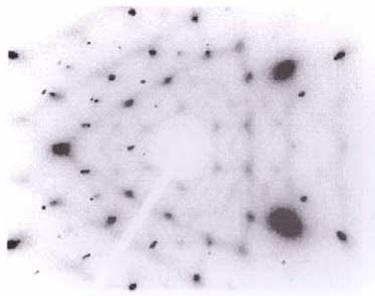
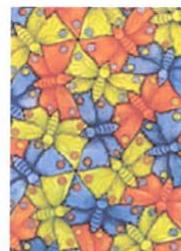
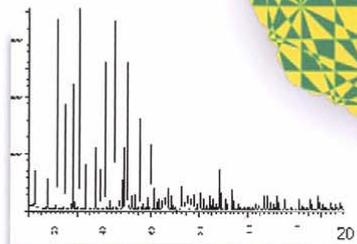
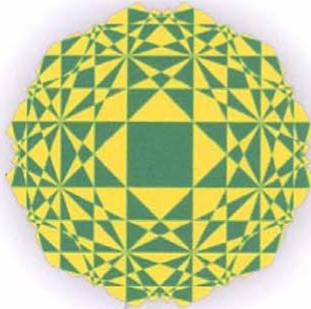


# COURS de STRUCTURE DE LA MATIERE



Pascale Foury



Polytech Paris Sud

<b>I INTRODUCTION : “La matière dans tous ses états “</b> .....	<b>5</b>
<b>I-1 Différents types d’interactions</b> .....	<b>5</b>
I-1-1 Liaison ionique .....	5
I-1-2 Liaison de Van Der Waals .....	6
I-1-3 Liaison hydrogène .....	6
I-1-4 Liaison covalente.....	6
I-1-5 Liaison métallique .....	6
I-1-6 La force de répulsion.....	7
<b>I-2 Cohésion dans les solides</b> .....	<b>8</b>
I-2-1 Gaz rares.....	8
I-2-2 Systèmes d’ions.....	8
I-2-3 Empilements compacts.....	8
<b>I-3 Différents types d’ordre</b> .....	<b>9</b>
I-3-1 Portée de l’ordre .....	9
I-3-1-1 Ordre à courte portée .....	9
I-3-1-2 Ordre à longue portée.....	10
I-3-2 Exemples de structures ordonnées à longue portée.....	10
I-3-2-1 Structures cristallines périodiques .....	10
I-3-2-2 Structures ordonnées non périodiques .....	12
I-3-3 Matériaux dans un état d’ordre intermédiaire .....	12
I-3-3-1 Les polymères .....	12
I-3-3-2 Les cristaux liquides .....	12
<b>II LA SYMETRIE...</b> .....	<b>14</b>
<b>II-1 Symétrie d’orientation</b> .....	<b>14</b>
II-1-1 Définition .....	14
II-1-2 Quelques exemples fondamentaux .....	15
II-1-2-1 Les rotations discrètes (notées $A_n$ ).....	15
II-1-2-2 Les rotoinversions discrètes (notées $\overline{A_n}$ ) .....	15
II-1-2-3 L’inversion $\bar{1}$ (notée C) .....	15
II-1-3 Représentation géométrique: la projection stéréographique.....	16
II-1-4 Groupes Ponctuels .....	17
II-1-4-1 Définition.....	17
II-1-4-2 Nomenclature.....	17
II-1-5 Importance de la symétrie en science .....	17
II-1-5-1 Le principe de Curie .....	17
II-1-5-2 Chiralité .....	17
<b>II-2 Symétrie de position</b> .....	<b>18</b>
II-2-1 Translation .....	18
II-2-2 Composition avec les symétries d’orientation .....	18
II-2-2-1 Réflexions à glissement .....	18
II-2-2-2 Rotations hélicoïdales.....	18
Annexe .....	20
1 Composition d’une rotation $A_2$ et d’un miroir perpendiculaire.....	20
2 Composition de deux miroirs .....	20
3 Composition de deux rotations.....	20
4 Cas des rotoréflexions .....	20
<b>III RESEAU ET CRISTAL</b> .....	<b>22</b>

<b>III-1 Réseau.....</b>	<b>22</b>
III-1-1 Définition.....	22
III-1-2 Notion de maille .....	22
III-1-2-1 Maille Primitive et Maille Multiple : .....	22
III-1-2-2 Calculs dans la maille.....	23
III-1-2-3 Cellule de Wigner-Seitz .....	23
III-1-3 Notion de Rangées et de plans réticulaires .....	23
III-1-3-1 Rangées réticulaires.....	23
III-1-3-2 Plans réticulaires .....	24
III-1-4 Symétries interdites .....	24
III-1-5 Classification des réseaux.....	25
III-1-5-1 Classes de symétrie .....	25
III-1-5-2 Systèmes de Bravais.....	25
III-1-5-3 Réseaux de Bravais .....	25
<b>III-2 Cristal et Structure.....</b>	<b>27</b>
<b>III-2 Cristal et Structure.....</b>	<b>28</b>
III-2-1 Définition.....	28
III-2-2 Symétrie et Groupe d'espace.....	28
III-2-2-1 Définition et nomenclature.....	28
III-2-2-2 Détermination du groupe d'espace.....	29
III-2-2-3 Systèmes cristallins .....	29
III-2-3 Tables internationales .....	29
III-2-4 Résumé .....	29
<b>IV RESEAU RECIPROQUE.....</b>	<b>32</b>
<b>IV-1 Définition .....</b>	<b>32</b>
<b>IV-2 Propriétés .....</b>	<b>32</b>
IV-2-1 : Relation avec le réseau direct.....	32
IV-2-2 Plans réticulaires.....	33
IV-2-2-1 Normale aux plans et distance interréticulaire .....	33
IV-2-2-2 Densité de nœuds .....	34
IV-2-3 Rangées réticulaires.....	34
<b>IV-3 Calculs dans le réseau direct et le réseau réciproque.....</b>	<b>34</b>
IV-3-1 Distances interréticulaires et volume de maille .....	34
IV-3-2 Cas des mailles non primitives- Règles d'existence pour les indices h,k,l. ....	35
IV-3-2-1 Exemple d'un réseau C centré .....	35
IV-3-2-2 Cas des réseaux I et F.....	36
<b>IV-4 Zones de Brillouin.....</b>	<b>36</b>
IV-4-1 Origine de leur importance.....	36
IV-4-2 Définition.....	37
IV-4-3 Construction des zones de Brillouin.....	37
<b>V INTERACTION RAYONS X-MATIERE.....</b>	<b>39</b>
<b>V-1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>V-2 Production des rayons X.....</b>	<b>39</b>
V-2-1 Les tubes et les anodes tournantes .....	39
V-2-1-1 Fonctionnement .....	39
V-2-1-2 Spectre .....	40

V-2-2 Les synchrotrons .....	40
V-2-2-1 Historique .....	40
V-2-2-2 Spectre .....	41
<b>V-3 L'interaction rayons X-matière .....</b>	<b>42</b>
V-3-1 Absorption .....	42
V-3-2 Réfraction .....	43
V-3-3 Diffusion .....	44
V-3-3-1 Notion de section efficace .....	44
V-3-3-2 Diffusion élastique de Thomson.....	45
V-3-3-3 Diffusion inélastique de Compton.....	46
V-3-3-4 Diffusion magnétique .....	47
<b>VI DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL.....</b>	<b>48</b>
<b>VI-1 Rappels d'optique .....</b>	<b>48</b>
VI-1-1 Interférences à deux ondes, cas de Fraunhofer.....	48
VI-1-2 Interférences à N ondes : cas du réseau.....	48
<b>VI-2 Diffusion des rayons X par un atome : facteur de diffusion atomique.....</b>	<b>50</b>
VI-2-1 Forme classique .....	50
VI-2-2 Facteur de diffusion anomal .....	51
<b>VI-3 Diffusion par un cristal périodique parfait .....</b>	<b>51</b>
VI-3-1 Facteur de structure .....	51
VI-3-2 Facteur de forme – Conditions de Laue .....	52
VI-3-3 Relation de Bragg .....	52
VI-3-4 Construction d'Ewald.....	53
VI-3-5 Propriétés du facteur de structure .....	53
VI-3-5-1 Expression générale .....	53
VI-3-5-2 Cas des mailles non primitives- Extinctions dues au mode de réseau.....	53
VI-3-5-3 Cas des opérations de symétrie à glissement – Extinctions dues au motif ...	54
VI-3-5-4 Loi de Friedel .....	54
<b>VII CALCULS D'INTENSITE.....</b>	<b>55</b>
<b>VII-1 Diffusion par une poudre .....</b>	<b>55</b>
VII-1-1 Intérêt .....	55
VII-1-2 Réseau réciproque et indices de raies d'une poudre .....	55
VII-1-3 Intensité diffractée.....	55
<b>VII-2 Intensité intégrée dans le cas d'un monocristal .....</b>	<b>57</b>
<b>VII-3 Pouvoir diffusant.....</b>	<b>57</b>
<b>VII-4 Diffraction par un corps de structure quelconque.....</b>	<b>57</b>
VII-4-1 Forme générale.....	57
VII-4-2 Quelques exemples .....	58
VII-4-2-1 Cas des gaz .....	58
VII-4-2-2 Cas des liquides .....	58
VII-4-2-3 Cas des cristaux périodiques.....	58
<b>VIII VIBRATIONS DE RESEAUX .....</b>	<b>58</b>

## I INTRODUCTION : “La matière dans tous ses états “

Depuis les philosophes et mathématiciens grecs, le débat concernant la structure de la matière en « particules discrètes » était lancé. L'idée d'atome n'a été réellement clarifiée qu'à la fin du siècle dernier (Rutherford, Thomson...puis Bohr...). L'arrangement tridimensionnel des atomes en matière condensée ainsi que la mise en œuvre d'outils comme la diffraction pour caractériser cet ordre est le sujet de ce cours.

La thermodynamique classe les états de la matière en trois phases : gaz, liquide, solide, selon les conditions de température et de pression. Un exemple de diagramme d'équilibre entre phases est donné figure I-1. Le passage d'une région du diagramme à une autre, constitue une transition de phase.

En phase gazeuse, les éléments constituant le système sont dans un état de désordre presque total car les interactions entre particules ne se font pratiquement pas sentir (cas limite du gaz parfait sans interaction). En effet, le volume dont dispose chaque particule (atome ou molécule) est grand, de l'ordre de  $V_m=30\text{\AA}^3$  ( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ ). Si la pression augmente, les particules en se rapprochant vont entrer en interaction ( $V_m=3\text{\AA}^3$  en phase liquide). Ceci conduit à une mise en ordre partielle (liquide) ou totale (solide). L'effet de la température est contraire. Quand la température augmente, l'agitation thermique, c'est à dire le terme d'entropie engendrant le désordre, augmente.

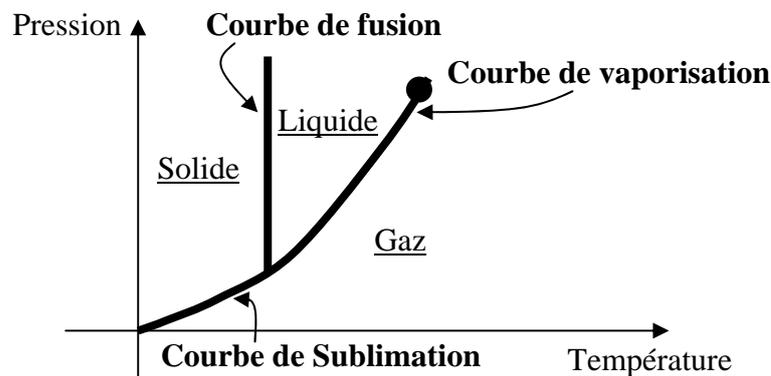


Figure I-1: Représentation schématique du diagramme de phases de l'eau

### I-1 Différents types d'interactions

Afin de résoudre le problème à N corps consistant à étudier l'équilibre d'atomes soumis à des interactions multiples, on introduit naturellement la notion simplificatrice de liaison. Une grande partie des forces d'interaction attractives intervenant dans la matière ont une origine électrostatique (liaison ionique, liaison de Van Der Waals, liaison hydrogène). Les autres sont d'origine purement quantique (liaison covalente ou liaison métallique).

