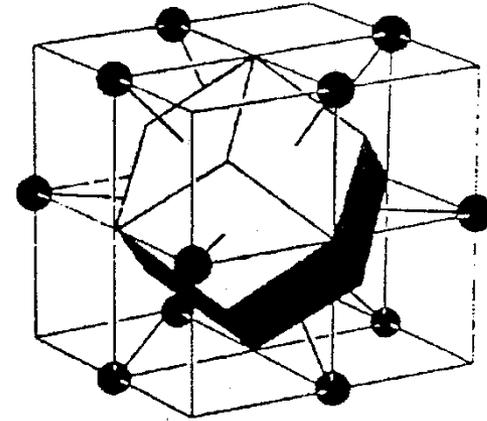


IV- 4 -2 Définition de la zone de Brillouin:

L'ensemble des points qui vérifient $\Delta\vec{k}=\vec{G} \rightarrow$ plans médiateurs du segment porté par \vec{G}



Zones de Brillouin d'un réseau 2D carré.

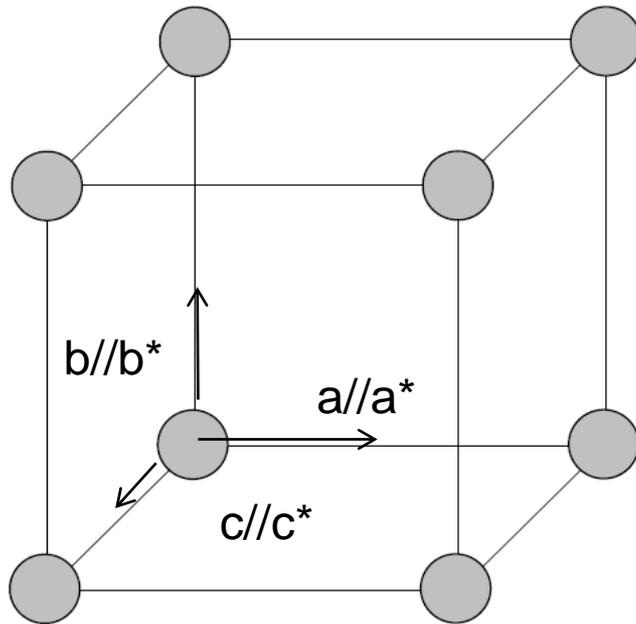


Première zone de Brillouin de réseaux directs cubique I (a) et cubique F (b)

TD5 : Réseau réciproques et plans réticulaires

Cas d'un cubique P :

Rappel : $\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V}$ $\vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V}$ $\vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V}$ $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$

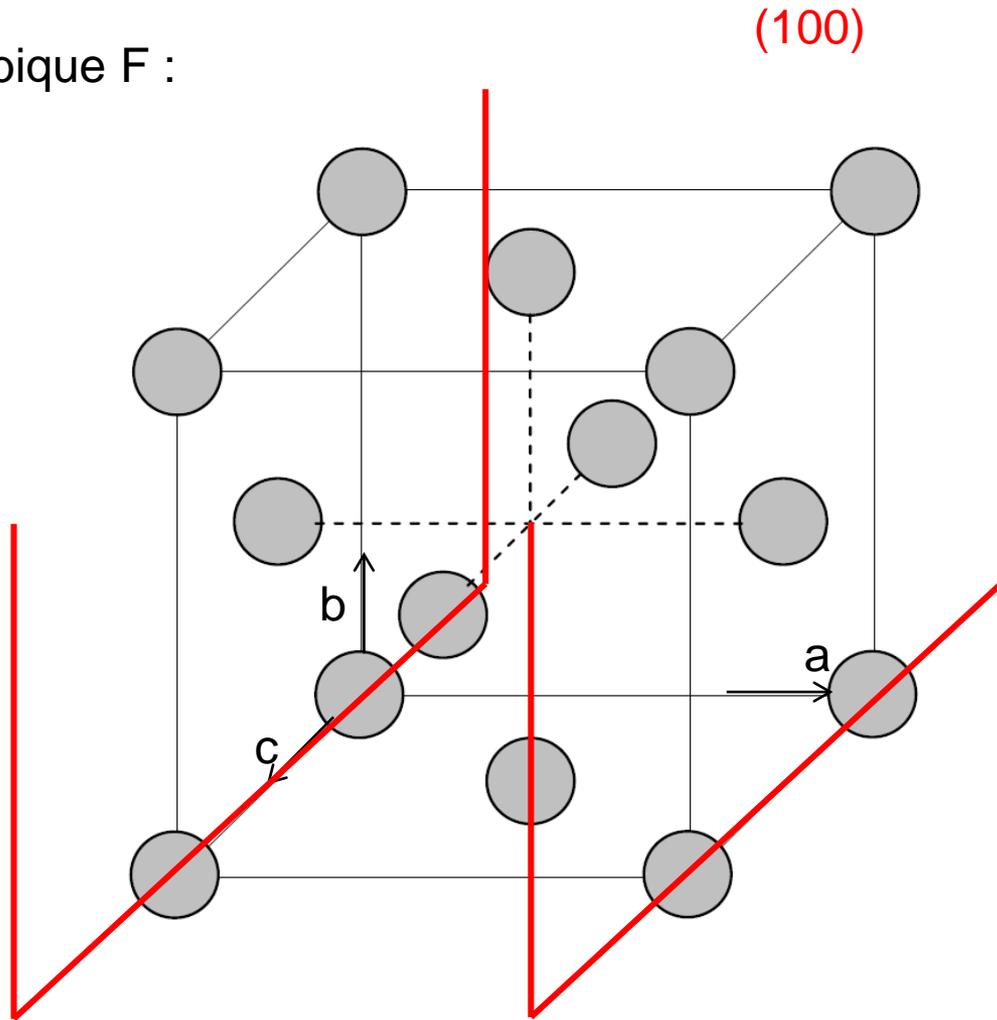


$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V} = \frac{2\pi(bc)\mathbf{u}_a}{abc} = \frac{2\pi\mathbf{u}_a}{a}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V} = \frac{2\pi(ca)(\overline{\mathbf{u}}_b)}{abc} = \frac{2\pi(\overline{\mathbf{u}}_b)}{b} = \frac{2\pi(\overline{\mathbf{u}}_b)}{a}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V} = \frac{2\pi(ab)(\overline{\mathbf{u}}_c)}{abc} = \frac{2\pi(\overline{\mathbf{u}}_c)}{c} = \frac{2\pi(\overline{\mathbf{u}}_c)}{a}$$

Cas d'un cubique F :



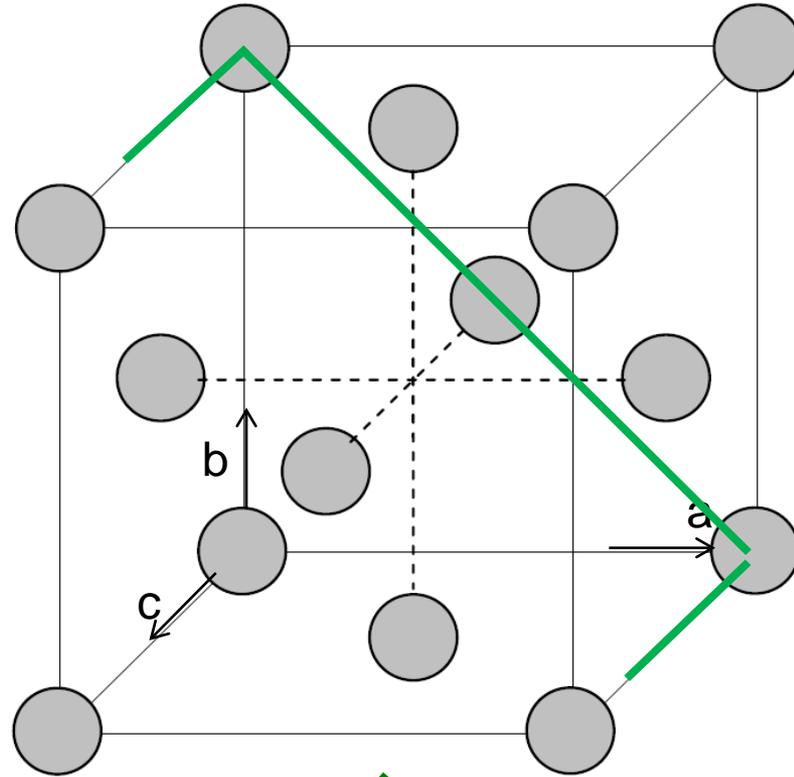
(100) 

Pas une famille de plans réticulaires

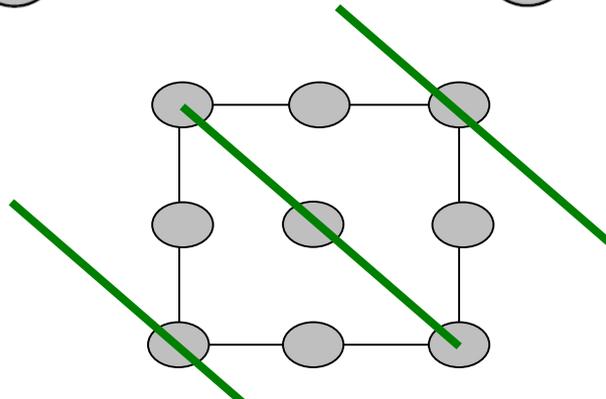
(200) 

une famille de plans réticulaires

Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)

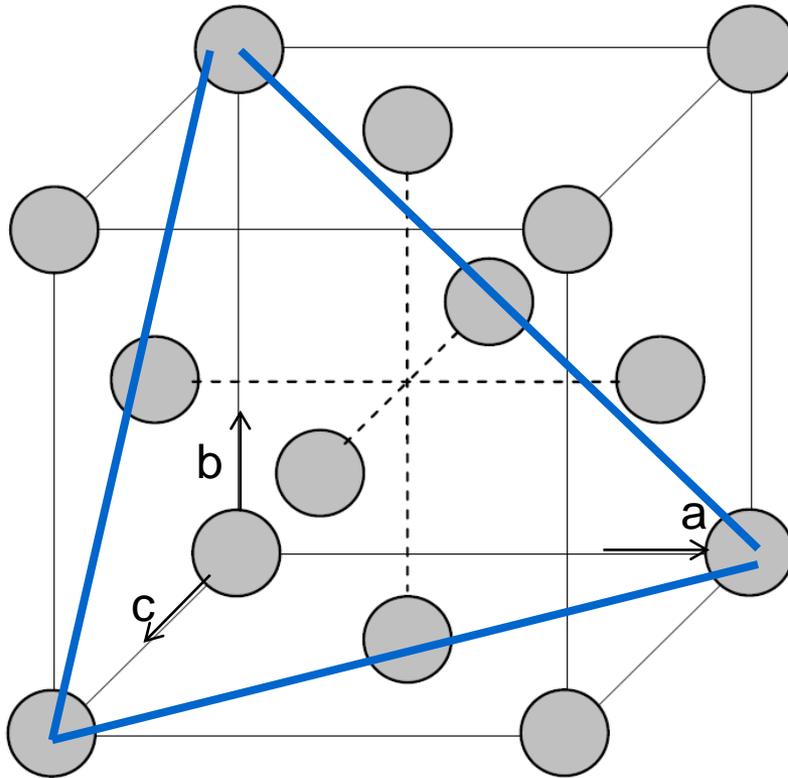


(110) Avec $d = a/\sqrt{2}$



Ce n'est pas une
famille de plans
réticulaires

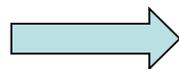
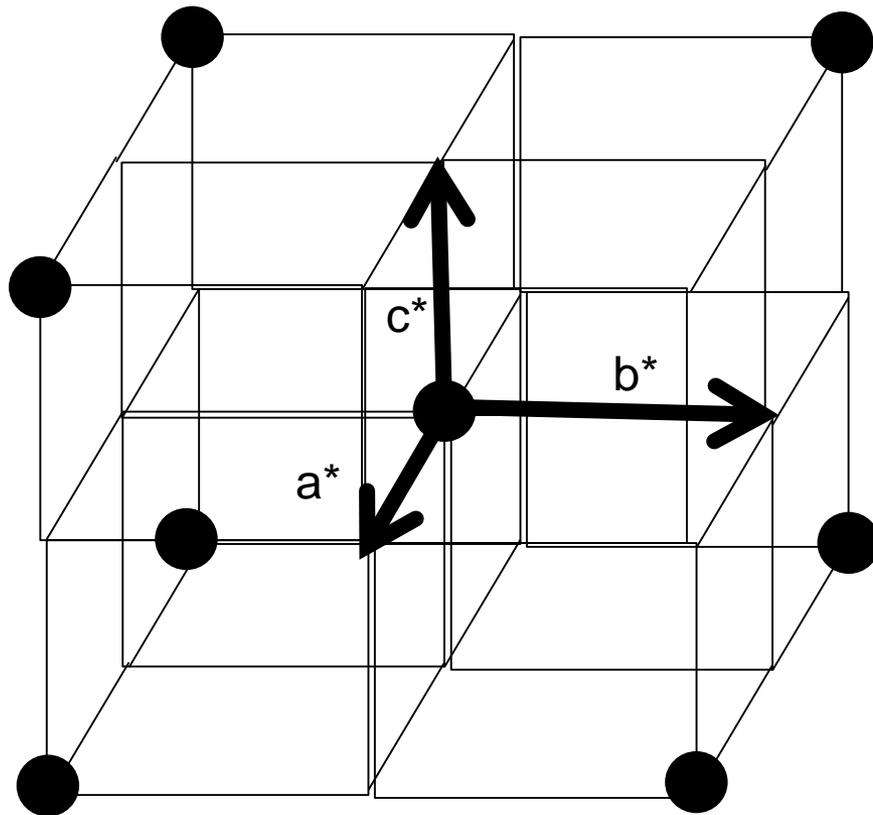
Plan réticulaire réseau cubique F (faces centrées)



(111) Avec $d = a/\sqrt{3}$

➔ C'est une famille de plans réticulaires

Règles : h,k,l même parité



RR cubique F est cubique I

Déduire la distance interréticulaire d_{hkl}

Rappel : $d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}}$

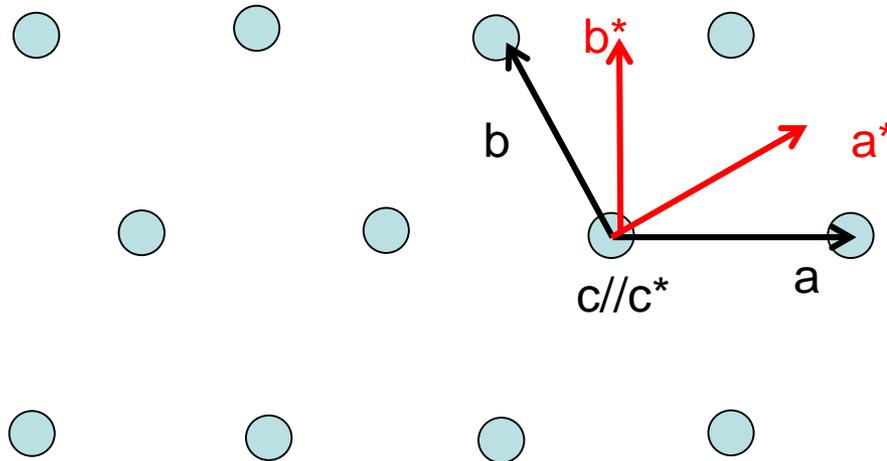
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{|\overrightarrow{h\vec{a}^*} + \overrightarrow{k\vec{b}^*} + \overrightarrow{l\vec{c}^*}|^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{\left| h \frac{2\pi (\vec{u}_a)}{a} + k \frac{2\pi (\vec{u}_b)}{a} + l \frac{2\pi (\vec{u}_c)}{a} \right|^2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{\left(h \frac{2\pi (\vec{u}_a)}{a} + k \frac{2\pi (\vec{u}_b)}{a} + l \frac{2\pi (\vec{u}_c)}{a} \right) \left(h \frac{2\pi (\vec{u}_a)}{a} + k \frac{2\pi (\vec{u}_b)}{a} + l \frac{2\pi (\vec{u}_c)}{a} \right)}}$$

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

Calculer le réseau réciproque d'un réseau hexagonal

Rappel : $\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V}$ $\vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V}$ $\vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V}$ $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$