#### **I-1-1 Liaison ionique**

C'est typiquement le cas du Chlorure de Sodium ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ). Dans un système constitué de deux types d'atomes de nature et donc d'électronégativité différente, des électrons peuvent

être transférés d'un atome à l'autre. L'interaction attractive entre les atomes ainsi ionisés est une force à longue portée :

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

L'énergie potentielle est de l'ordre de 5eV ( $1eV = 1.610^{-19} J$ ), pour des distances de quelques angström, caractéristiques des solides.

### I-1-2 Liaison de Van Der Waals

Ce type de liaison intervient dans les composés tels que les gaz rares (Ar...). En effet, quand l'atome possède une structure électronique stable, les électrons n'ont tendance ni à migrer (liaison ionique), ni à se mettre en commun (liaison covalente), seules les interactions dipôle-dipôle de Van Der Waals sont possibles. Cet effet apparaît au hasard des fluctuations de densité électronique autour de l'atome. Le champ électrique spontanément créé par ces fluctuations, induit un dipôle sur les atomes voisins, ce qui conduit à une force attractive :

$$F \approx \frac{1}{r^7}$$

Il s'agit d'une force à très courte distance dont l'énergie est de quelques  $10^{-3} eV$  pour des distances de l'ordre de l'angström.

### I-1-3 Liaison hydrogène

Il s'agit d'une interaction entre deux atomes ionisés négativement via un atome d'hydrogène chargé positivement. Cette force intervient surtout dans le cas d'atomes très électronégatifs : F, O, N. Elle est fondamentale dans le cas de l'eau et de tous les systèmes hydratés comme les systèmes biologiques.

L'énergie d'une telle liaison est de l'ordre de 0.1eV

### I-1-4 Liaison covalente

Elle consiste à partager un électron entre deux atomes. L'orbitale moléculaire issue du mélange atomique possède des niveaux d'énergie liants de plus basse énergie que ceux des orbitales atomiques initiales (voir figure I-3). Dans le cas où les atomes initiaux ont des niveaux électroniques non saturés, il est énergétiquement favorable de former une liaison covalente. Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes attractives (de l'ordre de 7eV pour le diamant), et généralement directionnelles (la forme des orbitales est généralement anisotrope ; orbitale  $sp^3$  du carbone...).

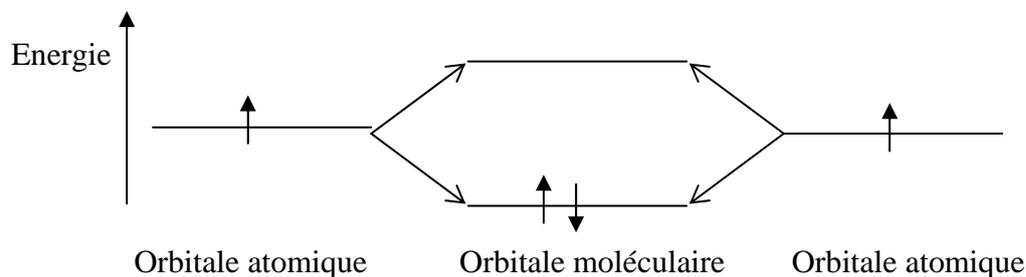


Figure I-3 : Gain énergétique lors de la formation d'une liaison covalente

### I-1-5 Liaison métallique

Il s'agit d'une liaison collective médiée par les électrons dits de conduction formant un « gaz d'électrons libres ». L'énergie d'une telle liaison est de l'ordre de 1eV.

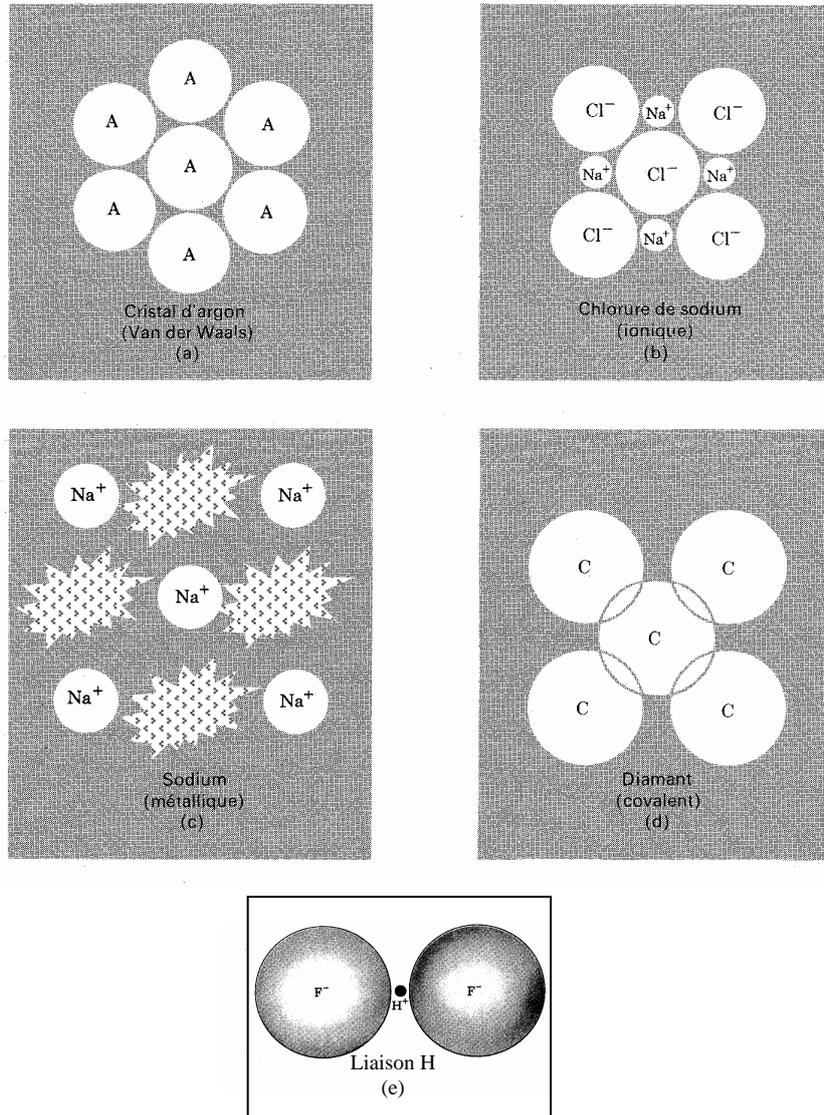


Figure I-2 : Principaux types de forces dans les solides. (a) Les atomes neutres liés faiblement par la liaison de Van Der Waals. (b) Les atomes échangent des ions et forment une liaison ionique. (c) Les électrons de conduction sont libres dans la liaison métallique par rapport au réseau d'ions. (d) Interpénétration des nuages électroniques dans une liaison covalente. (e) La liaison hydrogène lie des ions fortement électronégatifs, via un ions  $H^+$ .

### I-1-6 La force de répulsion

La force de répulsion n'est pas d'origine nucléaire. Son influence est sensible sur des distances caractéristiques de l'ordre de l'angström, bien plus grande que celle du noyau ( $1\text{Fm} = 10^{-14}\text{m}$ ).

C'est le principe de Pauli qui est à l'origine de cette force de répulsion, interdisant que deux électrons soient dans le même état quantique. Conséquence directe : deux atomes ne peuvent

se superposer puisque leurs nuages électroniques ne peuvent se recouvrir. Cette impénétrabilité de la matière, est modélisée par une force répulsive dont l'énergie potentielle tend vers l'infini quand la distance entre particule diminue vers zéro :

$$V(r) = \frac{B}{r^{12}}$$

Dans le cas de particules chargées, la forme de l'énergie (pour des distances  $r$  non nulles) est plutôt :

$$V(r) = Ae^{-r/\rho}$$

## **I-2 Cohésion dans les solides**

La résultante de toutes les interactions présentes dans le système donne lieu à une mise en ordre qui dépend évidemment du type d'interaction mais également du nombre de particules en interaction.

### **I-2-1 Gaz rares**

Pour ses systèmes, l'énergie potentielle totale prend la forme de Lennard-Jones :

$$V = C \left\{ \left( \frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\alpha}{r} \right)^6 \right\} \text{ qui présente un minimum stable autour de } 3\text{-}4\text{\AA} \text{ (Figure I-4)}$$

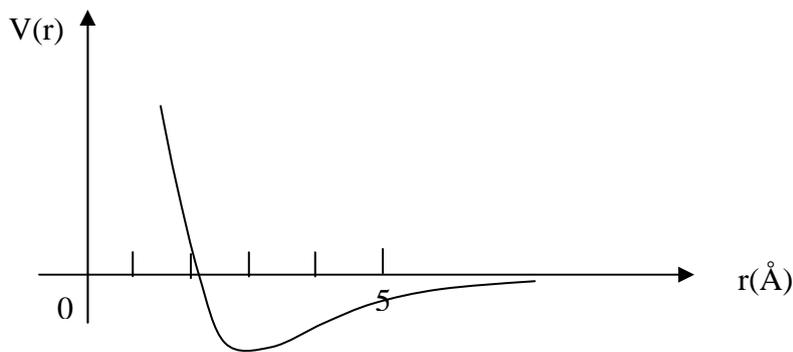


Figure I-4 : Représentation du potentiel de Lennard-Jones.

### **I-2-2 Systèmes d'ions**

Pour des systèmes d'ions (distants de  $r_{ij}$ ), l'énergie potentielle totale est du type :

$$V = Ae^{-r_{ij}/\rho} \pm \sum_j \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Dans le cas d'une répartition de charge périodique (cas classique des solides) et unidimensionnelle, le calcul de l'équilibre fait intervenir une constante dite constante de Madelung :

$$\alpha = \sum_j \pm \left( \frac{1}{p_{ij}} \right)$$

avec  $p_{ij} = r_{ij}/a$ ,  $a$  étant le paramètre de maille. Sans précaution de calcul, cette série ne converge pas. La méthode d'Evsjen qui consiste à appairer les charges en paires neutres, permet d'obtenir la convergence.