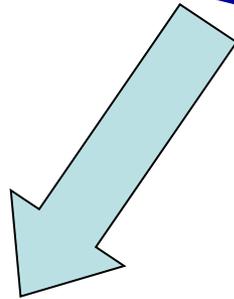
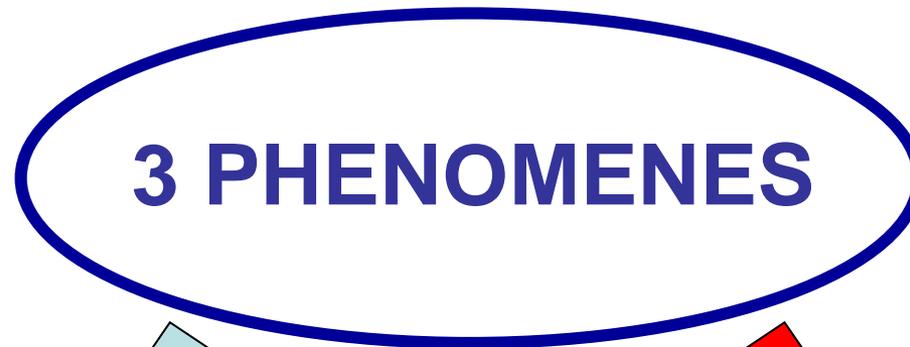
$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V} = \frac{2\pi bc (\vec{u}_{a^*})}{abc \cos(\vec{u}_{a^*}, \vec{u}_a)} = \frac{2\pi (\vec{u}_{a^*})}{a \cos 30^\circ} = \frac{4\pi (\vec{u}_{a^*})}{a\sqrt{3}}$$

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

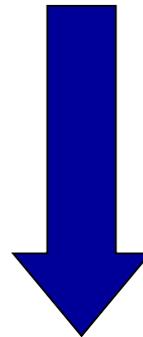
$$\vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V} = \frac{2\pi ac (\vec{u}_{b^*})}{ab c \cos(\vec{u}_{b^*}, \vec{u}_a)} = \frac{2\pi (\vec{u}_{b^*})}{a \cos 30^\circ} = \frac{4\pi (\vec{u}_{b^*})}{a\sqrt{3}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V} = \frac{2\pi ab \sin 120^\circ (\vec{u}_{c^*})}{ab c \cos(\vec{u}_{c^*}, \vec{u}_a)} = \frac{2\pi (\vec{u}_{c^*})}{a \cos 30^\circ} = \frac{2\pi (\vec{u}_{c^*})}{c}$$

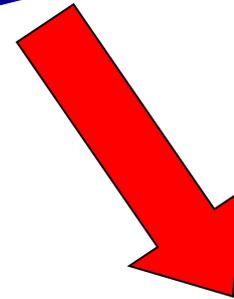
V INTERACTION RX-MATIERE



ABSORPTION



REFRACTION



DIFFRACTION

V INTERACTION RX-MATIERE

V- 1-1 Absorption



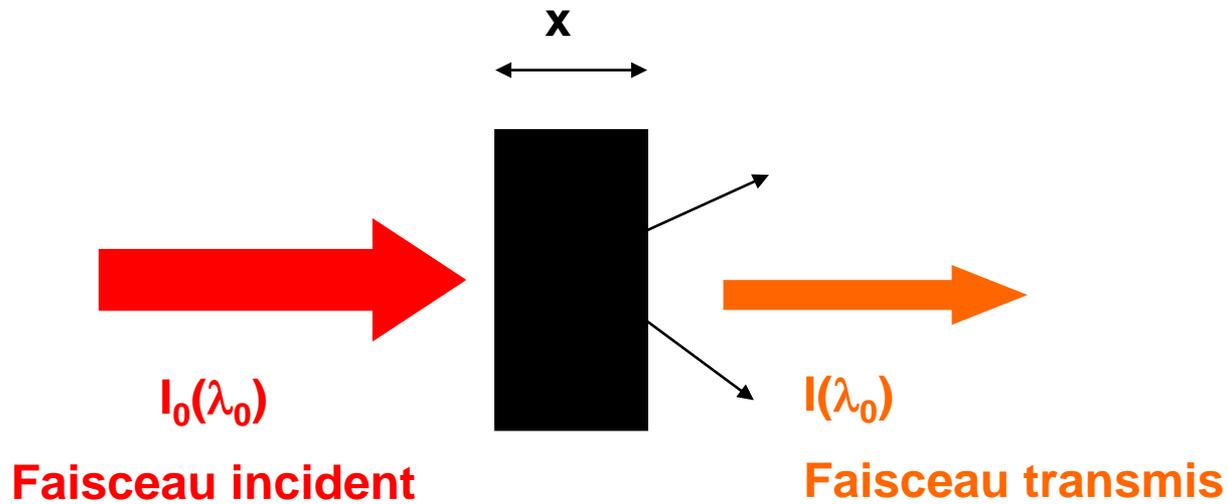
Une des 1^{ère} radios (main de Mme Röntgen)



Aujourd'hui combien de radios par jour?

V INTERACTION RX-MATIERE

V- 1 Absorption



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

2 coefficients d'absorption :

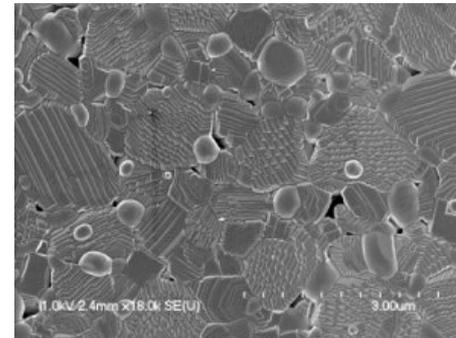
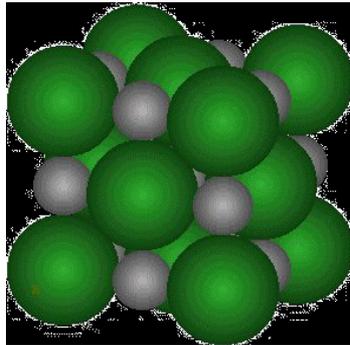
μ : coefficient d'absorption linéique

ν : coefficient d'absorption massique

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Cas d'un alliage AB de proportion massique x_A et x_B

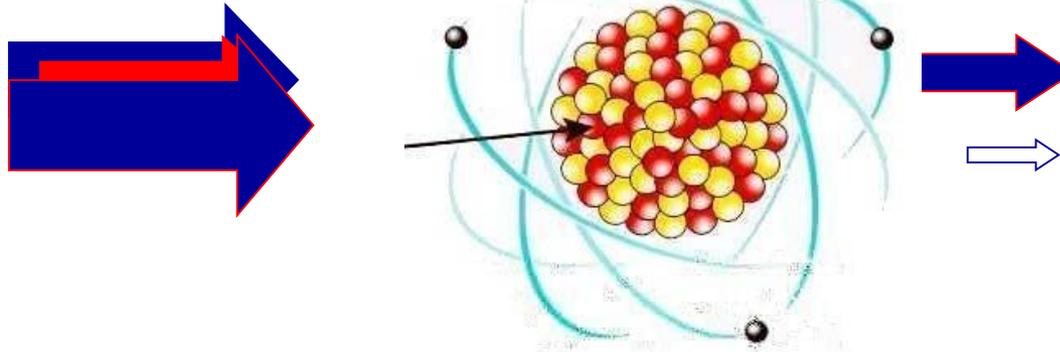
$$\nu_{total} = x_A \nu_A + x_B \nu_B$$



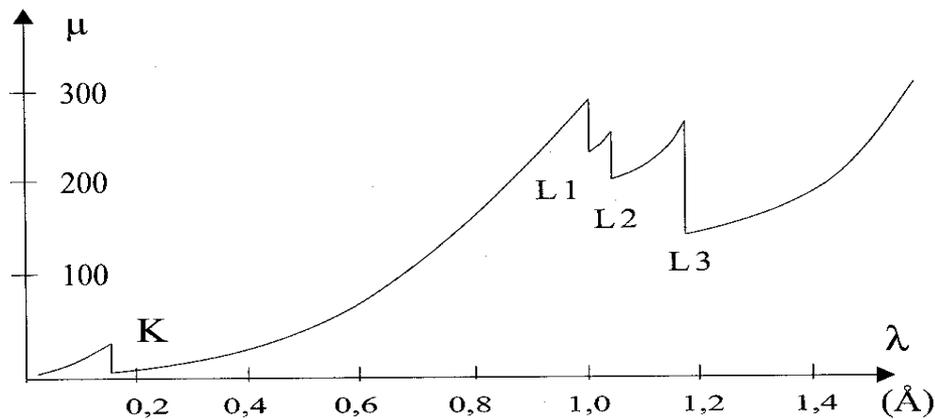
Loi de Bragg-Pierce :

$$\mu \propto CZ^3 \lambda^3$$

(voir TP)



Mais présence de discontinuités appelées seuils d'absorption



V- 2 Réfraction

$$n = n_0 + in_1 = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nr_e + i \frac{\mu\lambda}{4\pi}$$

λ = longueur d'onde incidente

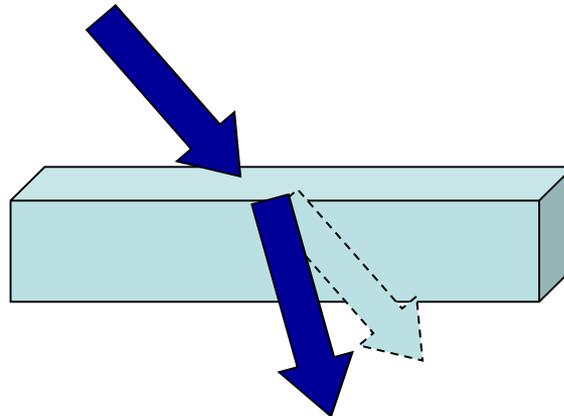
N = nombre de diffuseurs

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$$

μ = coefficient d'absorption



$$1 - n_0 \sim 10^{-5}$$



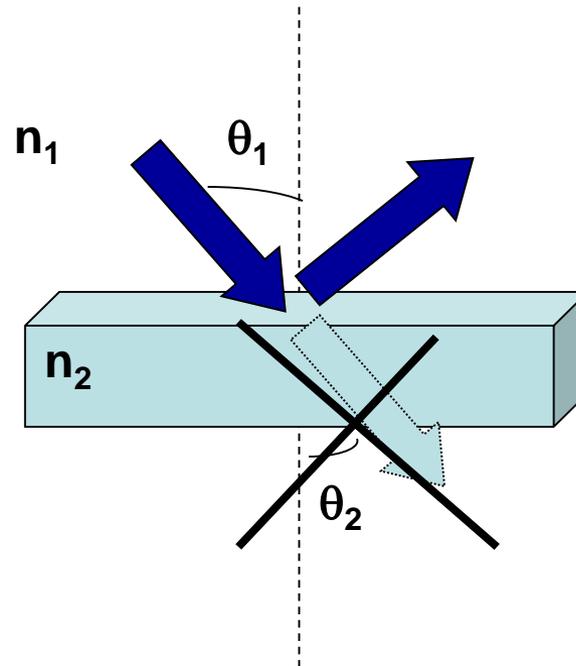
Réflexion totale

Loi de Descartes :

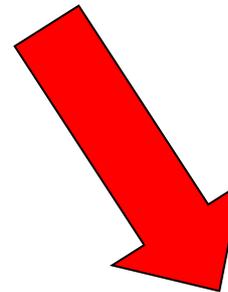
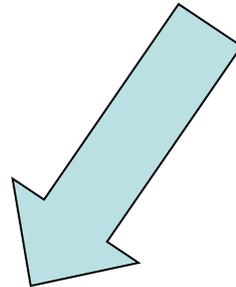
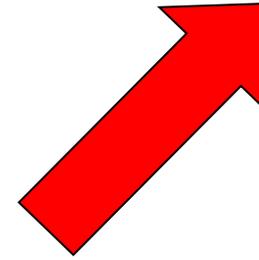
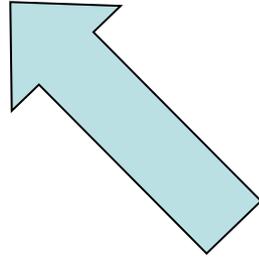
$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

$$\sin \theta_2 = n_1 / n_2 (\sin \theta_1)$$

si $n_2 < 1$, $n_1 / n_2 > 1$ et θ_2 peut ne pas être défini



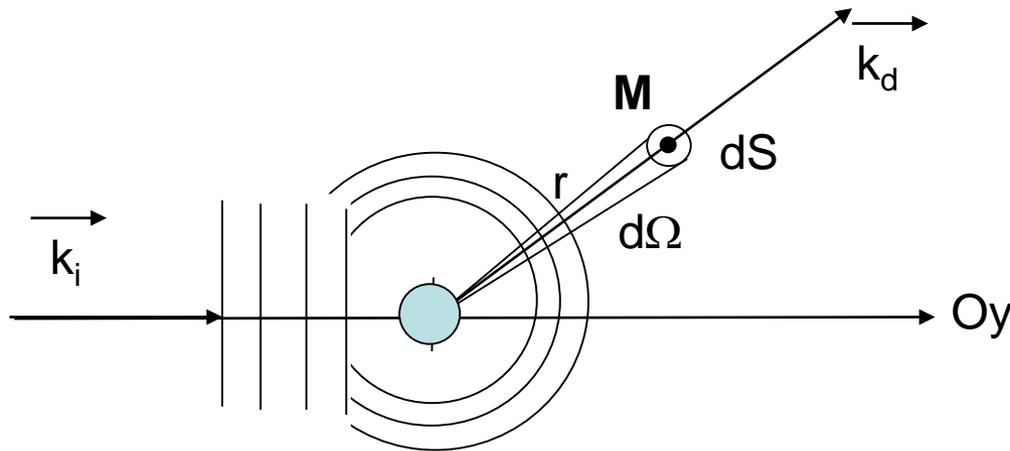
**DIFFUSION AVEC
PERTE D'ENERGIE
COMPTON**



**DIFFUSION SANS
PERTE D'ENERGIE
THOMSON**

V- 3 Diffraction

V-3-1 Notion de section efficace



**Section efficace
différentielle de
diffusion**

OPPM : onde plane progressive monochromatique $A_i(r, t) = A_0 \exp(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}))$

$$A_d(r, t) = A_0 \frac{b}{r} \exp(i(\omega t - k_d r))$$

b : longueur de diffusion ; k_d vecteur de diffusion ; ω : pulsation

Puissance diffusée P_d ; flux diffusé ϕ_d

$$dP_d = \Phi_d dS = \Phi_i \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2}$$

V-3-1 Notion de section efficace

$$dP_d = \Phi_d dS = \Phi_i \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

$$\Phi_i = \|A_i\|^2 \frac{\hbar k_i}{m} = A_0^2 \frac{\hbar k_i}{m}$$

$$\Phi_d = \|A_d\|^2 \frac{\hbar k_d}{m} = A_0^2 \frac{bb^*}{r^2} \frac{\hbar k_d}{m}$$

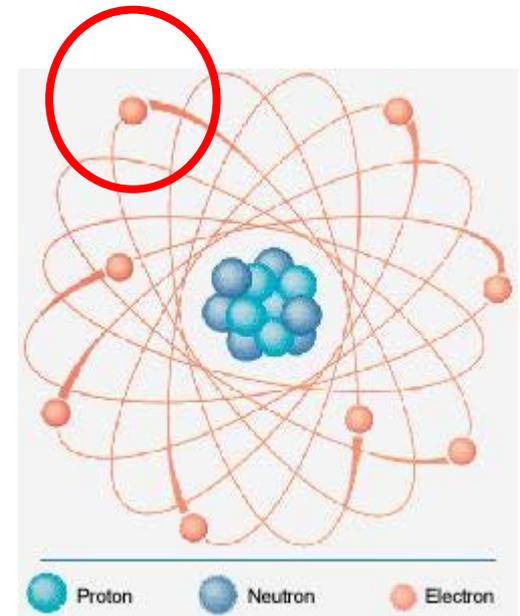
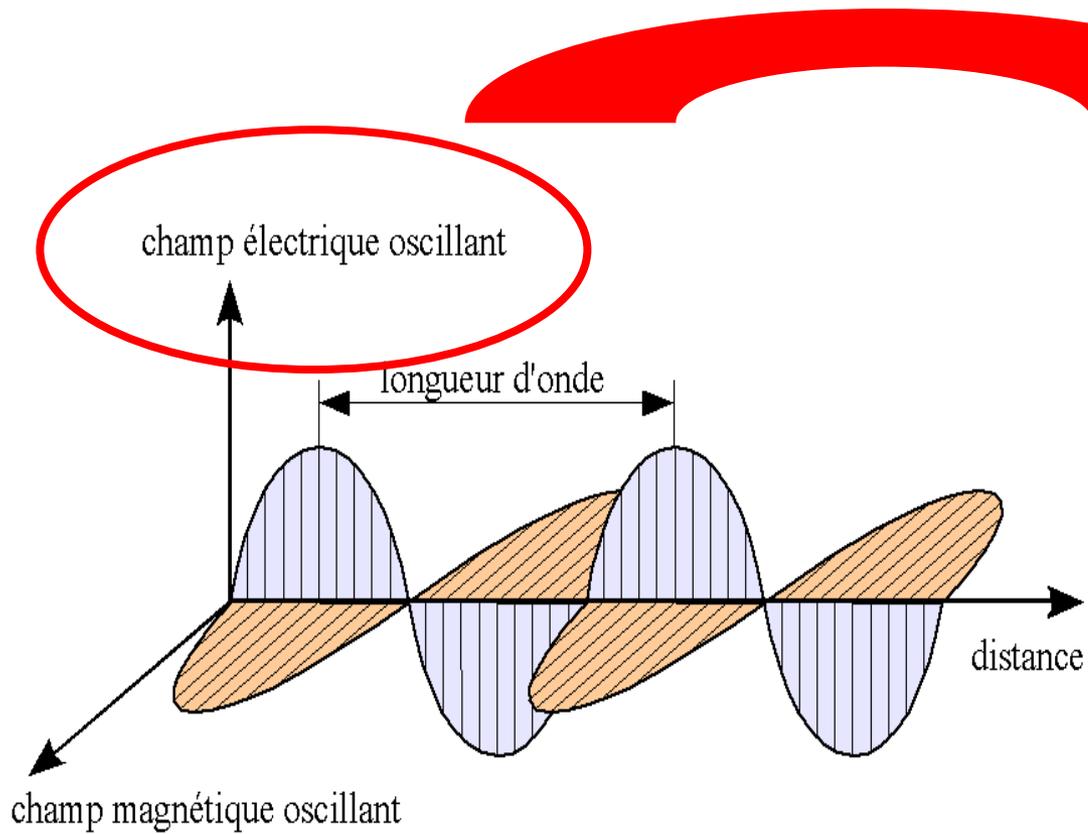
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = bb^* \frac{k_d}{k_i}$$