### **I-2-3 Empilements compacts**

En général, la recherche de l'arrangement tridimensionnel d'un système de  $N$  atomes en interaction peut se ramener à un problème géométrique d'empilement compact de sphères



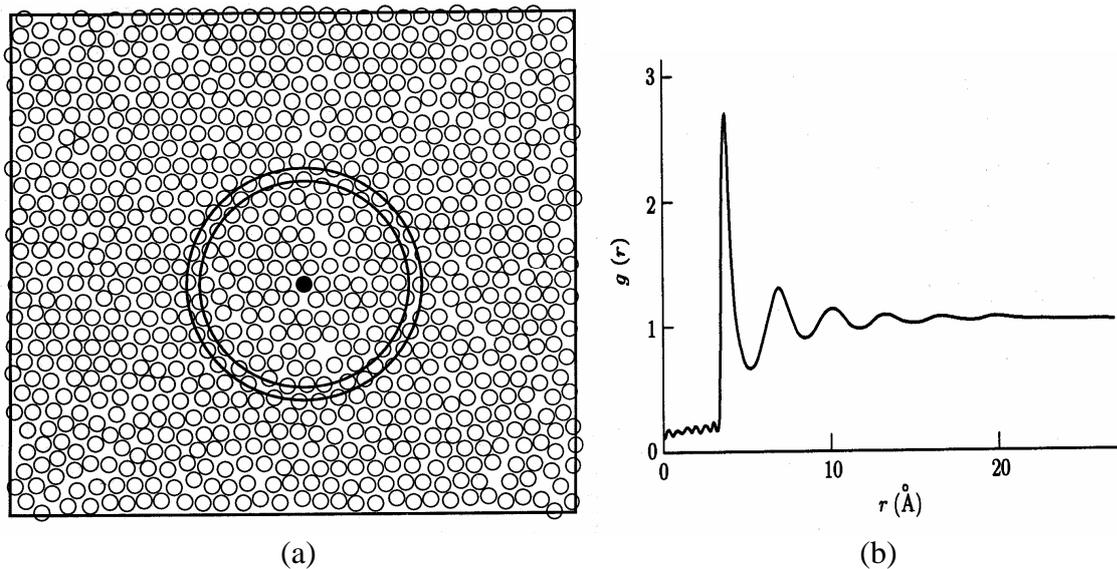


Figure I-6 : (a) Ordre à courte distance dans un liquide. (b) Dans ce liquide, probabilité  $g(r)$  de trouver un atome à une distance  $r$  d'un atome origine.

### I-3-1-2 Ordre à longue portée

Dans l'état solide, la plupart des systèmes présentent un ordre à longue portée. La position et l'orientation de l'ensemble des constituants du système sont parfaitement déterminés. Généralement l'ordre à longue portée conduit à une structure périodique : le cristal.

## **I-3-2 Exemples de structures ordonnées à longue portée**

### I-3-2-1 Structures cristallines périodiques

-Le cristal parfait :

Le cristal est la répétition périodique selon un réseau d'un « motif ». Le motif peut être constitué d'un atome unique (tels que Cu, Ag, Au ...) ou d'un ensemble moléculaire complexe (molécules biologiques pouvant compter jusqu'à  $10^5$  atomes...). Le cristal correspond à un pavage régulier de parallélépipèdes identiques appelés mailles. La figure I-7 représente un exemple de structure cristalline : le chlorure de césium (CsCl). Le réseau est cubique simple et le motif est 1 Cs et 1 Cl distants d'une demie-diagonale.

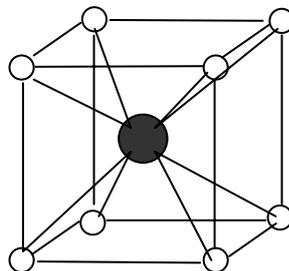


Figure I-7 : Structure du chlorure de césium CsCl.

- Le cristal réel :

Dans la réalité, les cristaux parfaits n'existent pas car la synthèse cristalline engendre systématiquement des défauts. Plusieurs types de défauts interviennent dans les matériaux (figure I-8). Les défauts ponctuels : lacunes (absence d'un atome), atome interstitiel, impuretés. Les défauts linéaires : dislocations (insertion partielle d'un plan atomique dans un réseau parfait). Les défauts planaires : fautes d'empilement, présence de la surface.

En fait, il est généralement très difficile d'obtenir un monocristal. La présence d'impuretés dans le système engendre des germes. Ces germes correspondent à des petits grains cristallisés (cristallites) dont l'orientation cristallographique est aléatoire. On obtient alors, une poudre ou un polycristal (figure I-9).

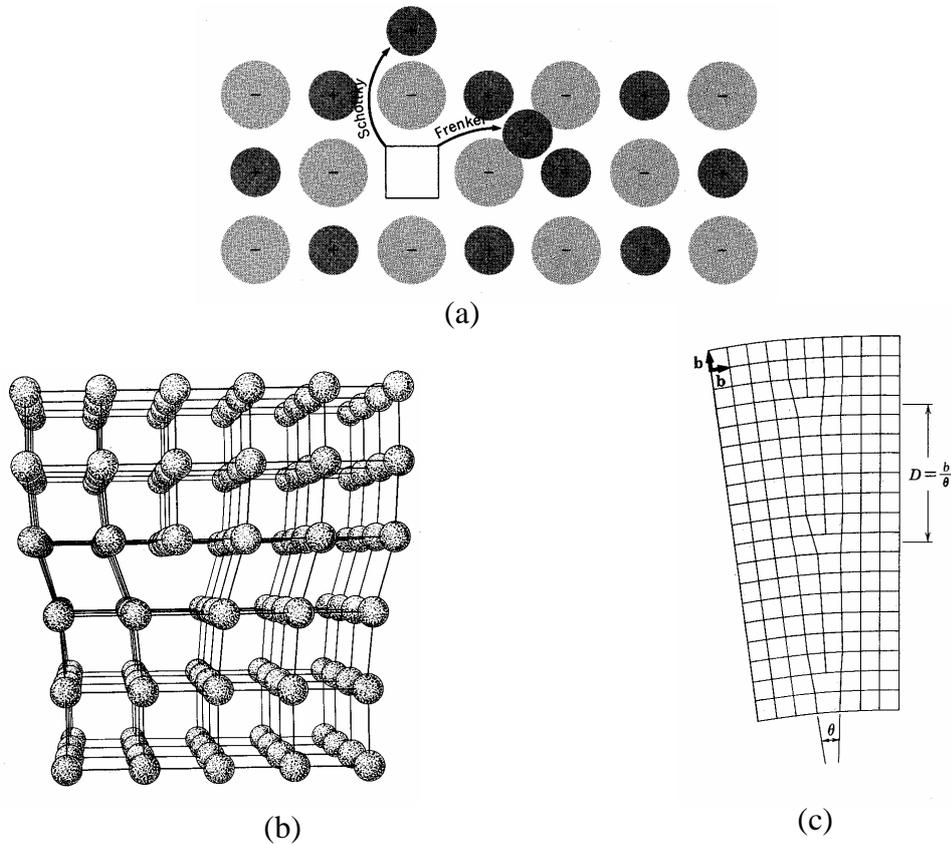


Figure I-8 : Représentation de divers types de défauts : (a) une lacune ; (b) une dislocation ; (c) un joint de grain constitué de dislocations.

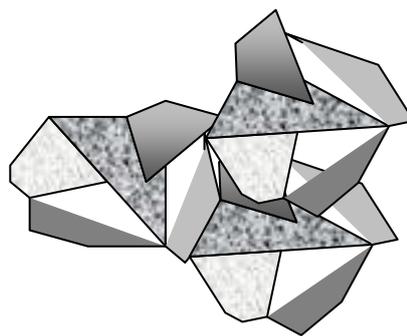


Figure I-9 : Polycristal

### I-3-2-2 Structures ordonnées non périodiques

Il existe des systèmes où l'ordre à grande portée ne conduit pas à une structure périodique. C'est le cas des quasicristaux, systèmes présentant des symétries non autorisées pour un cristal périodique. Ils ne peuvent donc pas être décrits par un pavage régulier de parallélépipèdes identiques. Cependant, il est possible de paver l'espace quasicristallin par plusieurs types de briques élémentaires (pavage de Penrose figure I-10). Les quasicristaux ont été découverts dans des alliages d'aluminium par Shechtman et al en 1984 et sont utilisés industriellement pour leurs propriétés d'antiadhésion.

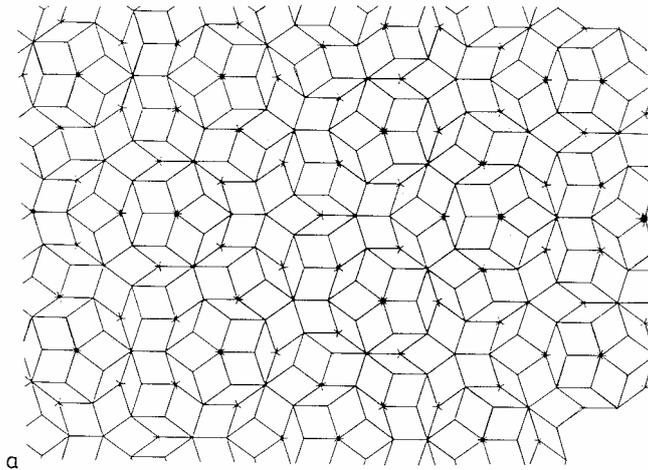


Figure I-10 : Pavage de Penrose à deux dimensions, construit à partir de deux losanges différents.

### **I-3-3 Matériaux dans un état d'ordre intermédiaire**

#### I-3-3-1 Les polymères

Les polymères sont des composés carbonés constitués de chaînes de N monomères (N, de l'ordre de 10000). Les caoutchoucs, le nylon mais également le polyéthylène sont des polymères couramment fabriqués et utilisés dans l'industrie pour leur légèreté et leurs propriétés mécaniques (plasticité...). A l'état solide, ils ne sont pas totalement cristallisés (à 80% au maximum). De grandes régions amorphes coexistent avec les zones cristallisées. L'origine de cet effet est la présence de réticulations ou d'enchevêtrements, c'est-à-dire de liaisons ou de point d'accrochage, entre chaînes polymères. Ceci empêche ou freine la mise en ordre totale des chaînes lors de la solidification.

#### I-3-3-2 Les cristaux liquides

Les cristaux liquides présentent un ordre intermédiaire entre le liquide et le solide cristallin. Ce sont des systèmes constitués de molécules très anisotropes (bâtonnets, disques...). Aux degrés de liberté de position s'ajoutent donc les degrés de libertés d'orientation. Plusieurs types d'ordre peuvent s'installer : un ordre positionnel mais également un ordre orientationnel. En fonction de la température (cristal liquide thermotrope) ou de la concentration (cristal liquide lyotrope : savon...), ces systèmes peuvent présenter toute une succession de phases faisant intervenir différents ordres (figure 1-11).

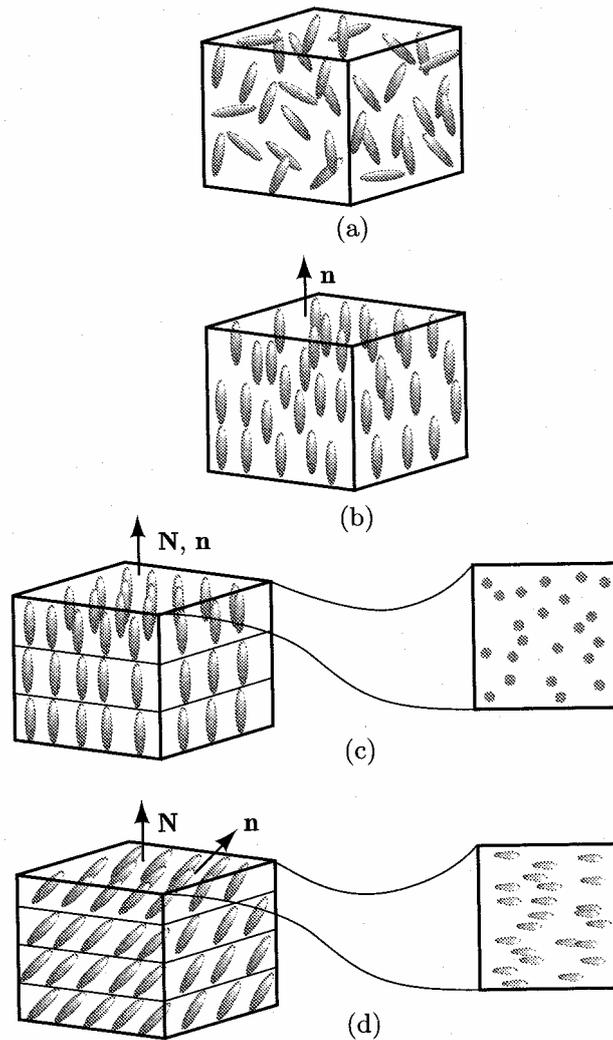


Figure I-11 : Représentation de la position et de l'orientation de molécules anisotropes dans les phases cristallines liquides. (a) Phase liquide isotrope : désordre orientationnel et positionnel. (b) Phase nématique : ordre orientationnel des molécules selon un « directeur »  $\vec{n}$ . Les centres de gravité restent désordonnés. (c) Phase smectique A : les molécules orientées se mettent en couches. Il y a un ordre positionnel à longue portée dans la direction des couches mais un ordre liquide au sein de la couche. (d) Phase smectique C : similaire au smectique A mais la normale aux couches est inclinée par rapport à l'orientation du directeur c'est-à-dire l'orientation des molécules.

## II LA SYMETRIE...

« La symétrie est un aspect fascinant de la nature, mais aussi un concept scientifique fondamental qui a envahi les mathématiques, la physique, la chimie et jusqu'à la biologie... C'est ainsi l'étude de la symétrie spatio-temporelle des lois de la physique qui a amené Einstein à formuler la théorie de la relativité, et Dirac à prédire l'existence de l'antimatière. » (D'après J. Sivardière, *La symétrie*).

Dans le domaine des matériaux et de la cristallographie, l'importance de la symétrie est immense. Elle intervient non seulement dans l'aspect microscopique lié à l'arrangement cristallographique mais aussi dans les propriétés physiques macroscopiques (clivage, ferroélectricité, diffraction...) qui en découlent. En effet, les propriétés physiques d'un cristal dépendent de la direction d'observation et sont donc anisotropes. Il apparaît cependant des directions équivalentes selon lesquelles, les propriétés sont équivalentes. Les opérations mathématiques qui relient les directions équivalentes sont des opérations de symétrie d'orientation. Elles définissent la notion de groupe ponctuel.

On les distingue des opérations de symétrie de position qui agissent sur les points et définissent le groupe d'espace. Le groupe d'espace est l'outil pour décrire les symétries microscopiques des cristaux, tandis que le groupe ponctuel (dérivé du précédent) décrit la symétrie des propriétés macroscopiques du cristal.

### II-1 Symétrie d'orientation

#### II-1-1 Définition

Les opérations de symétrie d'orientation sont des opérations qui laissent invariante une figure finie. Ce sont des isométries, transformations qui conservent les distances. A deux dimensions, les opérations de symétrie d'orientation sont uniquement les rotations et les réflexions par rapport à une droite. A trois dimensions, il s'agit des rotations et des roto-inversions : rotations suivies d'une inversion par rapport à un point.

Démonstration :

Soit M, la matrice associée à une opération de symétrie :

$$M = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

M est une isométrie donc vérifie obligatoirement :  ${}^tM.M=1$ . Ce qui implique :

$$\forall i \begin{cases} a_{1i}^2 + a_{2i}^2 + a_{3i}^2 = 1 \\ \sum_i a_{1i}a_{2i} = 0 \end{cases} \quad \text{et } \det M = \pm 1$$

Si le déterminant est +1, la transformation est dite « directe » ou « propre », s'il est -1, la transformation est dite « inverse » ou « impropre ».

- A deux dimensions, les conditions ( $a_{1i}^2 + a_{2i}^2 = 1$ ) permettent de poser :  $a_{11} = \cos \theta$ ,

$a_{21} = \sin \theta$ ,  $a_{12} = \cos \alpha$ ,  $a_{22} = \sin \alpha$ . La dernière condition implique :  $\alpha = \theta \pm \frac{\pi}{2}$ .

On montre donc ainsi que les seules isométries sont des rotations d'angle  $\theta: \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$  ou

des réflexions par rapport à une droite :  $\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}$

- A trois dimensions, on utilise la condition sur le déterminant. Elle impose que les trois valeurs propres de la transformation vérifient :  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \pm 1$

Deux sont complexes conjuguées ( $e^{i\theta}$  et  $e^{-i\theta}$ ) et la troisième est réelle. Les solutions sont alors :

Det M=1 : transformation rotation d'angle  $\theta$

Det M=-1 : rotoréflexion : rotation d'angle  $\theta$  et symétrie miroir perpendiculaire à l'axe de rotation. Cette opération peut se ramener à une rotoinversion.

## II-1-2 Quelques exemples fondamentaux

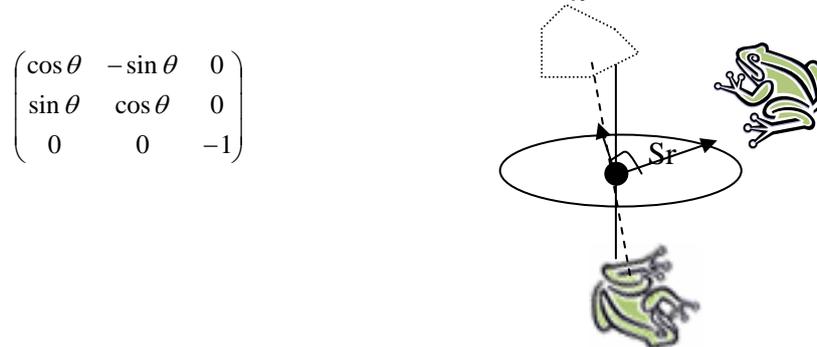
### II-1-2-1 Les rotations discrètes (notées $n$ )

Par la suite nous considèrerons exclusivement les rotations discrètes d'angle  $\theta = \frac{2\pi}{n}$  avec  $n$  entier, ordre de la rotation ( $n$  pouvant valoir  $\infty$  dans le cas des figures continues). Elles sont utiles pour décrire des figures finies simples identiques à elles-mêmes après  $n$  rotations.

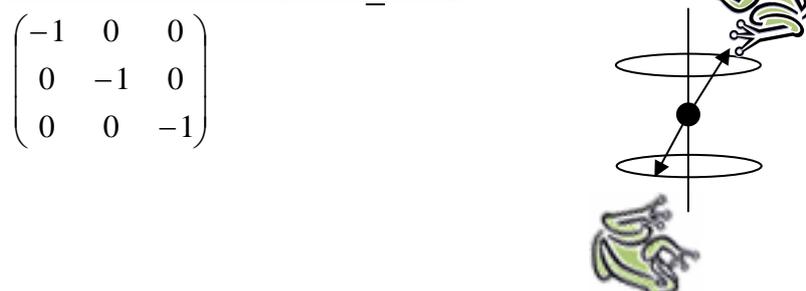


### II-1-2-2 Les rotoinversions discrètes (notées $\bar{n}$ )

Il s'agit de rotations discrètes d'angle  $\theta = \frac{2\pi}{n}$  suivies d'une inversion.

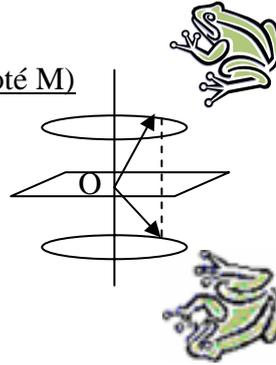


### II-1-2-3 L'inversion (notée $\bar{1}$ ou C)



II-1-2-3 Les réflexions ou miroirs  $\bar{2}$  (noté M)

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



**II-1-3 Représentation géométrique: la projection stéréographique**

Une représentation pratique des opérations de symétrie d'orientation est la projection stéréographique. Considérons l'ensemble des directions équivalentes par une opération de symétrie. L'intersection de ces directions avec une sphère de rayon unité est une description simple de l'isométrie. Les points intersections sont les pôles sphériques (cercle sur la figure II-1a). Considérons la droite joignant le pôle sud de la sphère avec un pôle sphérique. L'intersection entre cette droite et le cercle équateur constitue un pôle stéréographique (croix sur la figure II-1a). La représentation stéréographique est la représentation du cercle équateur et de tous les pôles stéréographiques associés à une opération de symétrie (Figure II-1b). Pour obtenir les pôles stéréographiques, on trace le cercle équatorial puis à partir de l'origine des azimuts (OC), on repère le point A tel que l'angle (COA) soit conservé par rapport à la représentation sphérique. En effet, la projections stéréographique conserve les angles et les distances. On effectue ensuite un rabattement des pôles S, N et P par rotation autour de OA. On obtient alors Sr, Nr et Pr. Le pôle stéréographique T est l'intersection de PrSr avec OA. Par convention, si le pôle sphérique se trouve sur l'hémisphère nord, le pôle stéréographique sera noté par une croix. Si le pôle sphérique est sur l'hémisphère sud, on représentera le pôle stéréographique (construit à partir de la droite issue du pôle nord) par un cercle. Sur une projection stéréographique, l'opération de symétrie proprement dite est représentée par l'ensemble de ses points invariants (l'axe pour une rotation ; le plan, pour une réflexion).

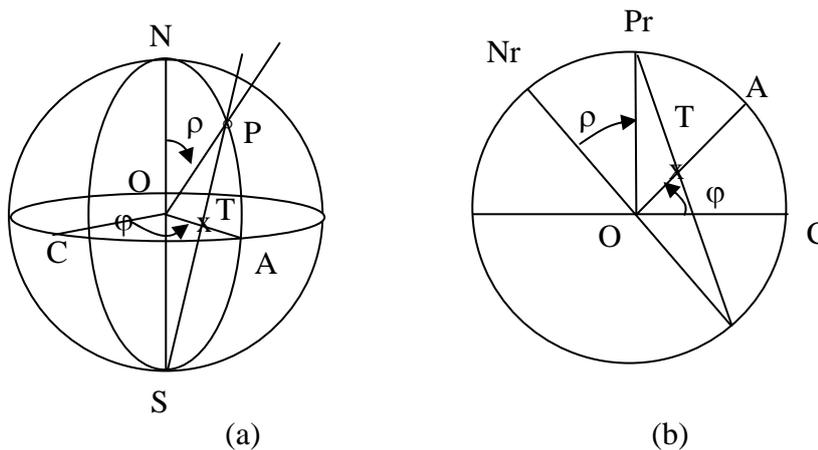


Figure II-1 : a) Pôle sphérique P repéré par les angles  $\rho$  (inclinaison) et  $\varphi$  (azimut). (OC) est l'origine des azimut. b) Construction du pôle stéréographique T à partir du pôle sphérique P.

## II-1-4 Groupes Ponctuels

### II-1-4-1 Définition

Considérons l'ensemble des opérations de symétrie laissant invariante une figure finie. Cet ensemble doté d'une loi de composition interne, forme un groupe. Un tel groupe est appelé groupe ponctuel. La notion de groupe ponctuel est extrêmement importante pour ce qui concerne les propriétés de symétrie macroscopique (propriétés physiques d'un cristal). Par contre elle n'est pas adaptée à la description des propriétés de symétrie microscopiques du cristal (arrangement cristallographique...). Pour décrire les symétries du cristal on doit faire appel aux groupes d'espace.