Et si la diffusion est élastique : $k_d = k_i$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = bb^*$$

V-3-2 Diffusion élastique (sans perte d'énergie) de Thomson

INTERACTION



V-3-2 Diffusion élastique (sans perte d'énergie) de Thomson

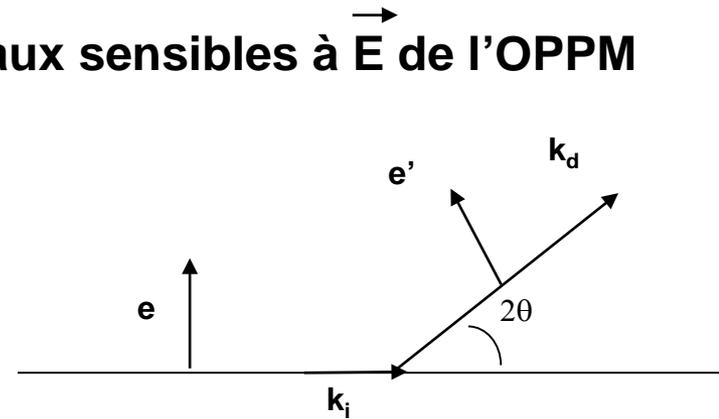
$$\vec{E}_i(\vec{r}) = E_0 \vec{e} \exp(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}))$$

RX : OPPM

$$\vec{F}(\vec{r}) = m \vec{a} = -e \vec{E}_i(\vec{r})$$

\vec{e}' du matériaux sensibles à \vec{E} de l'OPPM

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{-e^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 m c^2 r} (\vec{e} \cdot \vec{e}') \vec{e}' \exp(i(\omega t - k_d \cdot r))$$



Longueur de diffusion :

$$b_{Th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} (\vec{e} \cdot \vec{e}')$$

Facteur de polarisation :

$$(\vec{e} \cdot \vec{e}')^2 \longrightarrow \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

V-3-2 Diffusion élastique (sans perte d'énergie) de Thomson

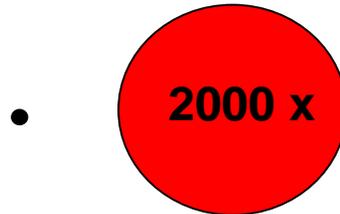
Longueur de diffusion :

$$b_{Th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \vec{e} \cdot \vec{e}'$$

Rayon classique de l'électron :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$$

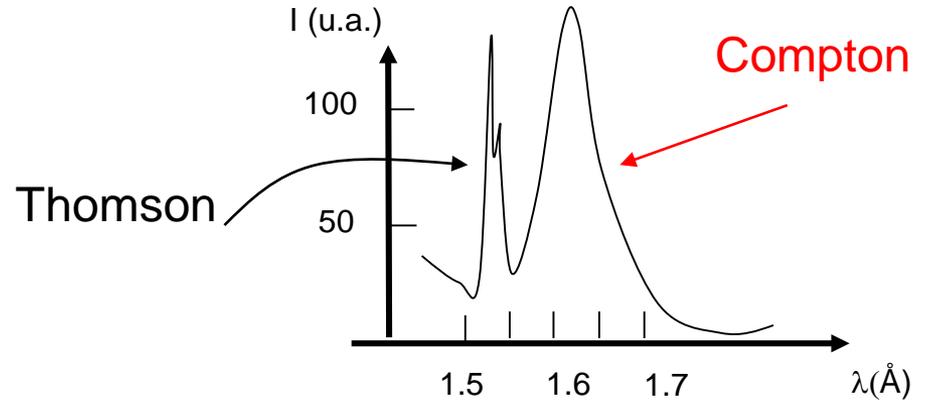
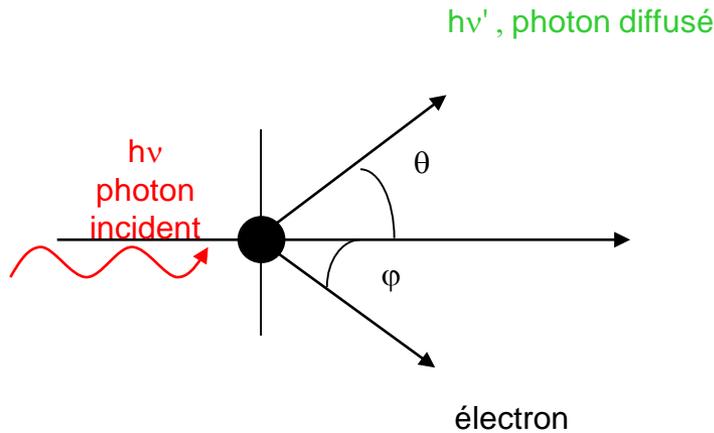
Et pour le proton 2000 fois plus lourd, c'est 2000 fois plus faible !



Section efficace de diffusion des RX vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b_{Th}|^2 \approx 0.08 \text{ barn} \quad (1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2)$$

V-3-2 Diffusion inélastique (avec perte d'énergie) de Compton



Choc élastique entre particules :

$$\left\{ \begin{array}{l} h\nu + mc^2 = h\nu' + \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ \frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + \frac{mV}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \varphi \\ 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta + \frac{mV}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \varphi \end{array} \right.$$



Conservation de l'énergie



Conservation de la quantité de mouvt

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$$



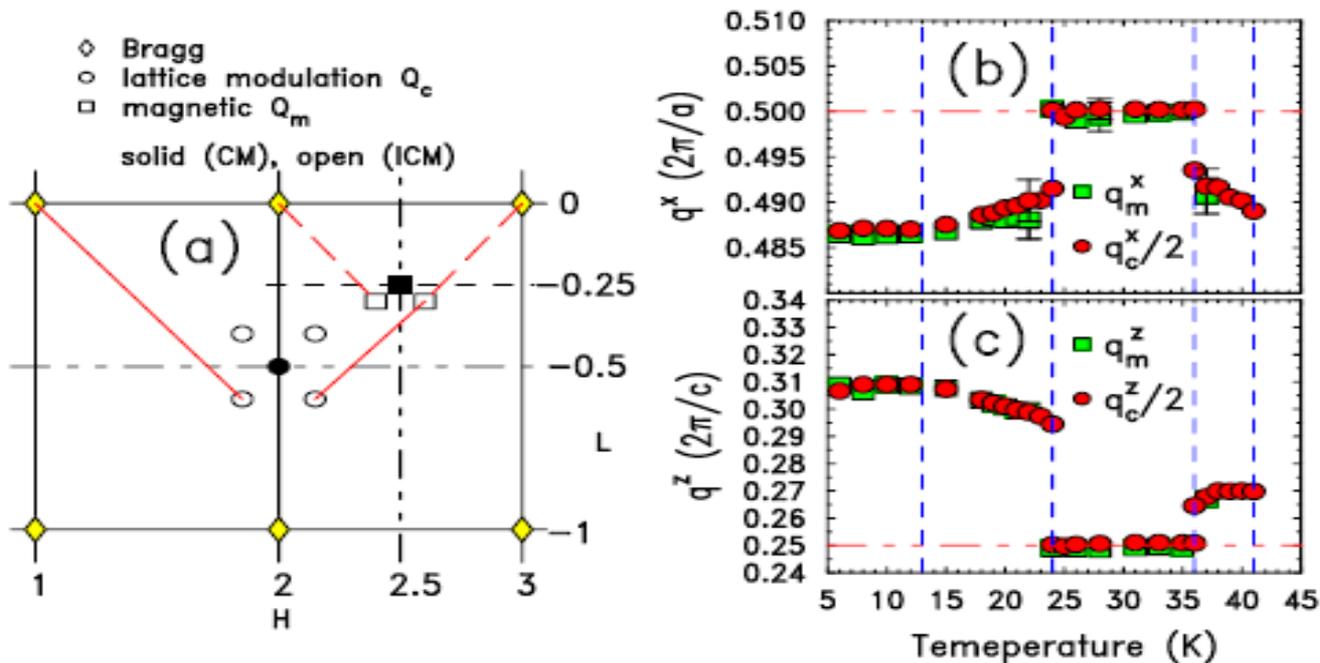
Diffusion avec perte d'énergie

V-3-3 Diffusion magnétique des RX

Un effet faible

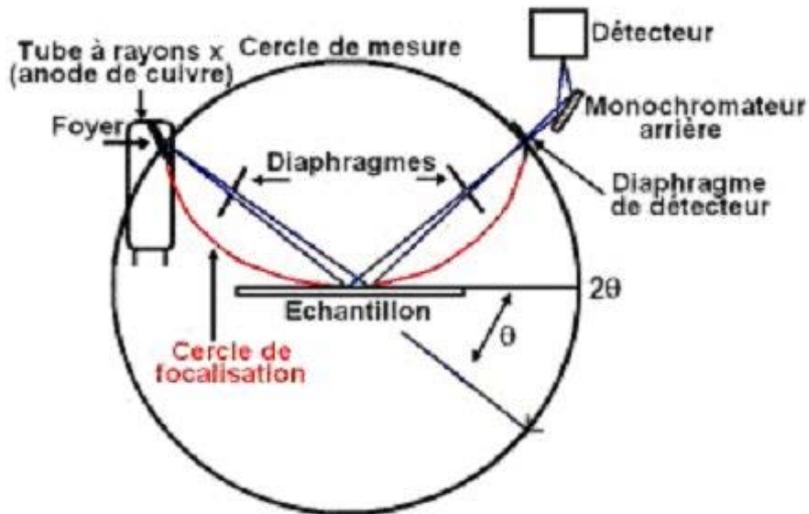
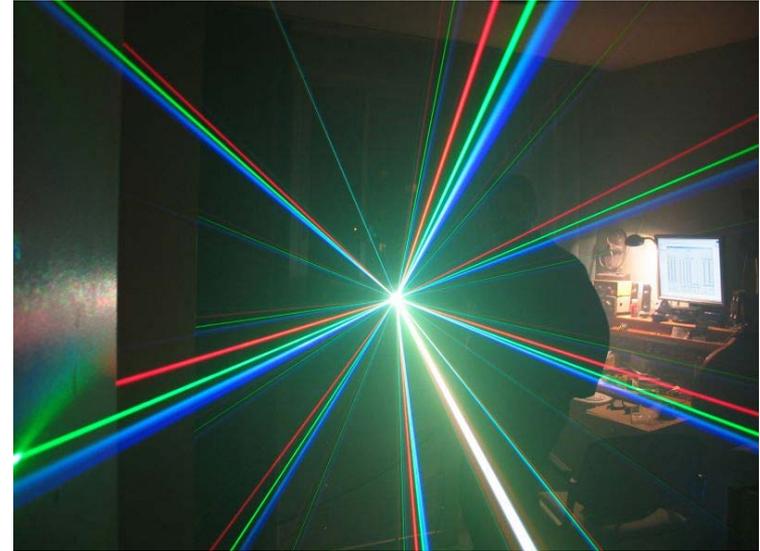
$$\frac{I_{\text{magnétique}}}{I_{\text{charge}}} = \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2 \approx 10^{-4}$$

Mais mesurable sur synchrotron



Magnetic superstructure in TbMn_2O_5 , T. Koo et al PRL (2007)

VI DIFFRACTION DES RX PAR UN CRISTAL



VI- 1 Rappels d'optique

VI- 1-1 Interférences à 2 ondes

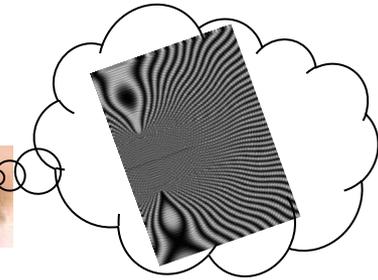
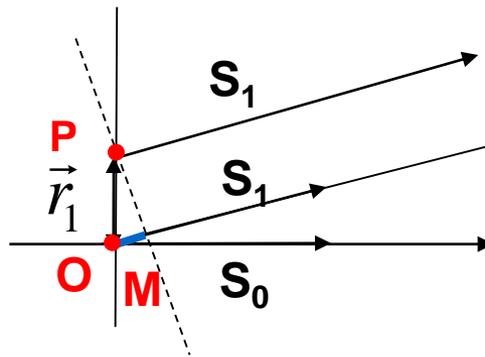
$$A(k, \omega) = A_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0)$$

$$A_r = \text{Re}[A_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0)]$$

On négligera l'aspect temporel car :

$$\omega_{RX} \sim 10^{18} \text{ Hz} \gg \omega_{\text{vibrations de la matière}} \sim 10^{12} \text{ Hz}$$

$I = AA^*$: C'est la grandeur physique mesurable



$$\phi = \|\vec{k}\| OM = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r}_1 \cdot \vec{S}_1) = \vec{k} \cdot \vec{r}_1$$

: Déphasage entre ondes émises par les 2 diffuseurs

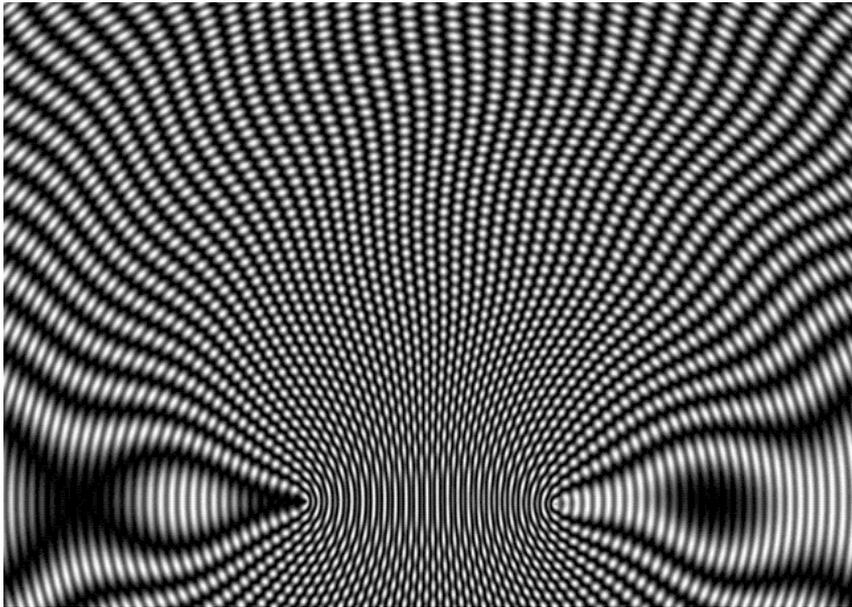
$A = A_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0) + A_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0) \exp(-i\phi)$ Ondes cohérentes, somme des amplitudes