### II-1-4-2 Nomenclature

Les symboles utilisés pour la dénomination des groupes ponctuels sont :

$n$  pour une rotation  $n$  ;  $\bar{n}$  pour une rotoinversion  $\bar{n}$  ;  $m$  pour un miroir  $M$

Dans les conventions internationales (notation d'Hermann-Maugin), les groupes ponctuels sont déterminés par trois symboles :

- Le premier symbole : Nom de l'élément de symétrie de plus haut degré de symétrie. Cet élément de symétrie est repéré par une direction (l'axe invariant pour une rotation ; la normale pour un miroir). Cette direction définit l'axe primaire.
- Le second : Nom de l'opération de symétrie de degré inférieur. Il définit l'axe secondaire.
- Le troisième symbole : Nom de l'opération de symétrie de degré inférieur, si elle n'est pas équivalente aux précédentes. Il définit l'axe tertiaire. (Si ce dernier est équivalent à l'axe secondaire, on ne note pas le 3<sup>ème</sup> symbole)

NB : Le degré de symétrie d'une opération correspond au nombre d'équivalents dans sa représentation stéréographique. Par exemple, une réflexion a un degré de symétrie 2.

## II-1-5 Importance de la symétrie en science

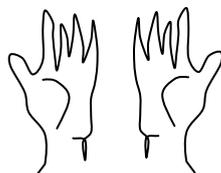
### II-1-5-1 Le principe de Curie

Le groupe ponctuel est un outil précieux pour décrire les symétries macroscopiques d'un cristal et notamment les symétries de ses propriétés physiques. Moyennant la connaissance du groupe ponctuel d'un cristal et grâce au principe de Curie, il est par ailleurs possible de prévoir l'existence de certaines propriétés comme la ferroélectricité ou la piézoélectricité.

En effet, le principe de Curie prévoit que : « Les symétries des causes sont incluses dans celles des effets » ou plus simplement « l'effet est plus symétrique que la cause ». Ainsi si l'on considère un cristal de groupe ponctuel centrosymétrique (c'est-à-dire contenant l'élément de symétrie inversion), celui-ci ne pourra pas présenter des propriétés de ferroélectricité. L'effet, ici la ferroélectricité, possède la symétrie d'un vecteur  $\propto M$  (et ne contient donc pas l'élément inversion). La cause, ici le cristal centrosymétrique, possède un centre d'inversion. L'effet serait moins symétrique que la cause ce qui est contraire au principe de Curie.

### II-1-5-2 Chiralité

Un objet est chiral lorsqu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir. L'exemple type est la main. Deux objets chiraux images l'un de l'autre sont dits « droit » et « gauche ». Ils forment une paire d'énantiomorphes. Cette notion est essentielle en science car bien que les lois de la physique, chimie... présentent une symétrie gauche-droite, de nombreux corps sont chiraux.



## II-2 Symétrie de position

Les symétries de position agissent sur des points et laissent invariante une figure infinie (un cristal par exemple).

### II-2-1 Translation

C'est une opération qui transforme un point défini par un vecteur  $\vec{r}$  en un point défini par  $\vec{r}'$  tel que:  $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{t}$ ,  $\vec{t}$  vecteur de translation. L'ensemble des translations forme un groupe.



### II-2-2 Composition avec les symétries d'orientation

La composition d'une opération de translation et d'une opération de symétrie d'orientation peut générer des opérations de symétrie nouvelles : réflexions à glissement et axe hélicoïdaux.

#### II-2-2-1 Réflexions à glissement

Il s'agit d'une opération miroir (M) suivi immédiatement d'une translation  $\mathbf{t}$ . Toutes les translations ne sont pas autorisées car la composition (M,t) avec elle-même doit laisser le système invariant (voir démonstration). L'ensemble des réflexions à glissement conventionnelles pour décrire des structures cristallines est donné tableau II-2.

Dém. : La composition de (M,t) avec elle-même doit laisser le système invariant. D'où (M,t).(M,t)=(E,2t) impose que 2t soit une translation  $\mathbf{T}$  du groupe des translations. Ceci limite les réflexions à glissement à des réflexions (M, T/2). On se ramène toujours conventionnellement à un glissement dans le plan miroir.

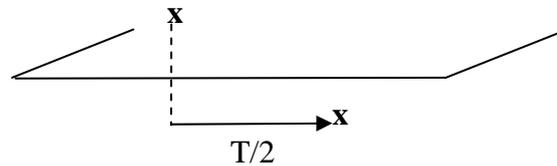


Figure II-3a : Réflexion à glissement

#### II-2-2-2 Rotations hélicoïdales

Il s'agit d'une rotation  $n$  suivie immédiatement d'une translation  $\mathbf{t}$ . Comme pour les réflexions à glissement, toutes les translations ne sont pas autorisées (voir démonstration). La nomenclature concernant les opérations de rotations hélicoïdales conventionnelles est donnée tableau II-3. La notation d'une rotation hélicoïdale ( $n, m\mathbf{a}/n$ ) d'angle  $2\pi/n$  et de translation  $m/n\mathbf{a}$  selon l'axe de rotation est :  $n_m$ .

Dém. : La composition de  $n$  opérations de ce type conduit à l'opération (E, nt). Ceci impose que nt appartienne au groupe des translations. Cela impose des opérations du type ( $n, \mathbf{T}/n$ ) où  $\mathbf{T}$  est une translation du groupe. On se ramène toujours à des rotations hélicoïdales avec translation parallèle à l'axe de rotation

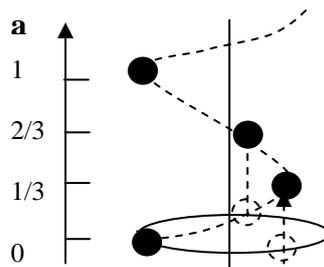


Figure II-3b : Rotation hélicoïdale  $3_1 (3, \mathbf{a}/3)$

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

Tableau II-2 : Conventions internationales pour les miroirs à glissement

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	▲	$4_1$	◆	$6_3$	●
$3_1$	▲	$4_2$	◆	$6_4$	●
		$4_3$	◆	$6_5$	●
		$\bar{4}$	◆	$\bar{6}$	●

Tableau II-3 : Conventions internationales pour les rotations et rotations hélicoïdales.

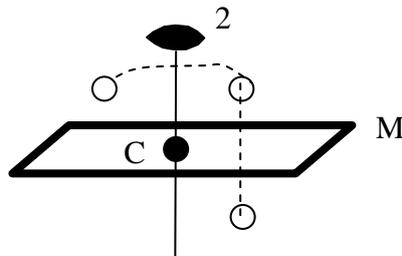
## Annexe

Une figure finie peut être invariante par plusieurs opérations de symétrie. Il est intéressant de savoir comment se composent ces différentes opérations. Il est évident que la composition de deux opérations de symétrie d'orientation est soit une rotation, soit une roto-réflexion puisque la composition de deux isométries est une isométrie.

Néanmoins, il est utile de retenir quelques règles importantes :

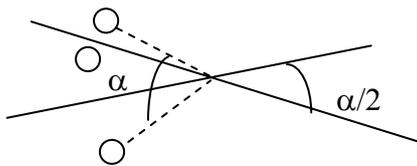
### 1 Composition d'une rotation 2 et d'un miroir perpendiculaire

La composition d'une rotation 2 avec un miroir perpendiculaire est une inversion (et permutations) :  $2/M=C$



### 2 Composition de deux miroirs

La composition de deux réflexions dont les éléments de symétrie font un angle  $\alpha/2$ , est une rotation d'angle  $\alpha$  :  $M_1.M_2=\alpha$



### 3 Composition de deux rotations

La composition de deux rotations est une rotation :  $n_1.n_2=n_3$

Les règles d'Euler, basées sur la trigonométrie sphérique, imposent alors que les ordres  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  des rotations précédentes vérifient :

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} > 1 \text{ avec } n_1, n_2, n_3 \neq 1$$

D'où :

$n_1$	$n_2$	$n_3$
n quelconque	2	2
2	3	3
4	3	2
5	3	2

Tableau II-1 : Liste des possibilités de coexistence entre rotations d'ordre  $n_i$ .

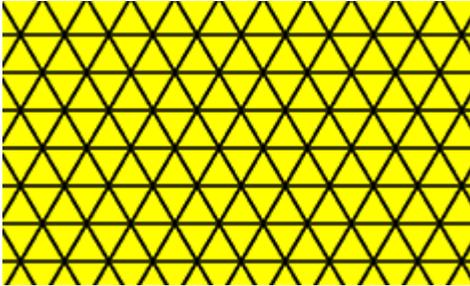
Ceci signifie par exemple que la composition d'une rotation discrète d'ordre 5 et d'une rotation discrète d'ordre 4 ne conduit pas à une rotation discrète d'ordre  $2\pi/n$  car aucune valeur de  $n$  ( $n \neq 1$ ) ne vérifie les règles d'Euler. En conclusion, lorsqu'on considère les figures finies simples et qu'on se limite donc à des rotations discrètes  $2\pi/n$ , cela limite le nombre des compositions possibles aux 5 cas du tableau II-1.

### 4 Cas des rotoréflexions

Les roto-réflexions sont équivalentes à des roto-inversions (notées  $\bar{n}$ ). En effet la rotoréflexion est la composition d'une réflexion avec une rotation  $n$ . L'opération miroir peut

elle-même être décomposée en un centre d'inversion  $C$  et un axe  $2$ . La composition d'un  $2$  avec la rotation  $n$  est une rotation  $n'$ . On obtient donc finalement une inversion  $C$  suivie d'une rotation  $n'$ , c'est la définition de la rotoinversion.  $M.n=C.2.n=C.n'=\bar{n}$ . L'exemple type est la rotoréflexion  $2/M$  qui est équivalente à la rotoinversion  $\bar{1}$ .

### III RESEAU ET CRISTAL



A la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, R. Haüy découvrait que l'orientation des faces d'un cristal était caractéristique de l'espèce cristalline et énonçait la loi des indices rationnels<sup>1</sup>. Il en déduisait que le cristal est composé de parallélépipèdes unitaires, la notion de réseau était introduite.

#### III-1 Réseau

##### III-1-1 Définition

Le réseau est un ensemble infini de points, appelés nœuds, répartis périodiquement. Si l'on considère un nœud origine, n'importe quel autre nœud du réseau est relié à l'origine par le

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

où u,v,w sont des entiers et **a**, **b**, **c** sont des vecteurs formant une base. Le parallélépipède construit à partir des vecteurs de base est appelé **maille**. L'ensemble des opérations de translations ( $\mathbf{R}_{uvw}$ ) muni de l'addition constitue le groupe des translations du réseau.

##### III-1-2 Notion de maille

###### III-1-2-1 Maille Primitive et Maille Multiple :

La maille est le parallélépipède formé à partir des vecteurs de base **a**, **b**, **c**. Les angles entre (**b,c**), (**a,c**) et (**a,b**) sont appelés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  respectivement. La maille permet de paver l'ensemble du réseau sans vide ni recouvrement. Elle est dite primitive lorsqu'elle ne contient qu'un seul nœud. Dans le cas contraire, elle est appelée maille multiple.