$$I = AA^*$$

$$I = A_0^2 |1 + \exp(i\phi)|^2 = 2A_0^2 (1 + \cos \phi)$$

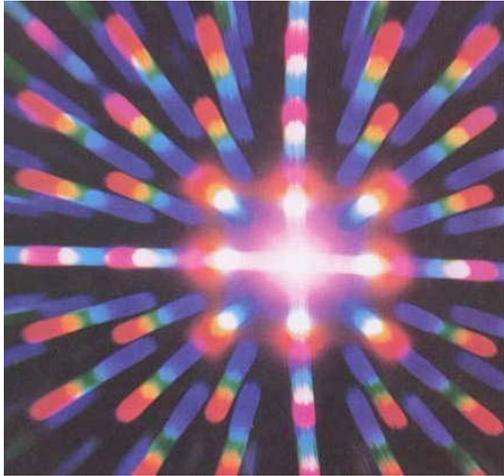


Interférences

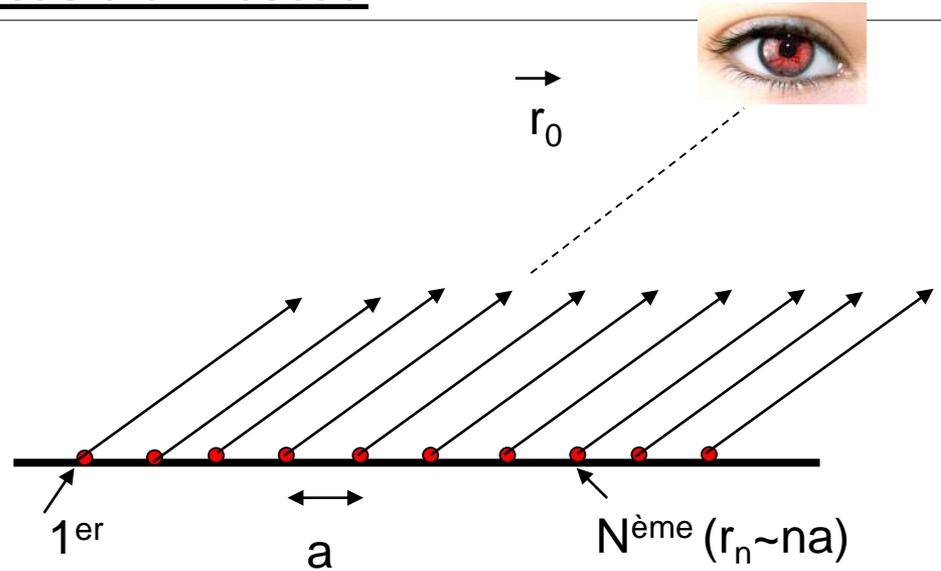


Copyright : E. Gervais

VI- 1-2 Interférences à N ondes : cas d'un réseau



Réseau 2D



Réseau 1D

déphasage

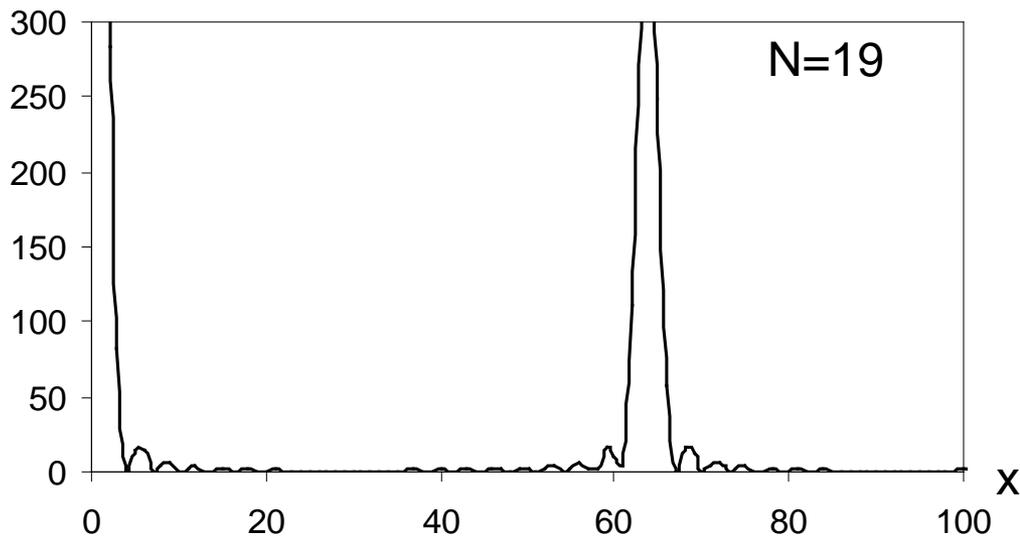
$$A = \sum_{\vec{r}_n} A_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}_0) \exp(i\vec{k}\vec{r}_n) = A_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}_0) \sum_{n=1}^N \exp(in\vec{k}\cdot\vec{a})$$

$$\sum_{n=1}^N \exp(in\vec{k}\cdot\vec{a}) = \frac{1 - \exp(i(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a})}{1 - \exp(i\vec{k}\cdot\vec{a})} = \frac{\exp(i\frac{(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a}}{2}) \sin((N+1)\vec{k}\vec{a}/2)}{\exp(i\frac{\vec{k}\vec{a}}{2}) \sin(\vec{k}\vec{a}/2)}$$

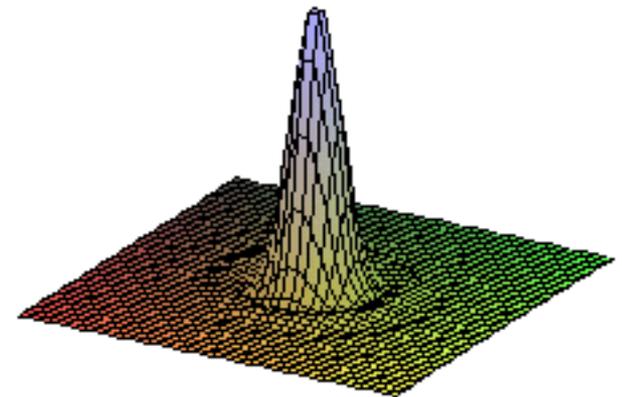
$$I = A_0^2 \left(\frac{\sin(\frac{(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a}}{2})}{\sin(\vec{k}\vec{a}/2)} \right)^2$$

$$I = A_0^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a}}{2}\right)}{\sin(\vec{k}\vec{a}/2)} \right)^2$$

Cette fonction présente des maxima d'intensité $(N+1)^2$ pour $\vec{k}\cdot\vec{a}/2 = n\pi$

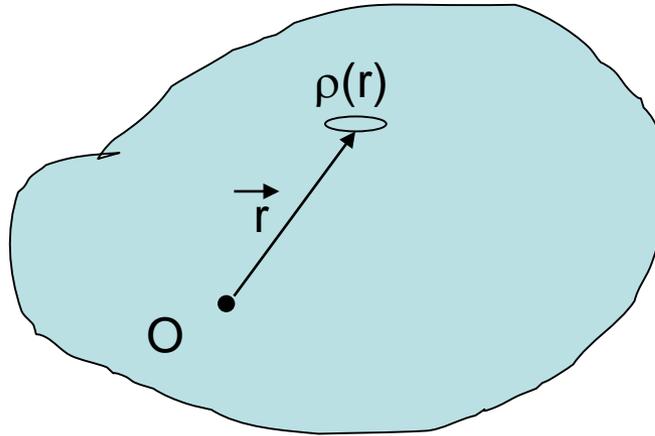


Fonction $\sin[(N+1)x/2]/\sin(x/2)$: **Cas à 1D**



Cas à 2D

Cas d'un continuum de diffuseurs répartis selon la densité $\rho(\mathbf{r})$



La somme discrète devient somme continue i.e. intégrale

$$I = A_0^2 \left| \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \right|^2 = A_0^2 TF(\rho(\vec{r}))^2$$

The term $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ in the integral is circled in red, with a red arrow pointing to it from the word "déphasage" (phase shift) written in red.

L'intensité est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs !

VI-2 Diffusion des RX par un atome: facteur de diffusion atomique

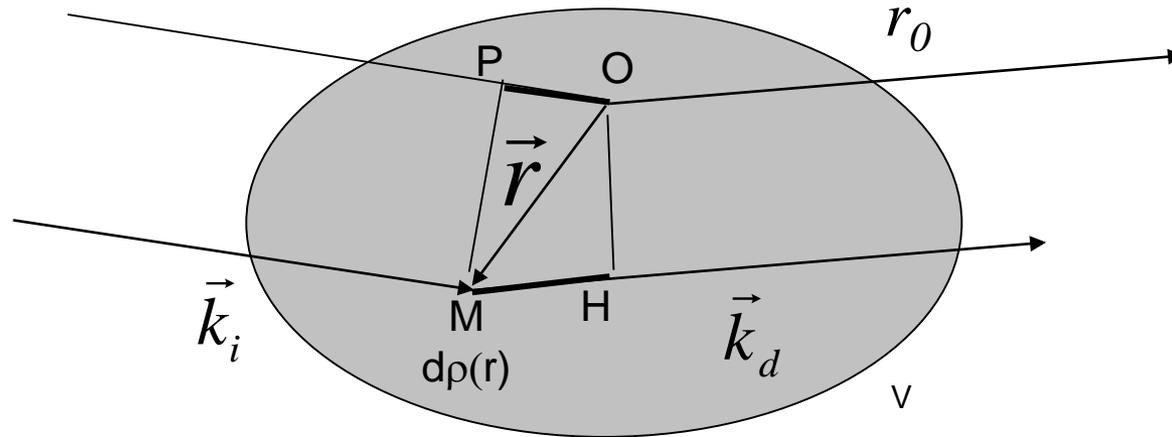
VI-2-1 Forme classique

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = -b_{Th} \frac{E_0}{r_0} \vec{e}' \exp(ik_d r_0) \exp(-i\omega t)$$



Approximation OPPM si on est à l'infini

$$b_{Th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \vec{e} \cdot \vec{e}'$$



Différence de marche et déphasage :

$$\delta = MH - OP$$

$$\Delta\phi = (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}$$

Amplitude totale :

$$A_{atome} = E_0 \exp(i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_0) \int b_{Th} d\rho(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r})$$

En définissant le vecteur de diffusion comme : $(\vec{k}_d - \vec{k}_i) = \vec{q}$

On appelle : $b_{atome} = b_{Th} \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$ avec $d\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) dV$

On appelle facteur de diffusion atomique le terme :

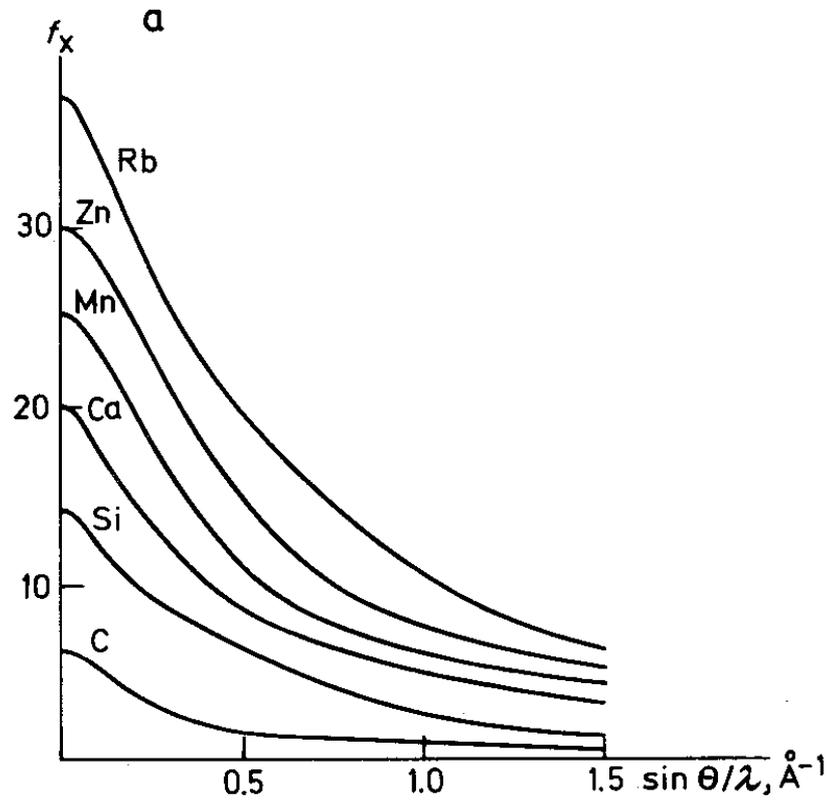
$$f(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$

f est proportionnelle à la TF de la densité électronique de l'atome !

$f(0) = Z$, nombre d'électrons de l'atome

$f(q)$ décroît d'autant plus vite que l'atome est gros

Facteur de diffusion atomique



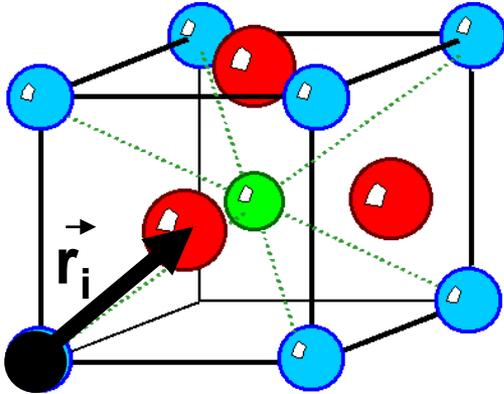
VI-2-2 Facteur de diffusion anomal

Lorsque l'énergie incidente des RX est proche du seuil d'absorption d'un des atomes, l'onde incidente excite fortement les électrons de l'atome. La trajectoire de ces électrons devient complexe. F contient alors des termes supplémentaires f' et f'' .

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

VI-3 Diffusion des RX par un cristal parfait

VI-3-1 Facteur de structure



Déphasage entre OPPM émises par les \neq atomes : $\Delta\phi = \vec{q} \cdot \vec{r}_i$

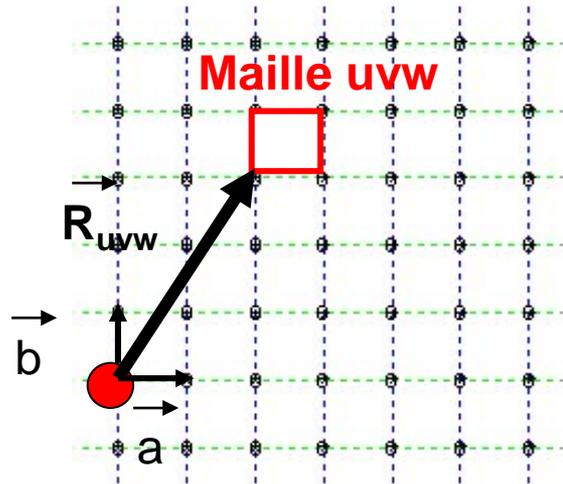
Les amplitudes se somment car les ondes sont cohérentes :

$$A_{\text{maille}}(\vec{q}) = A_0 \exp(ik_d \cdot \vec{r}_0) b_{Th} \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

Définition du facteur de structure :

$$F(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

VI-3-2 Facteur de forme – Conditions de Laue



$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Déphasage entre OPPM émises par les \neq mailles : $\Delta\phi = \vec{q} \cdot \vec{R}_{uvw}$

Les amplitudes diffusée par les différentes mailles se somment :

$$A_{cristal}(\vec{q}) = A_0 b_{Th} \exp(i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_0) \sum_{u,v,w} F(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{uvw}) = A_0 b_{Th} F(\vec{q}) \exp(i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_0) \sum_{u,v,w} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{uvw})$$

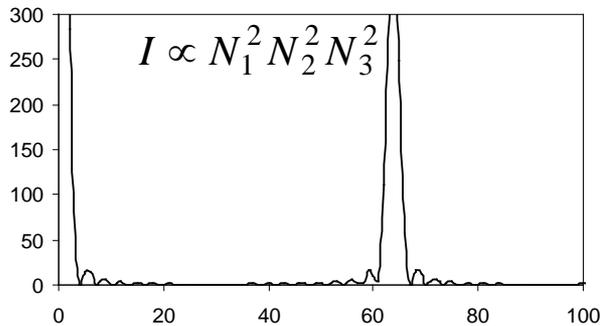
On sépare les sommations :

$$A_{cristal}(\vec{q}) = A_0 b_{Th} F(\vec{q}) \sum_{u=1}^{N_1} \exp(iu\vec{q} \cdot \vec{a}) \sum_{v=1}^{N_2} \exp(iv\vec{q} \cdot \vec{b}) \sum_{w=1}^{N_3} \exp(iw\vec{q} \cdot \vec{c})$$

D'après les rappels d'optique :

$$I_{\text{cristal}}(\vec{q}) = A^* A = A_0^2 b_{\text{Th}}^2 |F(\vec{q})|^2 \left[\frac{\sin^2(N_1 \vec{q} \cdot \vec{a} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a} / 2)} \frac{\sin^2(N_2 \vec{q} \cdot \vec{b} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{b} / 2)} \frac{\sin^2(N_3 \vec{q} \cdot \vec{c} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{c} / 2)} \right]$$

Facteur de forme :
$$S(q) = \left[\frac{\sin^2(N_1 \vec{q} \cdot \vec{a} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a} / 2)} \right] \left[\frac{\sin^2(N_2 \vec{q} \cdot \vec{b} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{b} / 2)} \right] \left[\frac{\sin^2(N_3 \vec{q} \cdot \vec{c} / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{c} / 2)} \right]$$



Maximum quand :