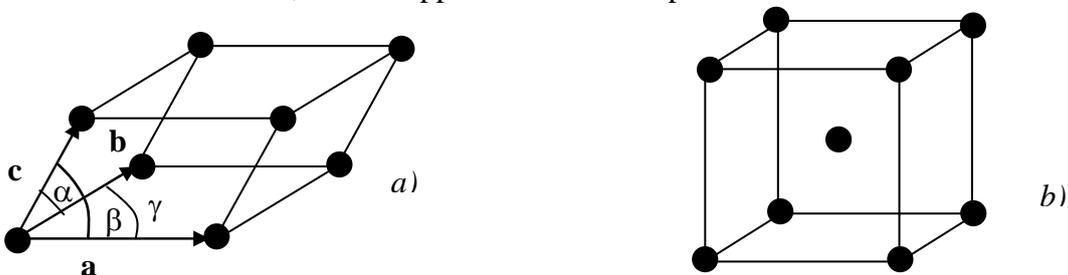


Figure III-1 Schéma d'une maille primitive (a) et d'une maille double (b)

<sup>1</sup> Considérons 3 arêtes du cristal concourantes en O. Deux faces quelconques du cristal coupent l'une des arêtes en P<sub>1</sub> et P<sub>1</sub>' respectivement. On observe que le rapport  $\frac{OP_1}{OP_1'}$  est toujours rationnel.

### III-1-2-2 Calculs dans la maille

Pour tout calcul dans un réseau décrit par une maille non rectangle, il est intéressant d'utiliser le tenseur métrique :G.

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

-En particulier le volume V de la maille vaut :  $V^2 = |\det G|$ . Mais on peut également déterminer le volume par le produit mixte :  $V = \vec{a} . (\vec{b} \wedge \vec{c})$ .

- Soit  $\vec{r} = (x \ y \ z)$  le vecteur liant deux nœuds. La distance entre ces nœuds s'exprime

également en fonction du tenseur métrique :  $d^2 = (x \ y \ z)(G) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

- L'angle  $\phi$  entre deux vecteurs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  est donné par :

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

### III-1-2-3 Cellule de Wigner-Seitz

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

## III-1-3 Notion de Rangées et de plans réticulaires

### III-1-3-1 Rangées réticulaires

Deux nœuds du réseau définissent une droite ou rangée. Celle-ci est caractérisée par sa direction et la période qui sépare deux nœuds consécutifs. Pour déterminer ces paramètres, on choisit une droite parallèle à la précédente, passant par l'origine. Soit u, v, w, les coordonnées du premier nœud sur cette droite :

La direction de la rangée est :  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

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

On note [u,v,w] l'ensemble des rangées réticulaires parallèles, équidistantes, dirigées selon  $\mathbf{r}$  et de période  $\|u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}\|$ .

N.B. : Dans le cas d'une maille primitive, u,v,w sont des entiers premiers entre eux.

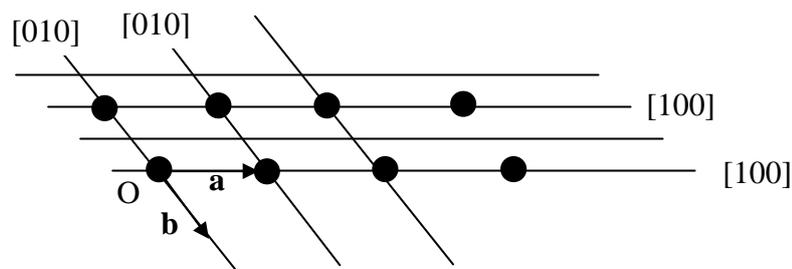


Figure III-2 : Rangées réticulaires

### III-1-3-2 Plans réticulaires

Trois nœuds définissent un plan contenant une infinité de nœuds. Un tel plan constitue un réseau à deux dimensions. L'ensemble des plans parallèles et équidistants découpant (ou feuilletant) entièrement le réseau en feuillets sans oublier de nœud, est appelé famille de plans réticulaires. On définit conventionnellement une famille de plans réticulaires par les indices de Miller (h,k,l) du plan le plus proche de l'origine. Ce dernier coupe l'axe **a** en **a/h**, l'axe **b** en **b/k** et l'axe **c** en **c/l**.

Par ailleurs tout nœud u,v,w appartenant à la famille de plan réticulaire (h,k,l) vérifie quelque soit le système d'axes **a,b,c** (même dans le cas non orthonormé) :

$$hu + kv + lw = m \quad \text{avec } m \text{ entier (désignant le } m^{\text{ième}} \text{ plan de la famille)}$$

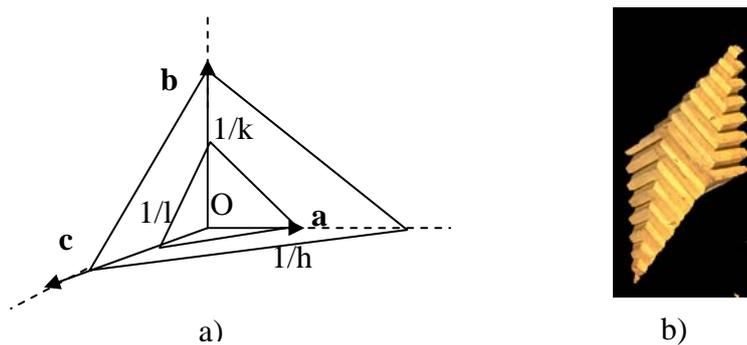


Figure III-3 : a) Famille de plans réticulaires (h,k,l). b) Figure de décroissance faisant apparaître la relation entre le facettage d'un cristal et l'empilement des plans réticulaires

### III-1-4 Symétries interdites

Certaines opérations de symétrie sont systématiquement interdites dans les réseaux à cause de la propriété de périodicité. Nous allons montrer que seules les rotations discrètes  $A_n$  (d'angle  $2\pi/n$ ) et les rotoinversions  $\bar{A}_n$  avec  $n=1,2,3,4,6$  sont compatibles avec la notion de réseau.

En particulier, les rotations de type  $n=5, 10, \dots$  rencontrées dans les quasicristaux ne sont pas compatibles avec un pavage périodique.

Démonstration :

Considérons une rotation  $R$  d'angle  $\phi$ . On peut facilement montrer qu'il existe un plan réticulaire perpendiculaire à l'axe de rotation. On place  $R(\phi)$  sur un nœud  $A$  du plan réticulaire (voir figure III-4). Soit  $\vec{T}$  la translation du réseau la plus courte dans la direction  $\vec{T}$ . Il est possible de placer  $R(\phi)$  sur le nœud  $A'$ , translaté de  $A$  par  $\vec{T}$ . Si on applique  $R(\phi)$  au vecteur  $\vec{AA}'$  et au vecteur  $\vec{A'A}$ , on génère les points  $B$  et  $B'$  tels que  $\vec{BB}' = \vec{T} - 2\vec{T} \cos(\phi)$ . Puisque le réseau doit être invariant par l'opération de symétrie  $R(\phi)$  :  $A, B, A'$  et  $B'$  doivent être des nœuds du réseau. D'où  $\vec{BB}' = m\vec{T}$  ( $m$  entier). Ceci impose :

$$m\vec{T} = \vec{T} - 2\vec{T} \cos(\phi)$$

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

Les rotations  $R(\phi)$  compatibles avec la notion de réseau vérifient donc :

m	$\cos(\phi)$	$\phi$	$n = 2\pi / \phi$
3	-1	$\pi$	2
2	$-1/2$	$2\pi/3$	3
1	0	$\pi/2$	4
0	$1/2$	$\pi/3$	6
-1	1	0	1

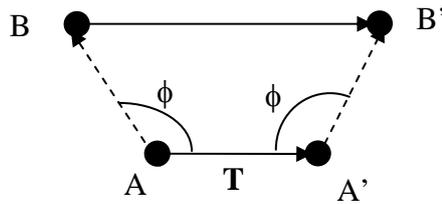


Figure III-4 : Condition sur  $\phi$  pour qu'une rotation soit compatible avec le réseau

### III-1-5 Classification des réseaux

#### III-1-5-1 Classes de symétrie

En cristallographie, on s'intéresse naturellement aux groupes ponctuels compatibles avec la notion de réseau. Ces groupes ponctuels sont appelés classes de symétrie. On décompte 32 classes de symétrie. Le tableau III-1 répertorie les 32 classes de symétrie et donne les représentations stéréographiques des éléments de symétrie qui les caractérisent.

#### III-1-5-2 Systèmes de Bravais

Les classes de symétrie sont répertoriées en 7 systèmes de Bravais en fonction de leur symétrie (voir tableau III-1).

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

Tableau III-1 : Classification des classes de symétrie en systèmes de Bravais

Dans un même système, on appelle classe holoédre (encadrée dans le tableau III-1) la classe qui a le plus haut degré de symétrie.

NB : Il est souvent intéressant pour comprendre certaines propriétés physiques (ferroélectricité...) de considérer les classes qui possèdent un centre d'inversion ou classes centrosymétriques. Elles sont au nombre de 11 appelées classes de Laue (en gris dans le tableau III-1).

#### III-1-5-3 Réseaux de Bravais

Lorsque la maille primitive ne présente pas la symétrie de l'ensemble du réseau, on est amené à choisir une maille multiple. Les mailles multiples conventionnelles nécessaires pour décrire la symétrie de tous les réseaux sont : (I) : centrées ; (F) : faces centrées ; (A), (B) ou (C) : deux faces opposées centrées (A lorsqu'il s'agit des faces opposées à l'axe  $\mathbf{a}$ ...). Si l'on applique ces mailles multiples aux sept systèmes cristallins, en tenant compte des incompatibilités de symétrie et des redondances, on trouve à deux dimensions 5 modes de réseaux ou réseaux de Bravais (Tableau III-3). A trois dimensions, il y a 14 réseaux de Bravais (voir tableau III-4 et figure III-5).

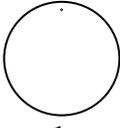
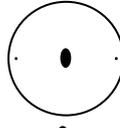
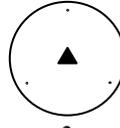
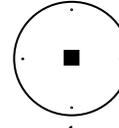
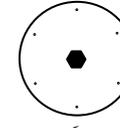
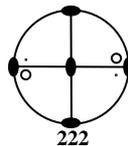
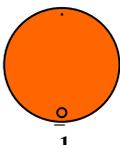
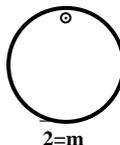
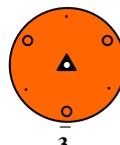
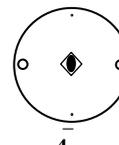
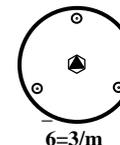
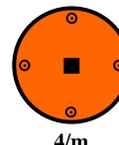
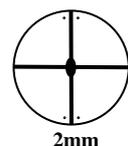
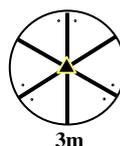
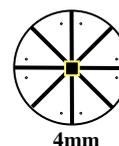
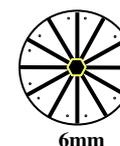
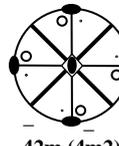
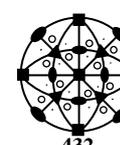
	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Trigonal	Tétragonal	Hexagonal	Cubique	
$A_n$	 1	 2		 3	 4	 6		
$A_n A_2$			 222	 32	 422	 622		
$\bar{A}_n$	 1	 2=m		 3	 4	 6=3/m		
$A_n/M$		 2/m		 4/m	 6/m			
$A_n M$			 2mm	 3m	 4mm	 6mm		
$\bar{A}_n M$				 3m	 42m (4m2)	 62m (6m2)		
$A_n/MM'$			 mmm	 4/mmm	 6/mmm			
$A_n A_n'$						 23	 432	
$\bar{A}_n A_n'$						 m3	 43m	 m3m

Tableau III-2 : Les 32 classes de symétrie et leur représentation stéréographique

Système de Bravais	Modes possibles	Paramètres
Oblique	p	$a \neq b; \gamma \neq 90^\circ$
Rectangulaire	p, c	$a \neq b; \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	p	$a = b; \gamma = 120^\circ$
Carré	p	$a = b; \gamma = 90^\circ$

Tableau III-3 : Réseaux de Bravais à 2 dimensions

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	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau III-4 : Réseaux de Bravais à 3 dimensions

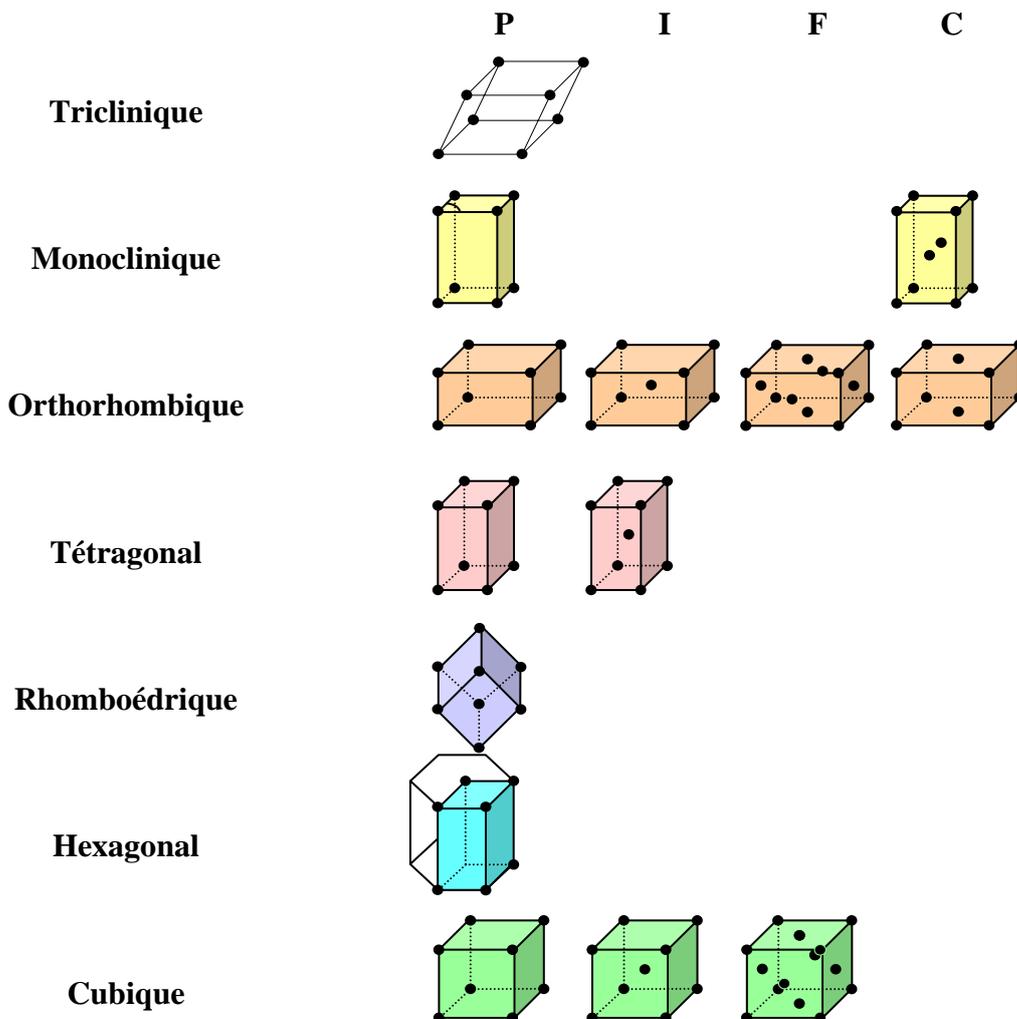


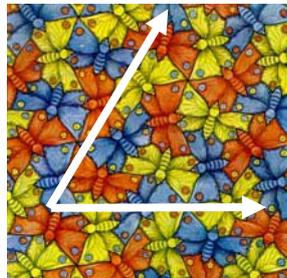
Figure III-5 : Les 14 réseaux de Bravais classés en 7 systèmes de Bravais

## III-2 Cristal et Structure

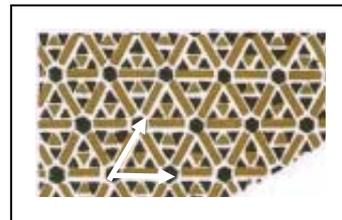
### III-2-1 Définition

Un cristal ou une structure est la répétition d'un motif (groupement d'atomes, figure géométrique : voir figure III-6...) sur chaque nœud du réseau.

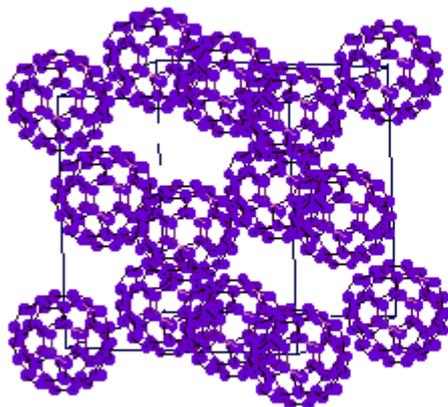
$$\boxed{\text{Réseau} + \text{Motif} = \text{Cristal ou Structure}}$$



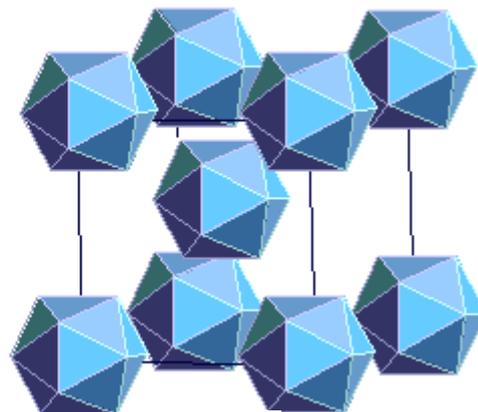
a)



b)



c)



d)

Figure III-6 : Exemples de structures 2D : a) Dessin d'Escher. b) Architecture Byzantine. Motifs associés à des structures 3D : c)  $C_{60}$ . d) Virus du pied et de la bouche.

## III-2-2 Symétrie et Groupe d'espace

### III-2-2-1 Définition et nomenclature

La symétrie du cristal est décrite par les opérations de symétrie de position. L'ensemble des opérations de symétrie de position d'un cristal forme le groupe d'espace. Il y a 230 groupes d'espace nécessaires pour décrire la symétrie de tous les cristaux périodiques à trois dimensions.

On nomme un groupe d'espace par 4 symboles. Le premier est la lettre (majuscule à trois dimensions et minuscule à deux dimensions) correspondant au mode de réseau de Bravais. Les trois autres symboles sont définis comme ceux des groupes ponctuels :

Premier symbole : Nom de l'opération de symétrie de position de plus haut degré de symétrie. Il définit l'axe primaire.

Second symbole : Nom de l'opération de symétrie de degré juste inférieur. Il définit l'axe secondaire.

Troisième symbole : Nom de l'opération de symétrie de degré encore inférieur. Il définit l'axe tertiaire.

Les conventions pour les axes définis précédemment sont données tableau III-5.

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

Tableau III-5 : Conventions pour les dénominations des axes définis par le groupe d'espace

#### III-2-2-2 Détermination du groupe d'espace

- Chercher tout d'abord la maille et le mode de réseau en repérant les points équivalents. On en déduit le système de Bravais. On connaît donc le type de symétrie attendu ainsi que les directions conventionnelles de ces opérations de symétrie (axe primaire, secondaire...)

- Rechercher les opérations de symétrie de position du cristal. En pratique, on restreint la recherche à la portion contenue dans la maille

- Noter le nom des opérations de symétrie dans chaque direction.

#### III-2-2-3 Systèmes cristallins

On classe les groupes d'espace en sept systèmes cristallins globalement identiques aux sept systèmes de Bravais (voir tableau III-1). Ce classement s'obtient en cherchant le groupe ponctuel associé au groupe d'espace du cristal. Pour ce faire, il suffit de supprimer la composante de translation de chaque opération de symétrie du groupe d'espace. De la connaissance du groupe ponctuel on déduit le système cristallin.

#### III-2-3 Tables internationales

Les groupes d'espace sont répertoriés dans les tables internationales de cristallographie (« International Tables of crystallography »). Un exemple de fiche correspondant au groupe d'espace orthorhombique  $P2_12_12_1$  est donné figure III-6. Dans chaque fiche est figuré un schéma de maille où sont représentés les éléments de symétrie. Par ailleurs est indiqué le groupe ponctuel. On trouve également des renseignements sur la multiplicité et les coordonnées des positions générales et spéciales (atome placé sur un élément de symétrie) et la liste des extinctions systématiques.

#### III-2-4 Résumé

Le schéma de la figure III-7 fait apparaître deux critères de classement des structures : selon leurs propriétés de symétrie et leur type de réseau.

$P 2_1 2_1 2_1$

No. 19

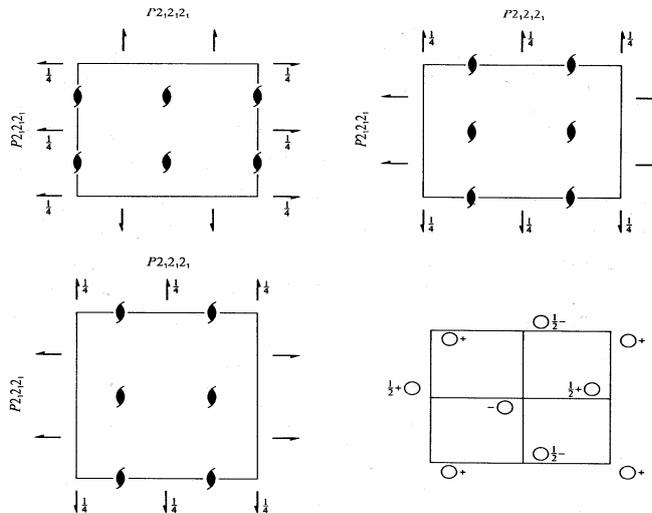
$D_2^4$

$P 2_1 2_1 2_1$

2 2 2

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)  $2(\frac{1}{2},0,0) x,\frac{1}{2},0$

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]  $p 2gg$

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

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

Along [100]  $p 2gg$

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

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

Along [010]  $p 2gg$

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

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

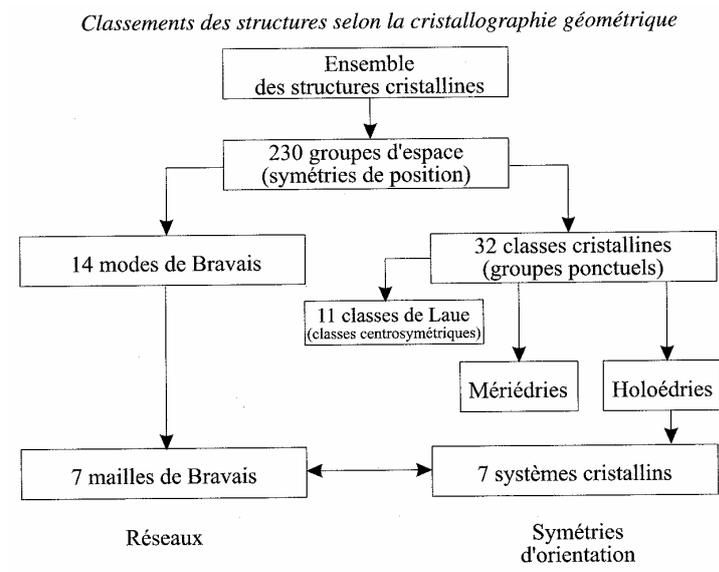
- IIc [3] $P 2_1 2_1 2_1$  ( $a' = 3a$  or  $b' = 3b$  or  $c' = 3c$ )

Minimal non-isomorphic supergroups

- I [2] $P b c a$ ; [2] $P n m a$ ; [2] $P 4_1 2_1 2$ ; [2] $P 4_2 2_1 2$ ; [3] $P 2_1 3$

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

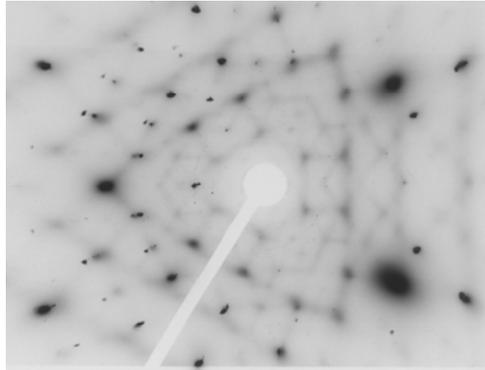
Figure III-6 : Fiches extraites de « International tables of crystallography ».