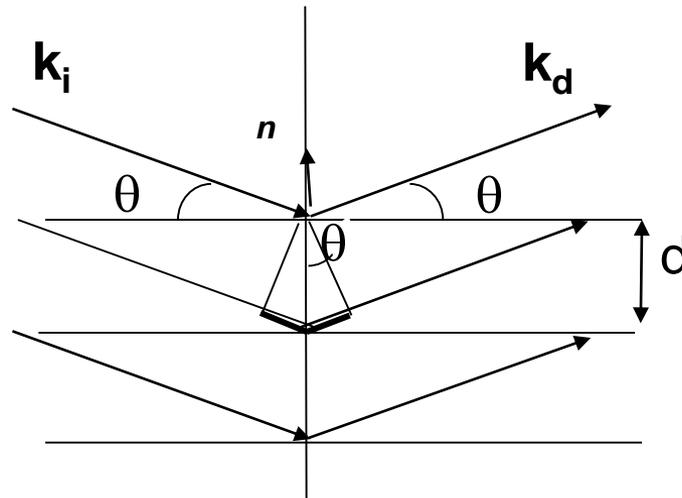
$$\begin{cases} \vec{q} \cdot \vec{a} = 2n\pi \\ \vec{q} \cdot \vec{b} = 2n'\pi \\ \vec{q} \cdot \vec{c} = 2n''\pi \end{cases}$$

Conditions de Laue :

q est un vecteur du RR

→
$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

VI-3-3 Relations de Bragg



L'intensité diffusée est maximum si les plans réticulaires diffusent en phase

$$\Delta\phi = d \vec{n} \cdot \vec{k}_i + d \vec{n} \cdot \vec{k}_d = 2d \sin \theta \|\vec{k}_i\|$$

Les plans diffusent en phase si : $2d \sin \theta \|\vec{k}_i\| = 2n\pi$



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Loi de Bragg

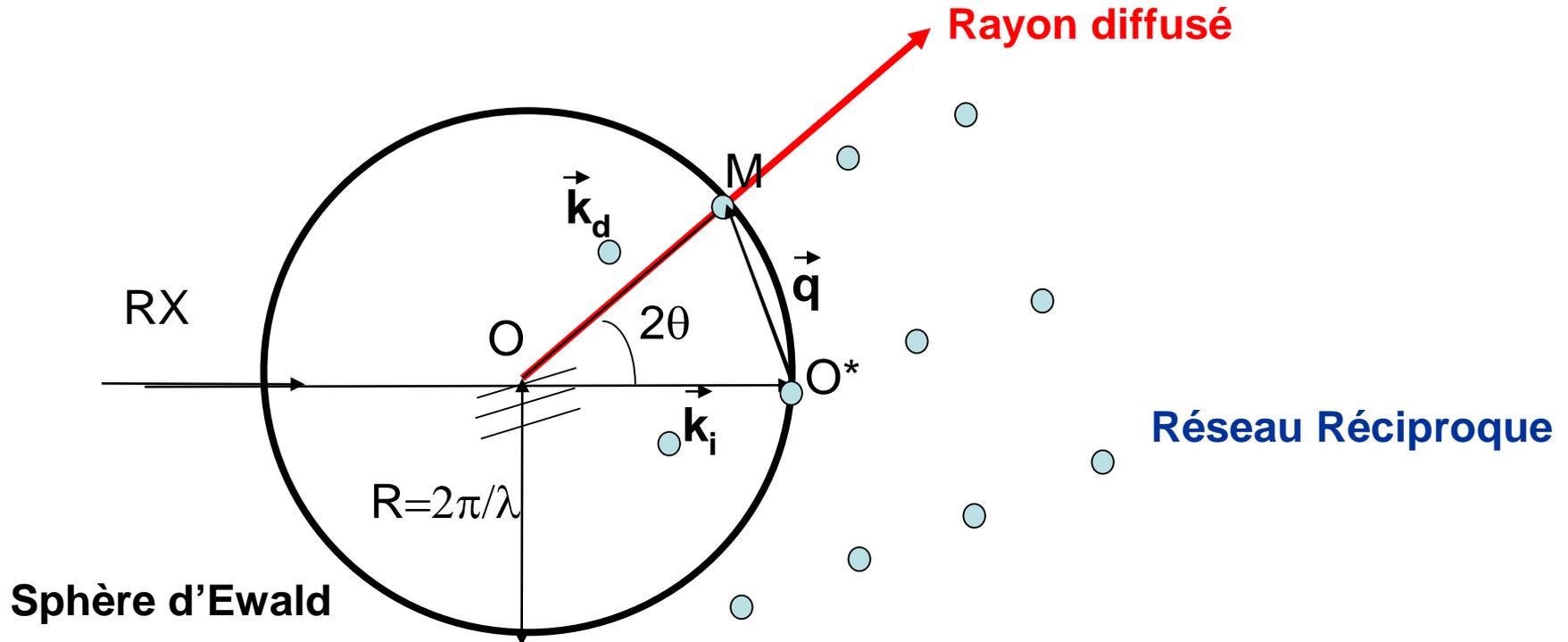


$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

La diffusion n'est possible que si : $\lambda \sim 2d_{hkl}$
radiation adaptée à la taille du réseau

Il faut donc utiliser la

VI-3-4 Construction d'Ewald : Conditions de diffraction



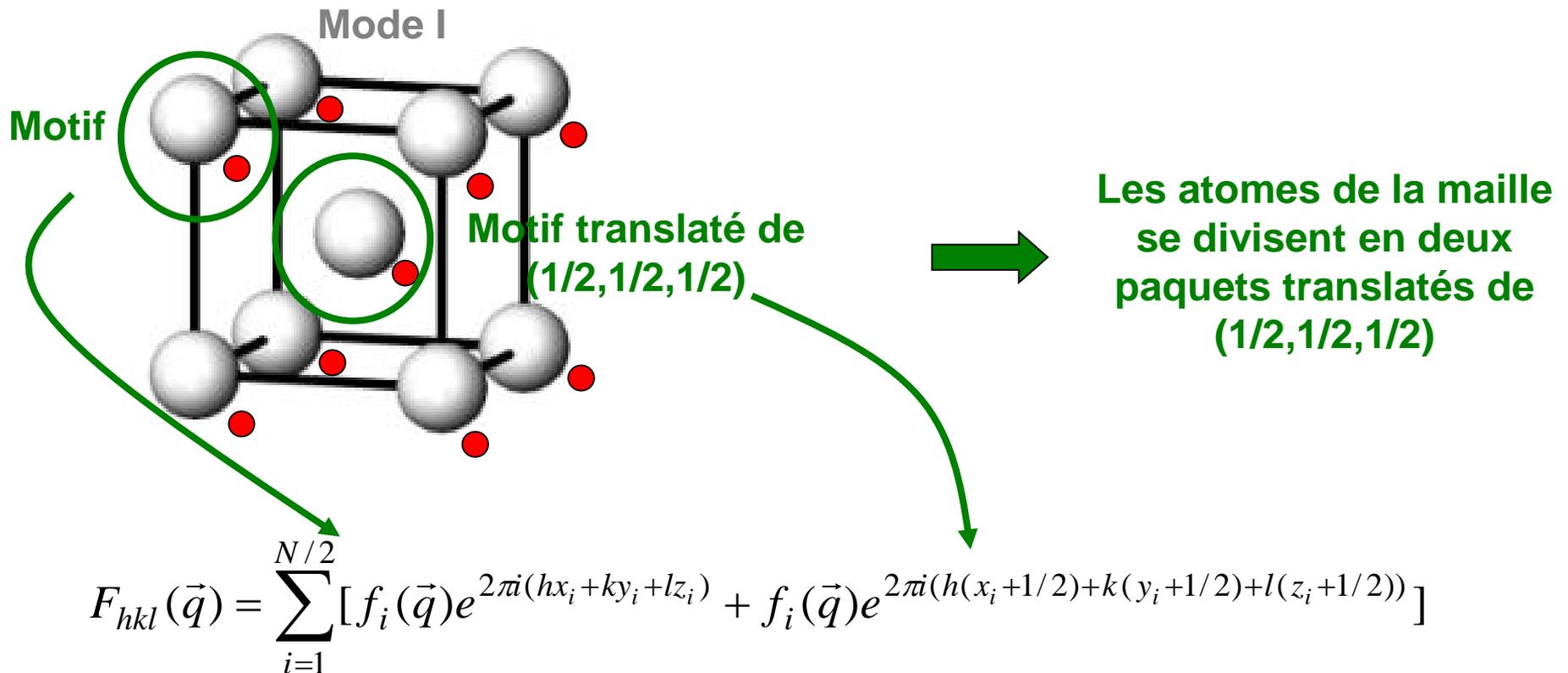
Si un nœud du RR intersecte la Sphère d'Ewald de rayon $k_i = k_d$, il y a diffraction car $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ est alors un vecteur du RR et vérifie donc les conditions de Laue

VI-3-5 Propriétés du facteur de structure

Formule générale :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(i(x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)) = \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i))$$

Cas des réseaux non primitifs : Extinctions dus au mode de réseau



$$F_{hkl}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{N/2} f_i(\vec{q}) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)) [1 + \exp(2\pi i(\frac{h+k+l}{2}))]$$

Lorsque $h+k+l=2n+1$: $F=0$



Extinctions systématiques

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



Existence systématiques

$$F_{hkl}(\vec{q}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} f_i(\vec{q}) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i))$$

Règles d'existence selon les modes :

Mode de réseau	I	F	C
Règle d'existence des raies	$h+k+l=2n$	h,k,l de même parité	$h+k=2n$

Loi de Friedel :

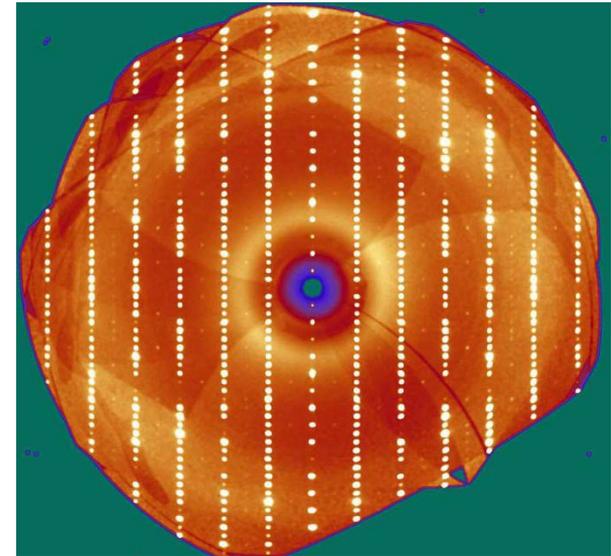
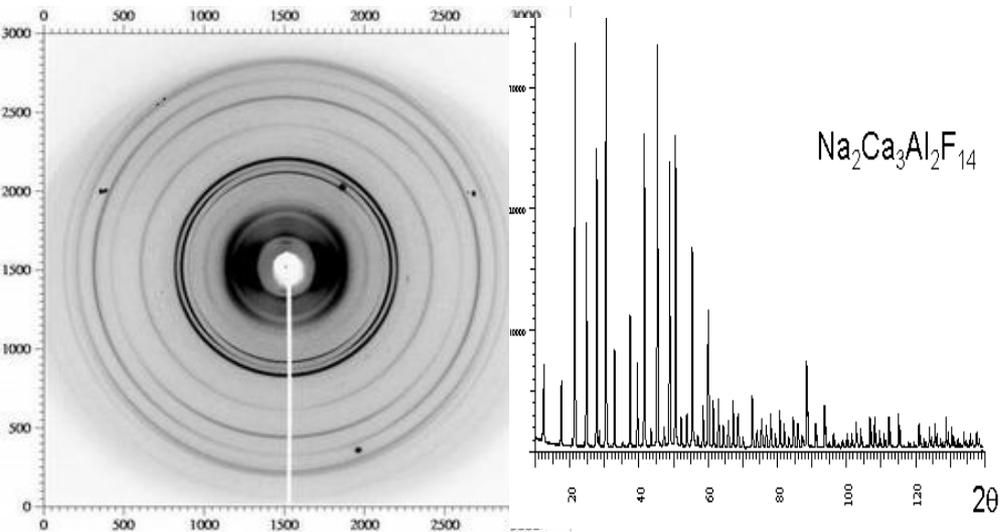
$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q})$$

$$A(\vec{q}) \propto \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{u,v,w} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{uvw})$$

$$A^*(\vec{q}) = A(-\vec{q})$$

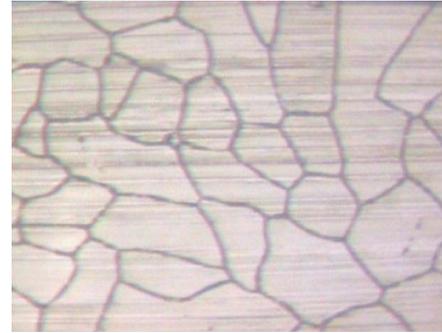
$$I(\vec{q}) = I(-\vec{q})$$

VII CALCULS D'INTENSITE



VII-1 Intérêt des poudres :

- Faciles à synthétiser

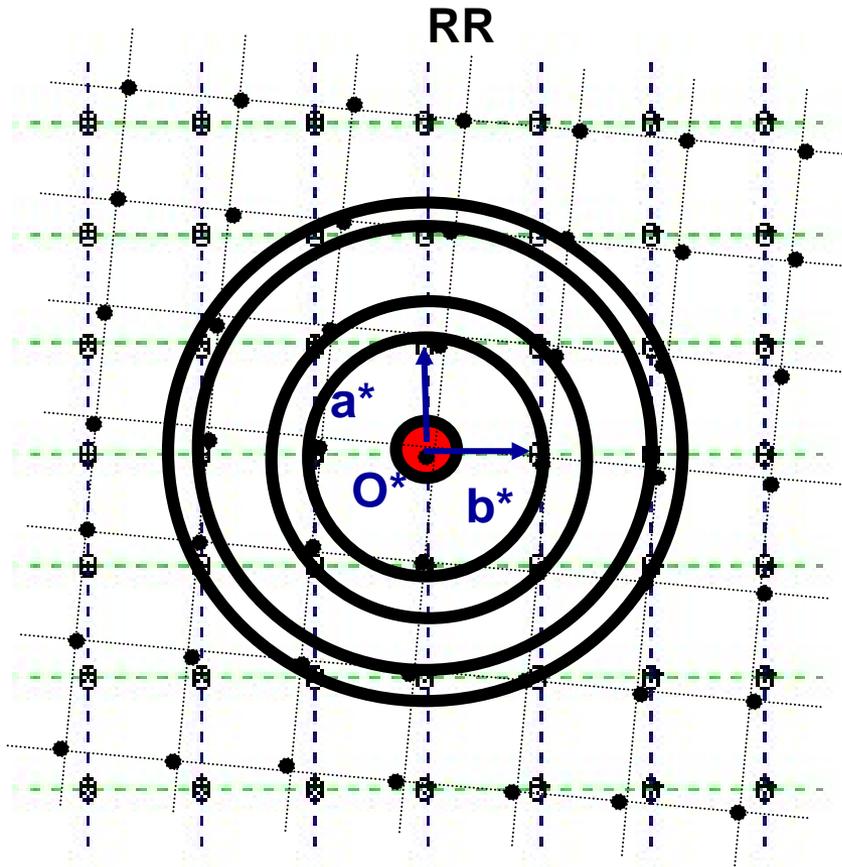


- Immense domaine d'application



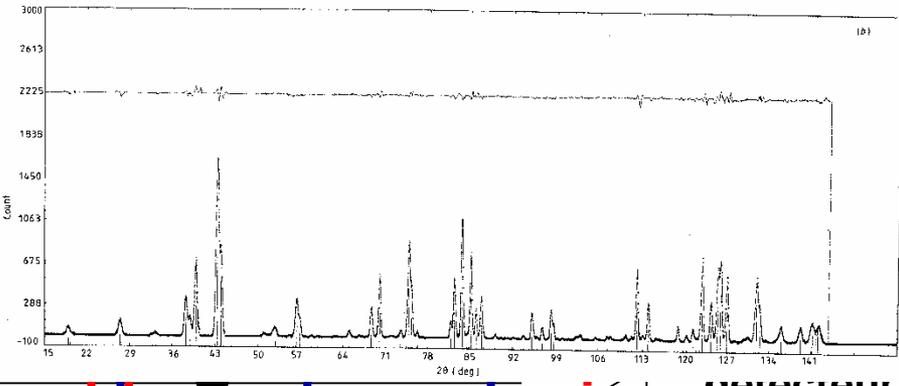
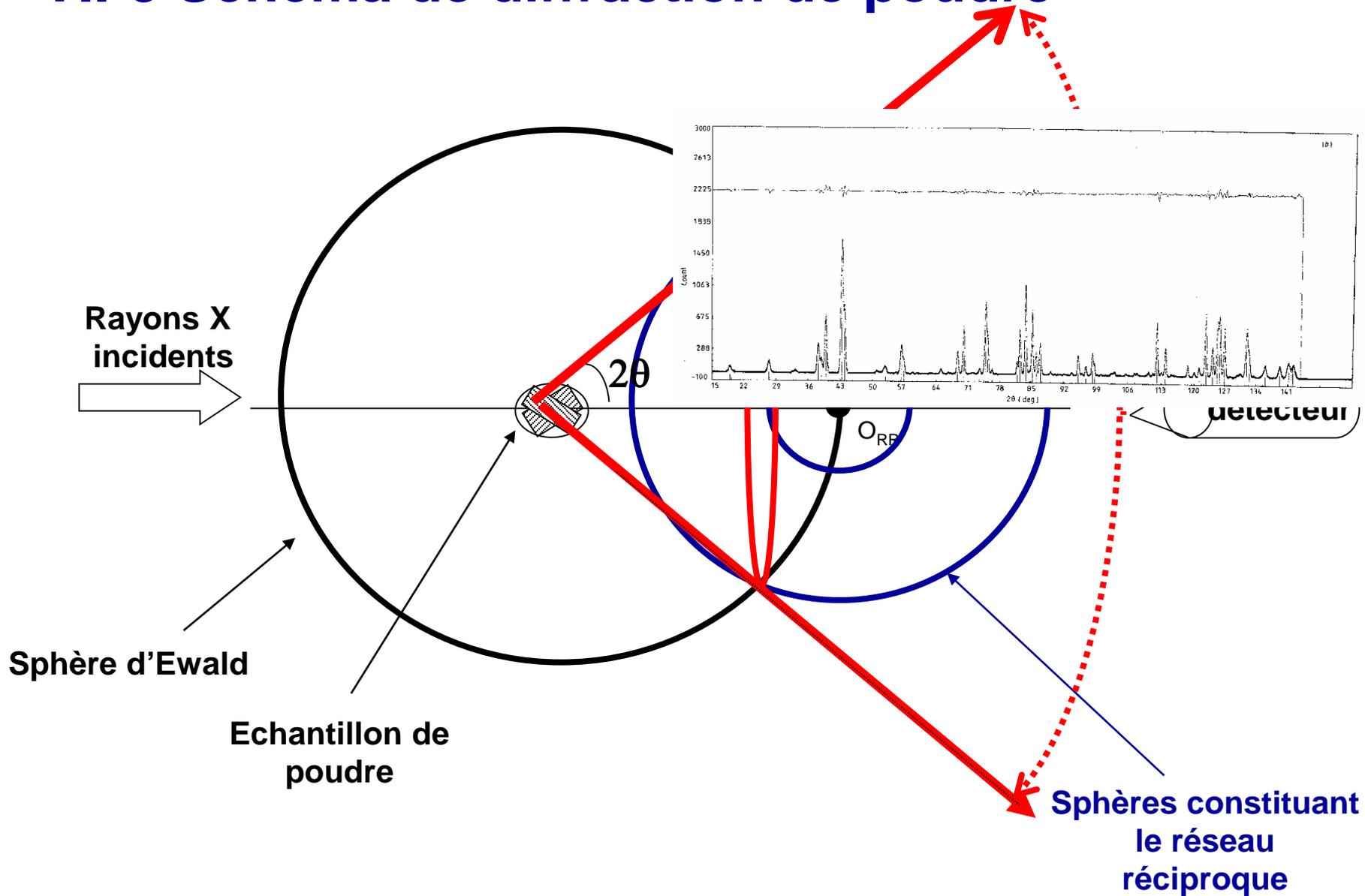
- Donne des informations immédiatement

VII-2 Réseau réciproque d'une poudre



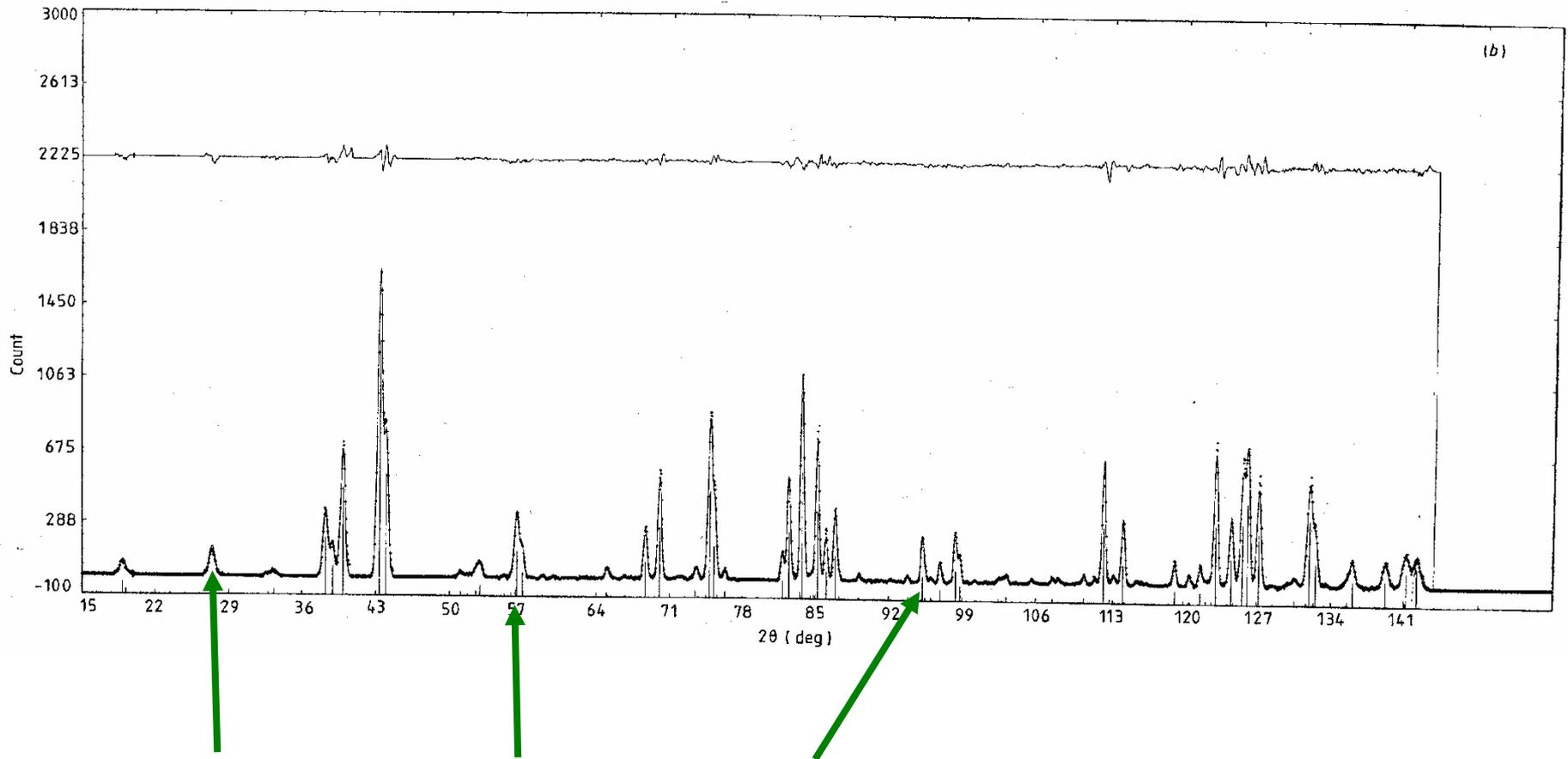
- RR est constitué de cercles concentriques de rayons IG_{hkl}
- Les nœuds équivalents (même IG_{hkl}) sont sur le même cercle

VII-3 Schéma de diffraction de poudre



Les nœuds équivalents donne lieu au même cône et donc à la même raie de diffraction

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE POUVRE



- Raies diffractées (intersection du cône de diffraction et du détecteur)
- Le pb est l'indéxation (nom hkl) des raies

VII-4 INDEXATION DE RAIE

- Les raies sont ordonnées selon les θ croissants, i.e. selon les d_{hkl} décroissants.

- Généralement d_{hkl} décroît avec h,k,l (cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$)

Pour indexer les raies :

1) Faire la liste des raies (non équivalentes) selon h,k,l croissant (typiquement entre -2 et 2)

2) Classer la liste selon d_{hkl} décroissant. (Si c'est cubique c'est évident mais attention, si ce n'est pas cubique, il faut calculer d_{hkl} en fonction d'un seul paramètre de réseau si possible)

3) Si vous avez des renseignements sur le mode, éliminer toutes les raies systématiquement éteintes. Vous avez alors votre indexation.

4) Si vous n'avez pas de renseignements sur le mode, utilisez la méthode graphique développée en TP

VII-5 DEDUCTION DES PARAMETRES DE MAILLE

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

Loi de Bragg

- 1) De la mesure de θ , de la connaissance de λ , on tire d_{hkl}
- 2) De l'indexation de la raie h,k,l et de la connaissance de d_{hkl} , on tire les paramètres de maille.

VII-6 INTENSITE

Intensité intégrée sur tout l'anneau de poudre

$$I_{hkl} = I_0 \lambda^3 r_e^2 \frac{P(\theta)}{4 \sin(\theta)} m_{hkl} \frac{|F_{hkl}|^2}{v^2} V$$

$$I_{hkl} = I_0 \lambda^3 r_e^2 \frac{P(\theta)}{4 \sin(\theta)} m_{hkl} \frac{|F_{hkl}|^2}{v^2} V$$

Facteur de polarisation $P(\theta)$ $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$

Facteur de Lorenz : $1/4\sin(\theta)$

Facteur de structure F_{hkl}

Multiplicité de la raie m_{hkl}

Facteur de multiplicité

Cubique	hkl : 48	hhl : 24	0kl : 24	0kk : 12	hhh : 8	00l : 6	
Hexagonal ou rhomboédrique	hk.l : 24	hh.l : 12	0k.l : 12	hk.0 : 12	hh.0 : 6	0k0 : 6	00.l : 2
Quadratique	hkl : 16	hhl : 8	0kl : 8	hk0 : 8	hh0 : 4	0k0 : 4	00l : 2
Orthorhombic	hkl : 8	0kl : 4	h0l : 4	hk0 : 4	h00 : 2	0k0 : 2	00l : 2
Monoclinique	hkl : 4	h0l : 2	0k0 : 2				
triclinique	hkl : 2						

VII-7 Intensité diffusée par un monocristal

$$I(\theta) = I_0 r_e^2 P(\theta) \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)} \frac{F_{hkl}^2}{v^2} V$$

Facteur de polarisation $P(\theta)$ $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$

Facteur de Lorenz : $1/\sin(2\theta)$

Facteur de structure F_{hkl}

VII-8 Pouvoir diffusant

$$I \approx I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_{total} nSe = I_0 r_e^2 4\pi nSe$$

n : densité électronique

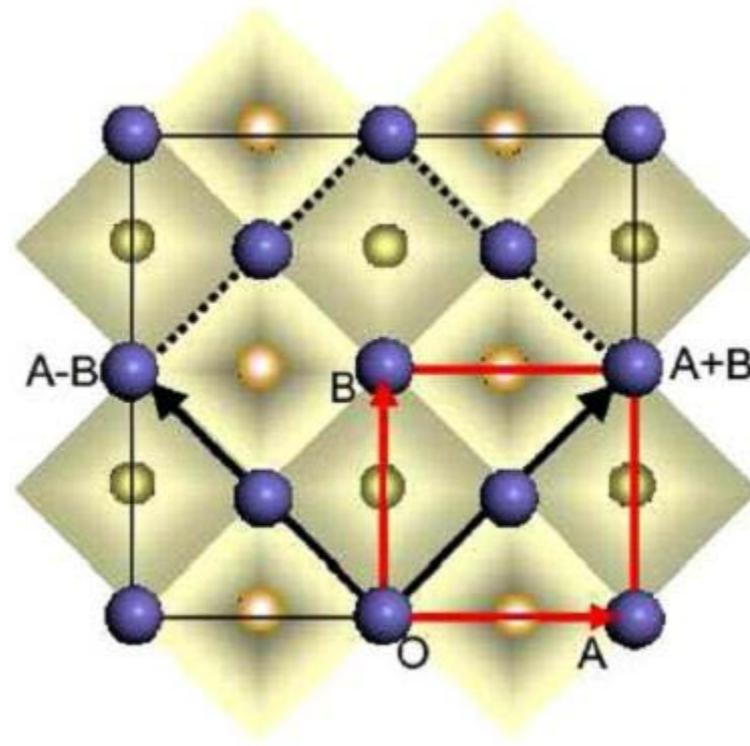
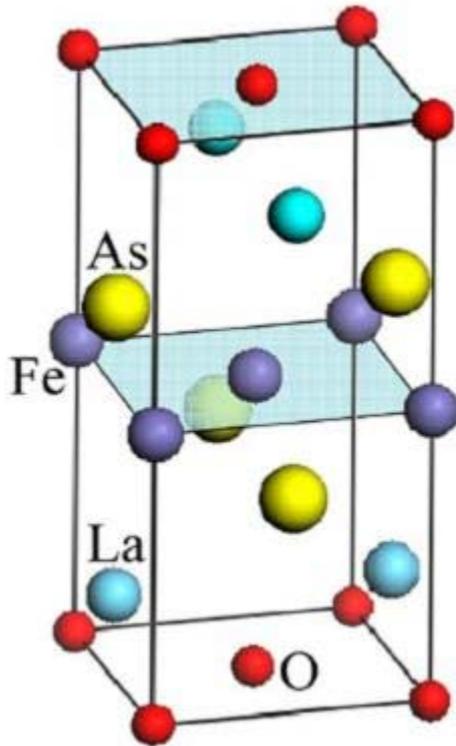
Se : volume du cristal d'épaisseur e

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx b_{Th}^2 \approx r_e^2 \quad \text{et} \quad r_e^2 \sim 10^{-23} \text{ cm}^2$$

$$P_d = I / I_0 S \approx r_e^2 4\pi ne$$

Pour un matériaux d'épaisseur $e=1\text{cm}$ contenant $1/10 \text{ mol/cm}^3$ d'un atome de $Z \sim 20 \rightarrow$ on a $n \sim 10^{24} \text{ e/cm}^3$ et le pouvoir diffusant $P_d \sim 3 \cdot 10^{-2}$

VIII VIBRATIONS DANS LES RESEAUX



A $T \neq 0K$, les atomes ne sont pas fixes dans le cristal. Ils bougent. Ces vibrations sont collectives car les atomes sont liés les uns aux autres.

VIII VIBRATIONS DANS LES RESEAUX

$$k = 6\pi/6a \quad \lambda = 2.00a \quad \omega_k = 2.00\omega$$



$$k = 5\pi/6a \quad \lambda = 2.40a \quad \omega_k = 1.93\omega$$



$$k = 4\pi/6a \quad \lambda = 3.00a \quad \omega_k = 1.73\omega$$



$$k = 3\pi/6a \quad \lambda = 4.00a \quad \omega_k = 1.41\omega$$



$$k = 2\pi/6a \quad \lambda = 6.00a \quad \omega_k = 1.00\omega$$

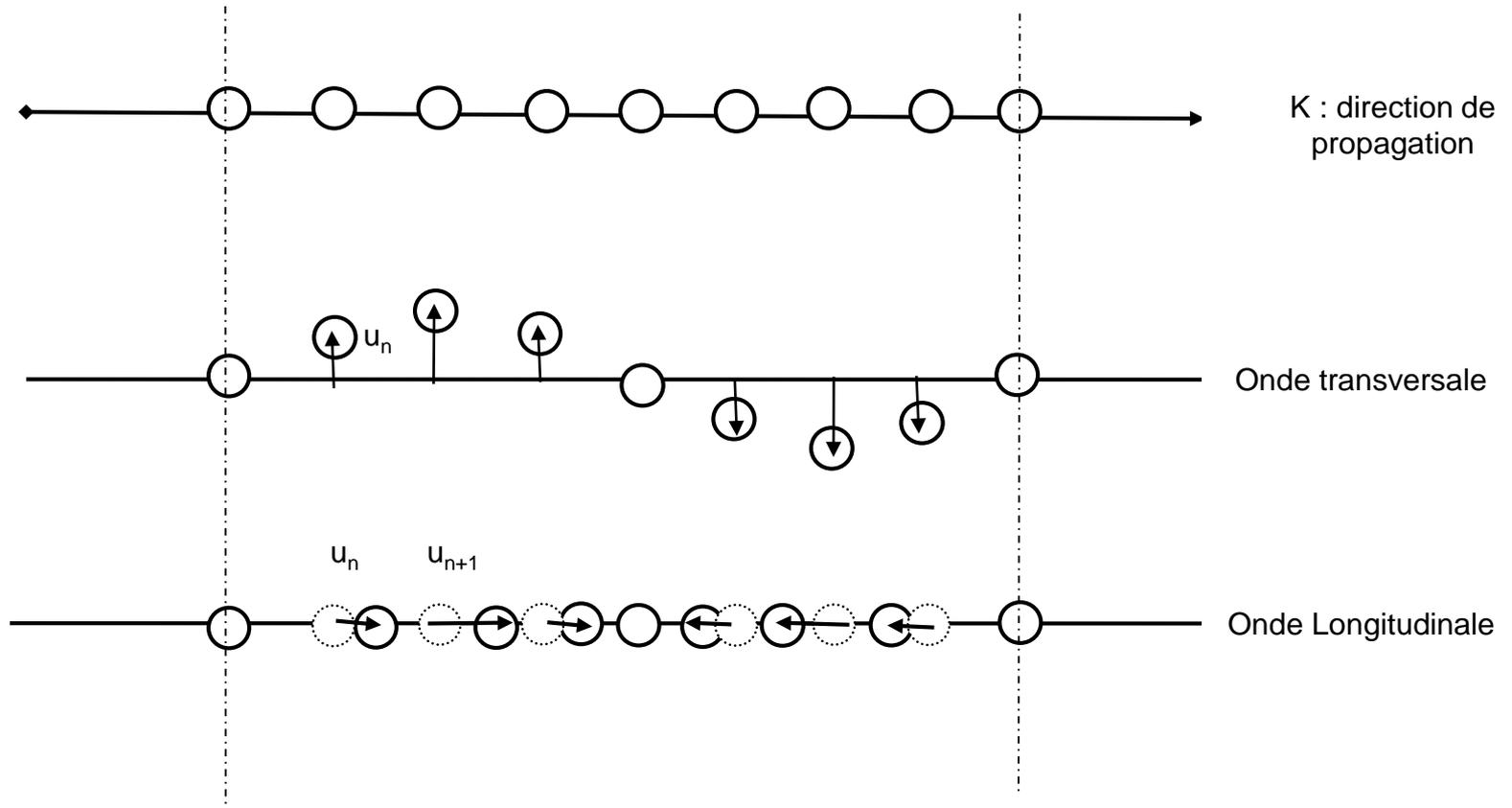


$$k = 1\pi/6a \quad \lambda = 12.00a \quad \omega_k = 0.52\omega$$

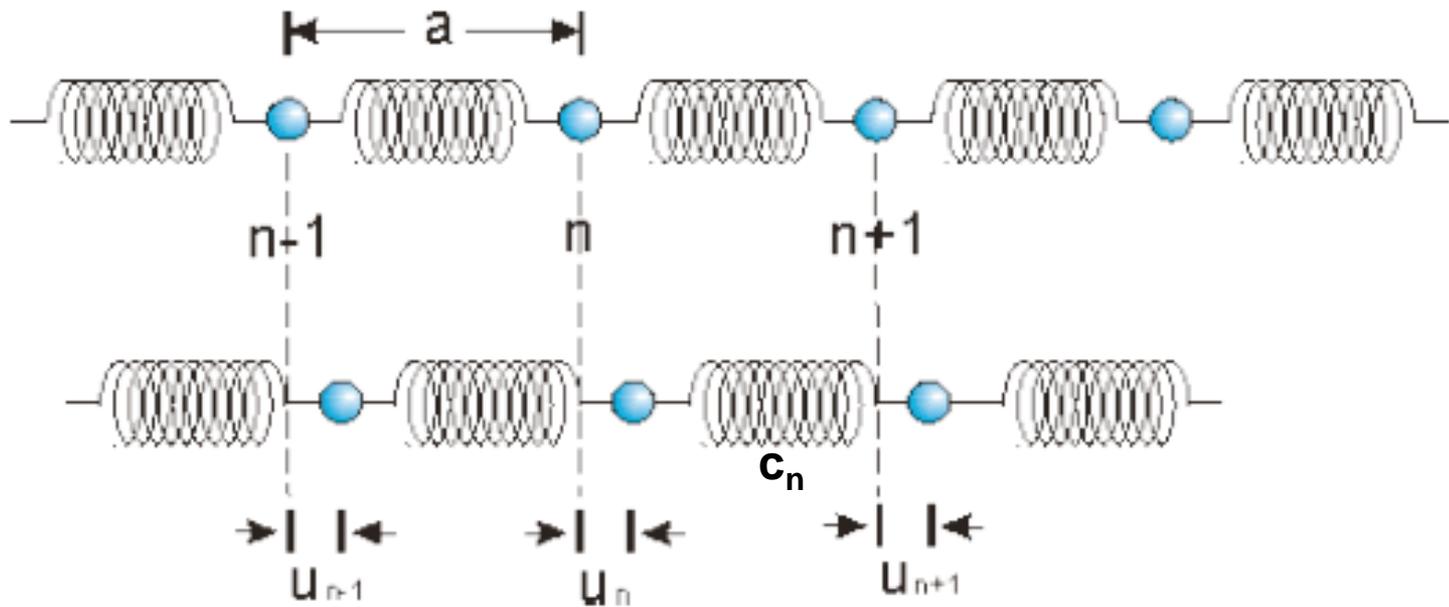


Cela correspond à des ondes

VIBRATIONS LONGITUDINALES ou TRANSVERSES



MODELE : LES LIAISONS ATOMIQUES SONT DES RESSORTS



EQUATION DU MOUVEMENT

Force subie par l'atome n :
$$F_n = \sum_p c_p (u_{n+p} - u_n)$$

Soit M, la masse de l'atome, l'équation du mouvement devient :

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p c_p (u_{n+p} - u_n)$$

Nous cherchons des solutions sinusoïdales en temps de la forme : $e^{-i\omega t}$

$$-M\omega^2 u_n = \sum_p c_p (u_{n+p} - u_n)$$

Supposons des solutions de la forme : $u_{n+p} = u e^{i(n+p)Ka}$

$$-M\omega^2 u e^{inKa} = \sum_p c_p u (e^{i(n+p)Ka} - e^{inKa})$$

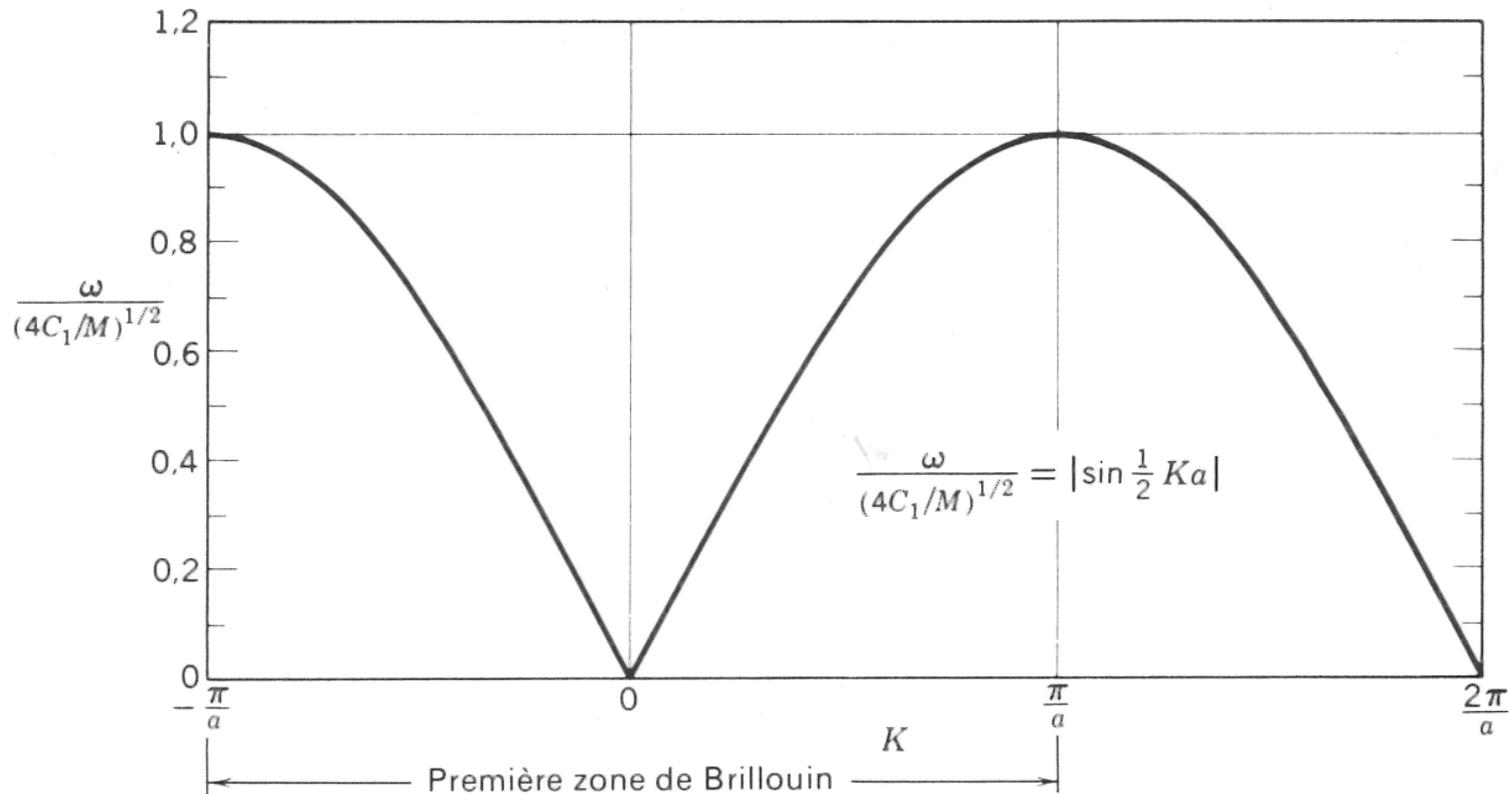
$$M\omega^2 = -\sum_p c_p (e^{ipKa} - 1) = -\sum_{p>0} c_p (e^{ipKa} + e^{-ipKa} - 2)$$

D'où enfin :
$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p (1 - \cos(pka))$$

**Relation
de dispersion**

RELATION DE DISPERSION AVEC INTERACTION PREMIERS VOISINS

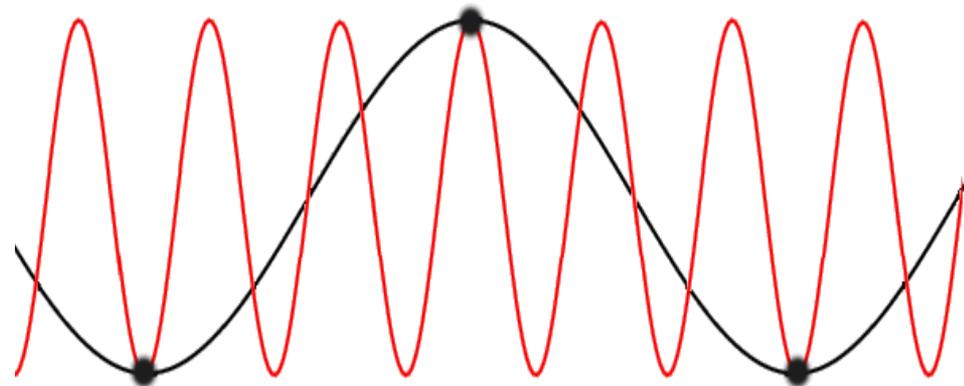
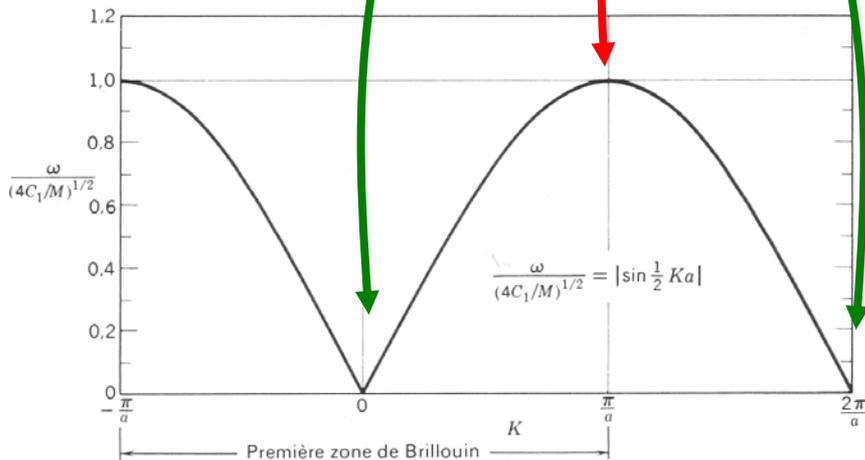
$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos ka) \quad \longleftrightarrow \quad \omega = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2} ka\right) \right|$$



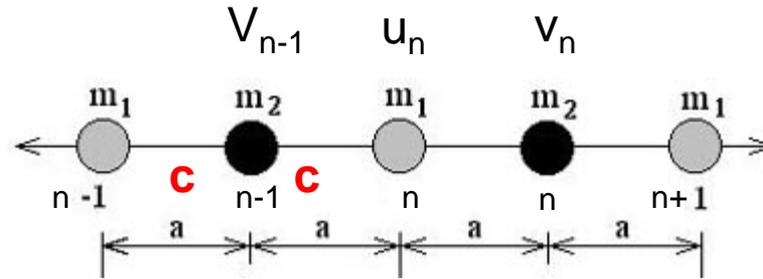
PROPRIETES DE LA RELATION DE DISPERSION

La relation de dispersion présente :

- * Des singularités pour $k=2\pi/a$
 - * Une pente nulle en bord de zone de Brillouin (ZB) à $k=\pi/a$
- $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ → On a une onde stationnaire
- * Elle est périodique et sa connaissance sur la ZB est suffisante



CAS D'UN CRISTAL DIATOMIQUE



Cas d'une constante de rappel unique : **C**

CAS D'UN CRISTAL DIATOMIQUE

Equations du mouvement :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n)$$

Forme des solutions :

$$u_n = u e^{inKa} e^{-i\omega t}$$

$$v_n = v e^{inKa} e^{-i\omega t}$$

$$-\omega^2 M_1 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu(e^{iKa} + 1) - 2Cv$$

Solutions non triviales si le déterminant est nul :

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix}$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0$$

CAS D'UN CRISTAL DIATOMIQUE

Pour Ka petit, cette équation devient :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + C^2(K^2 a^2) = 0$$

Le discriminant de cette équation du second degré en ω^2 est :

$$\Delta = C^2((M_1 + M_2)^2 - M_1 M_2 K^2 a^2)$$

Les solutions sont :
$$\omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm \sqrt{\Delta}}{M_1 M_2}$$

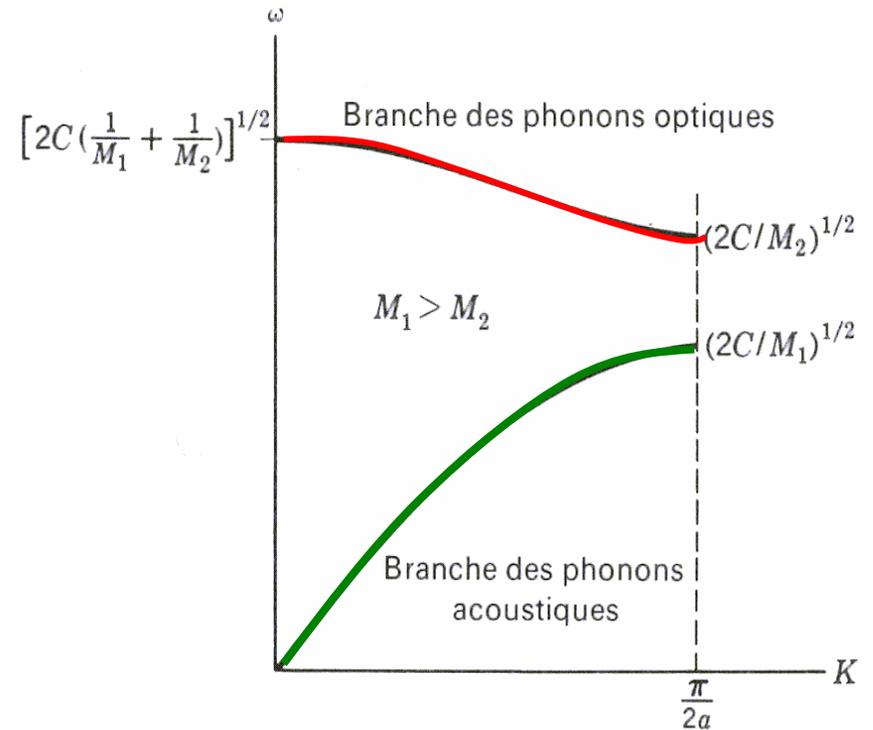
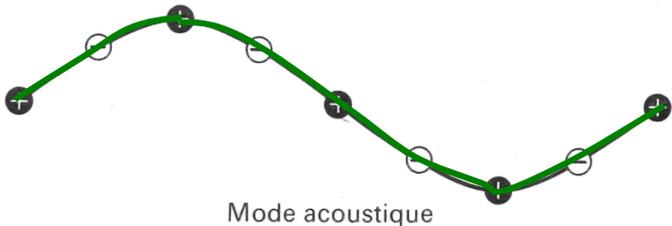
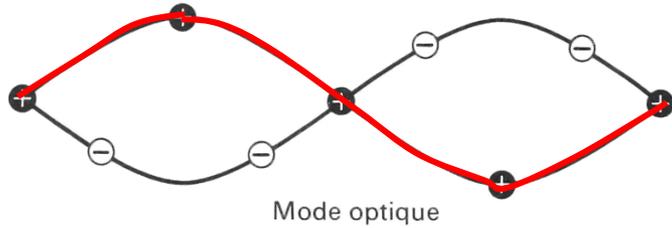
Branche optique

$$\omega^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)$$

Branche acoustique

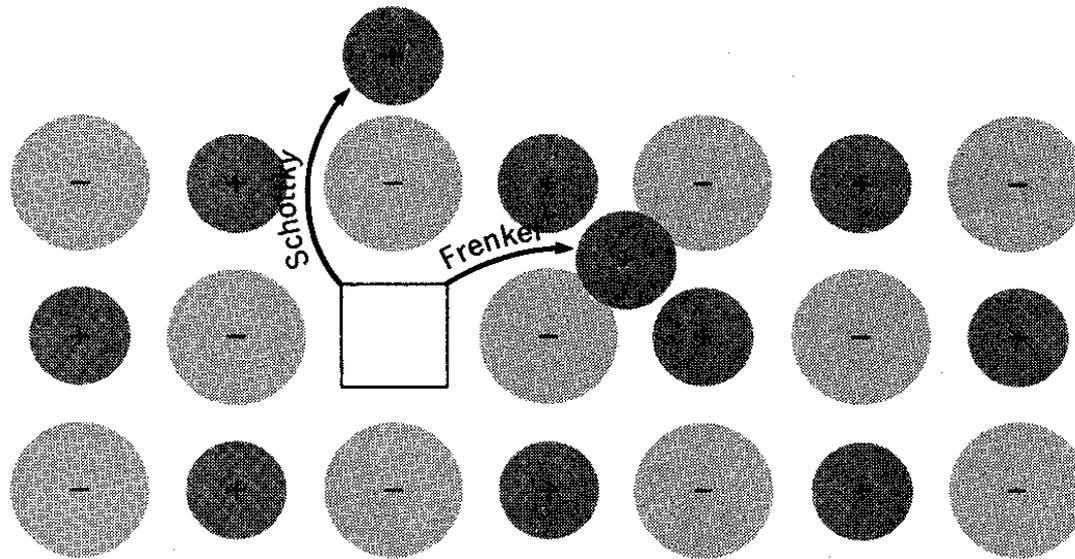
$$\omega^2 = \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2$$

VIBRATIONS DANS UN CRISTAL DIATOMIQUE



IX DEFAUTS DANS LES CRISTAUX

I) Les défauts ponctuels



Densité de défauts n :
$$P = \frac{n}{n + N} = \exp(-E_0 / kT)$$



p~1°/°° à 300K

Diffusion des défauts : Loi de Fick

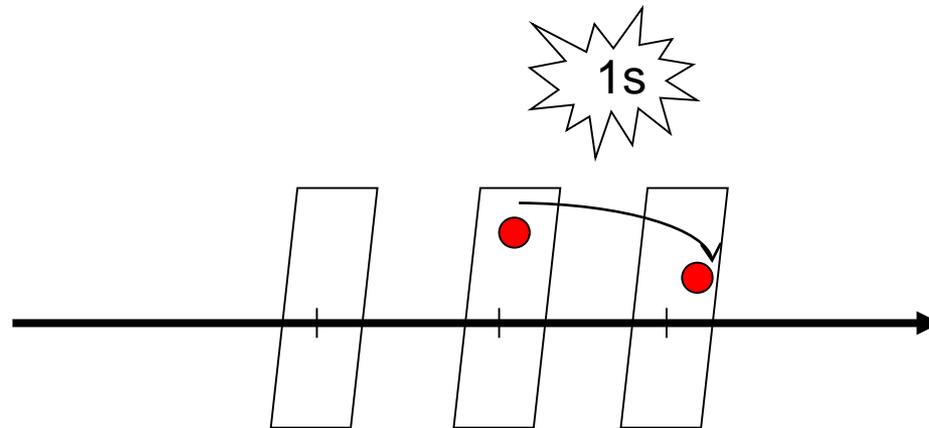
j : flux d'atomes / Loi de Fick

$$\vec{j}_N = -D \text{grad}(\vec{C})$$

p : probabilité de diffuser et ν : fréquence de saut $p = \nu \exp(-E / k_B T)$

$S(x)$: densité d'impuretés par plan cristallin séparés de $d_{hkl} = a$ et situés en x :

$$S(x) = C(x) * a$$



Position du plan atomique

$x-a$

x

$x+a$

Densité surfacique d'impuretés

$S(x-a)$

$S(x)$

$S(x+a)$

Densité volumique d'impuretés

$C(x-a)$

$C(x)$

$C(x+a)$

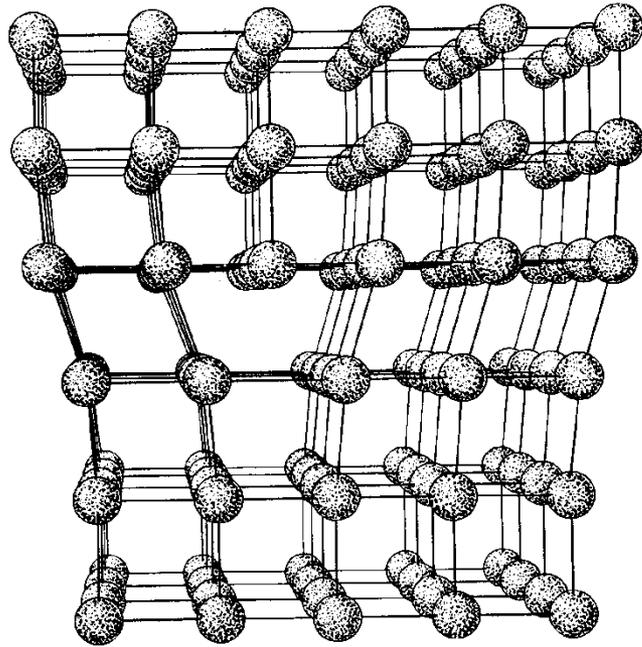
Diffusion des défauts : Loi de Fick

$$j_N = \left[S(x) - \left(S(x) + a \frac{dS}{dx} \right) \right] p = -pa \frac{dS}{dx} = -pa^2 \frac{dC}{dx}$$

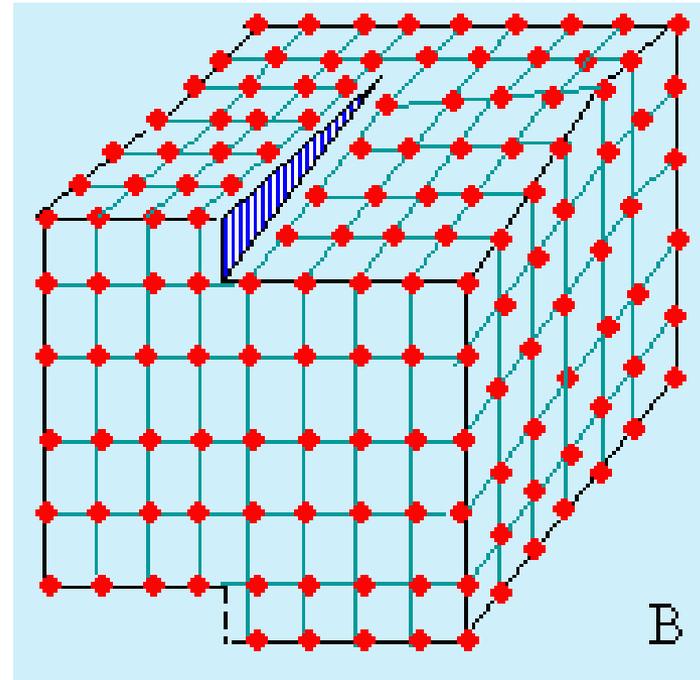


$$D = pa^2 = va^2 \exp(-E / k_B T)$$

II) Les défauts linéaires : Les dislocations



Dislocation coin



Dislocation vis

Découverte des dislocations

–

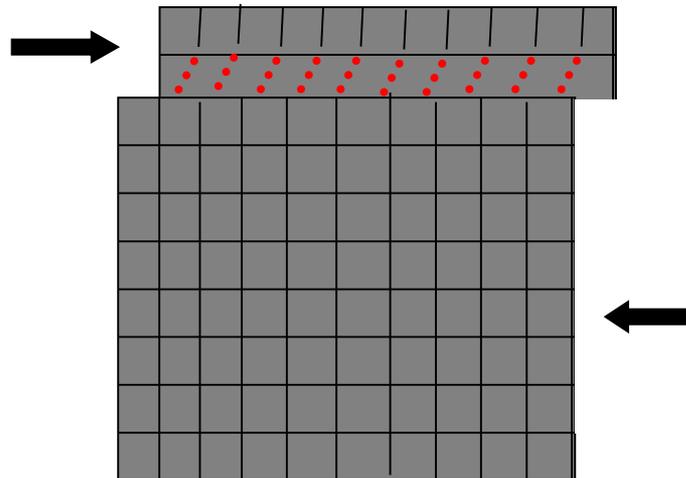
1) Au début du siècle :

Un cristal sous contrainte de cisaillement se déforme comme deux feuilles glissent l'une sur l'autre : on brise donc N liaisons atomiques



L'énergie pour couper les N liaisons atomiques est colossale

~1000 x Energie observée expérimentalement



2) Dans les années 1930

Orowan, Polanyi et Taylor proposent un mécanisme de déplacement de dislocations pour expliquer la déformation par scission des matériaux.

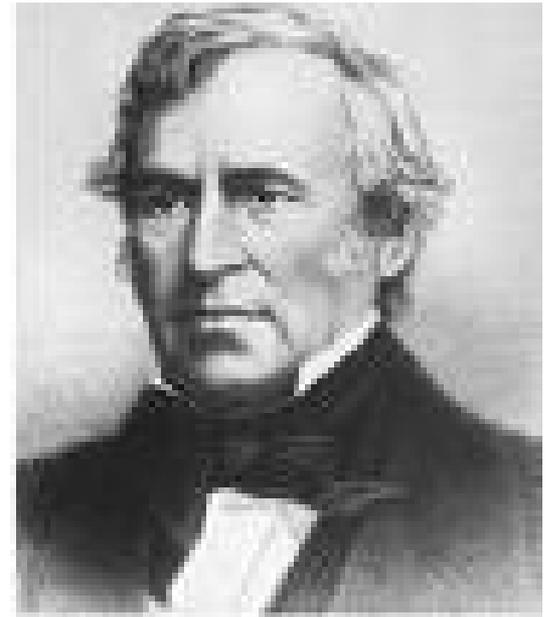


Egon Orowan

Orowan

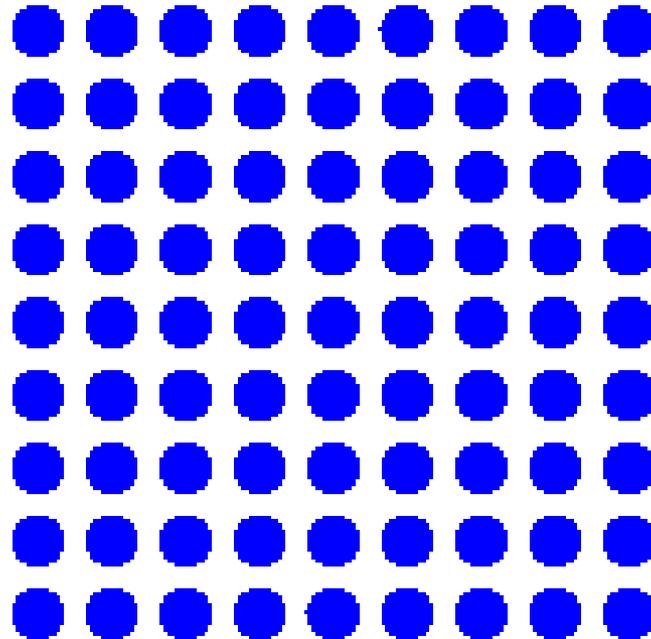


Polanyi



Taylor

Déplacement d'une dislocation coin :



Déplacement d'une dislocation coin :

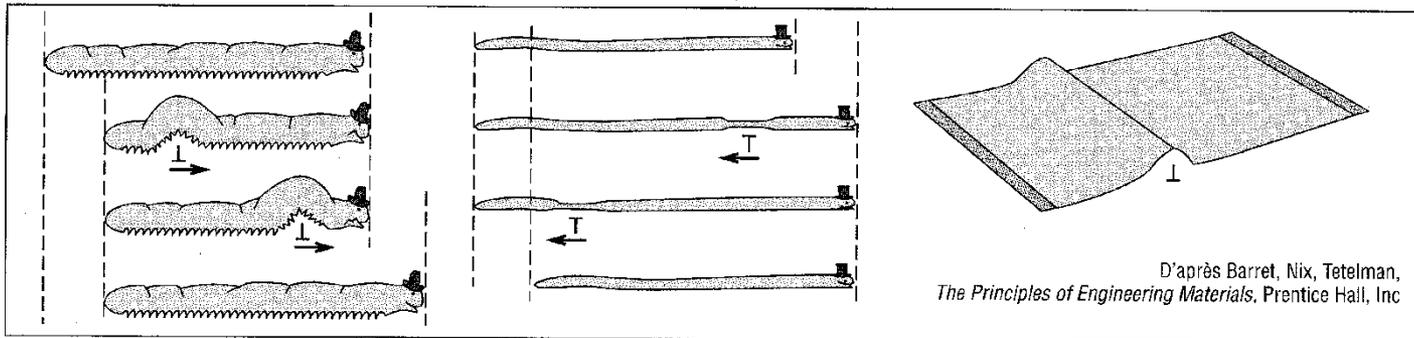
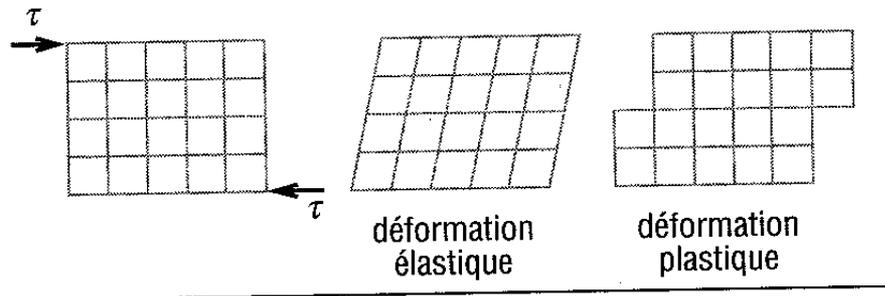
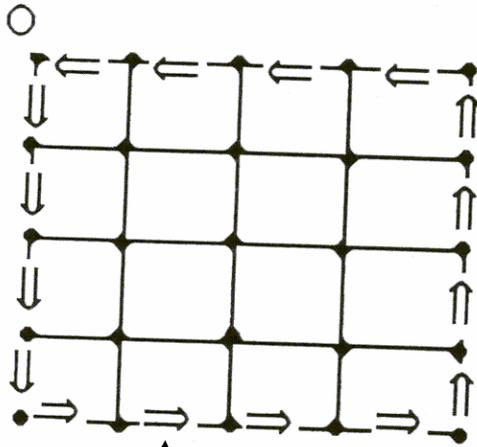


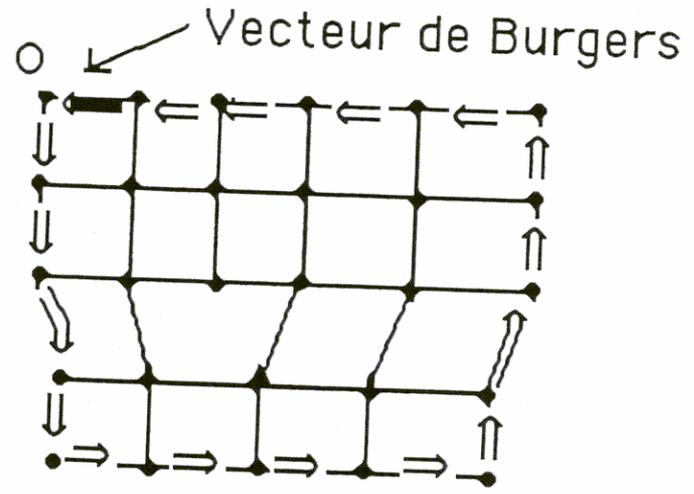
Fig. 5. Exemples de déformations progressives illustrant le mouvement des dislocations.

D'après Barret, Nix, Tetelman,
The Principles of Engineering Materials, Prentice Hall, Inc

Caractérisation des dislocations : Vecteur de Burgers



Circuit fermé pour un cristal parfait



Circuit non fermé pour un cristal avec défauts

III) Les défauts planaires : les joints de grains