*Figure III-7 : Classement des structures selon la cristallographie géométrique.*

## IV RESEAU RECIPROQUE

Le réseau réciproque est un outil pratique dans l'interprétation des expériences de diffraction. Nous verrons qu'il est directement relié aux conditions de diffractions.



*Figure IV-1 : Cliché de diffraction X par le composé  $KMo_6O_{17}$ .  
Il donne une image du réseau réciproque.*

### IV-1 Définition

La définition la plus simple du réseau réciproque est la définition géométrique suivante :  
Soit le réseau direct et les vecteurs de base ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) de la maille primitive associée. On définit les vecteurs de base ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) de la maille du réseau réciproque par :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V} ; \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V} ; \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V} ; V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \text{ volume de la maille directe.}$$

Une définition équivalente est  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  sont des vecteurs de base du réseau réciproque s'il vérifient :

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

(Note : Il existe une autre convention, dite du cristallographe, qui définit le réseau réciproque sans le facteur  $2\pi$ )

Si l'on considère un nœud origine, n'importe quel autre nœud du réseau réciproque est relié à l'origine par le vecteur :

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

### IV-2 Propriétés

#### **IV-2-1 : Relation avec le réseau direct**

- Le réseau réciproque possède les mêmes éléments de symétrie d'orientation que le réseau direct et en conséquence, les deux réseaux appartiennent forcément au même système de Bravais (mais n'ont pas systématiquement le même mode).

- Réseau réciproque et réseau direct sont duals : le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct.

## IV-2-2 Plans réticulaires

### IV-2-2-1 Normale aux plans et distance interéculaire

- A toute rangée du réseau réciproque caractérisée par son plus petit vecteur internoeud  $\vec{G}_{hkl}$ , est associée la famille de plans réticulaires (hkl), perpendiculaire à la rangée. La distance entre deux plans successifs, dite distance interéculaire, vaut :

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

(Note : Dans la convention du cristallographe,  $d_{hkl}$  est défini sans le facteur  $2\pi$ ).

- Réciproquement, à toute famille de plans réticulaires (hkl) distants de  $d_{hkl}$  est associée une rangée de noeuds du réseau réciproque espacés de  $\|\vec{G}_{hkl}\| = 2\pi/d_{hkl}$  et perpendiculaire aux plans.

Démonstration :

- Le plan (hkl) le plus proche de l'origine contient par construction les points  $A=(\vec{a}/h)$ ,  $B=(\vec{b}/k)$  et  $C=(\vec{c}/l)$ . Si  $\vec{G}_{hkl}$  est normal aux plans (hkl), il est normal aux vecteurs  $\vec{AB}$  et  $\vec{AC}$ . Or on vérifie bien :

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

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

- Soit  $\vec{G}_{hkl}$  un vecteur du réseau réciproque normal aux plans (hkl) et  $\vec{R}_{uvw}$  le vecteur liant l'origine à un noeud (u,v,w) du plan de la famille (hkl) le plus proche de l'origine : alors  $hu + kv + lw = 1$ . La distance interéculaire  $d_{hkl}$  vaut :

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

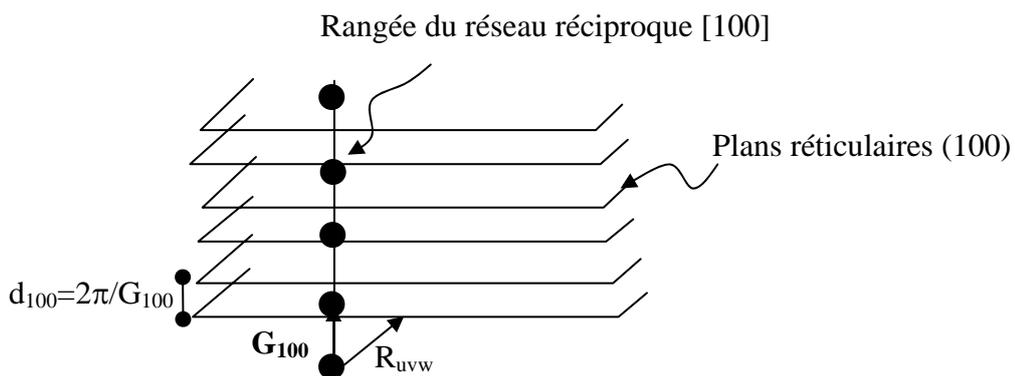


Figure IV-1 : Relation entre réseau réciproque et plans réticulaires

#### IV-2-2-2 Densité de nœuds

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

Démonstration :

En effet, si l'on considère le volume  $V$  d'une maille primitive ayant une base  $(\vec{a}', \vec{b}')$  de surface  $S$  dans le plan  $(h,k,l)$ . Alors,  $V = Sd_{hkl}$ . Or la maille contient un seul nœud, d'où :

$$D = 1/S = d_{hkl} / V$$

#### **IV-2-3 Rangées réticulaires**

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

La distance entre plans vaut :  $d_{uvw} = \frac{2\pi}{\|\vec{R}_{uvw}\|}$  où  $\vec{R}_{uvw}$  est le vecteur de plus petite norme de la rangée.

#### **IV-3 Calculs dans le réseau direct et le réseau réciproque**

##### **IV-3-1 Distances interréticulaires et volume de maille**

Selon le système cristallin, les calculs cristallographiques peuvent être plus ou moins faciles.

Quelques règles générales permettent cependant de simplifier les choses :

- Le tenseur métrique réciproque est l'inverse du tenseur métrique direct :  $(G^*) = 2\pi(G)^{-1}$
- Le volume de la maille réciproque est l'inverse du volume de la maille directe :  $V^* = V^{-1}$

Système triclinique :

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

où  $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  sont les angles entre  $(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ ,  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*)$  et  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  respectivement.

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

$$V^* = V^{-1}$$

Système monoclinique :

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

$$a^* = \frac{2\pi}{a \sin \beta} \quad \text{et} \quad \begin{aligned} \beta^* &= \pi - \beta \\ \alpha &= \gamma = \pi / 2 \end{aligned}$$

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

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

$$V = abc \sin \beta$$

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 quadratique :

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

$$V = a^2 b$$

Système cubique :

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

$$V = a^3$$

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

##### IV-3-2-1 Exemple d'un réseau C centré

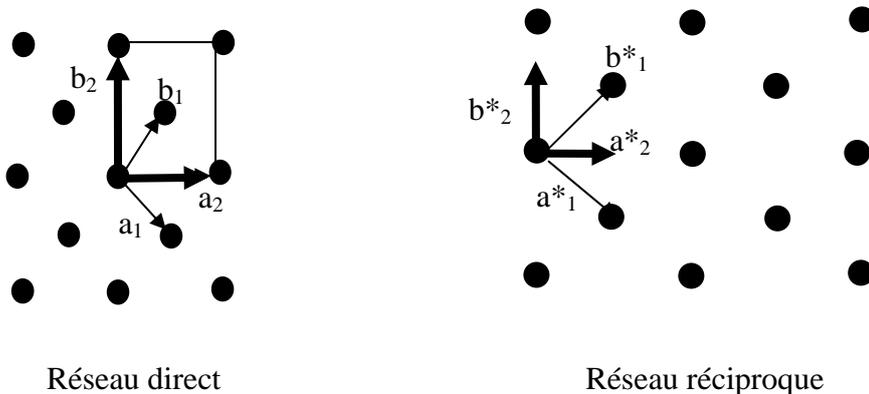


Figure IV-2 Réseau réciproque d'un réseau C centré

- Soient  $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$  les vecteurs de base de la maille primitive et  $\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2$  les vecteurs de base de la maille double C centrée. On a :

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

Le réseau réciproque a pour vecteurs de base  $\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*$  définis à partir des vecteurs de la maille primitive  $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ .

Considérons les vecteurs réciproques  $\vec{a}_2^*, \vec{b}_2^*, \vec{c}_2^*$  associés à la maille multiple :

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

Ces vecteurs construisent le même réseau réciproque que les vecteurs  $\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*$ , si l'on introduit des règles d'existence :  $h+k=2n$  ( $n$  entier) pour les nœuds associés aux vecteurs réciproques  $\vec{a}_2^*, \vec{b}_2^*, \vec{c}_2^*$ .

- Le réseau réciproque d'un réseau C centré est un réseau C centré de paramètre de maille  $2a_2^*, 2b_2^*, c_2^*$ .

- Les règles d'existence pour les nœuds associés au réseau réciproque de la maille multiple sont identiques aux règles d'existence pour les indices de Miller d'une famille de plans réticulaires (hkl). En effet, si l'on considère les indices de Miller rapportés à la base de la maille multiple, on observe que les familles de plans du type (010) ne feuillètent pas entièrement le réseau et ne sont donc pas des familles de plans réticulaires (voir figure IV-3). Par contre les familles de plans (020) qui vérifient la règle d'existence ( $h+k=2n$ ) feuillètent bien entièrement le réseau. Par ailleurs, ces règles d'existence sont directement reliées aux règles d'existence des faisceaux diffractés en diffraction X.

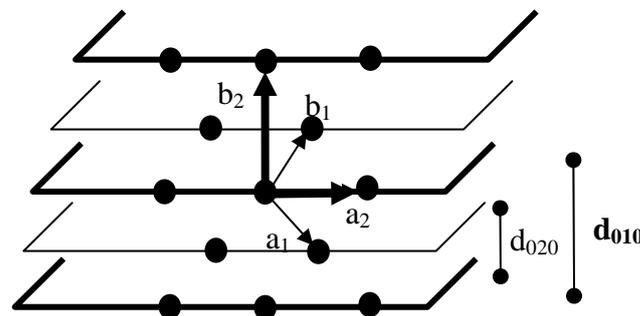


Figure IV-3 : Règle d'existence pour les familles de plans réticulaires

#### IV-3-2-2 Cas des réseaux I et F

Le même raisonnement que précédemment permet de montrer que le réseau réciproque d'un réseau direct F est un réseau I et que le réseau réciproque d'un réseau direct I est un réseau F. Ceci est relié à des règles d'existence pour les nœuds construits à partir des vecteurs de base de la maille multiple :

- Pour un réseau direct F, le nœud du réseau réciproque existe si  $h, k, l$  sont de même parité
- Pour un réseau direct I, le nœud du réseau réciproque existe si  $h+k+l=2n$  ( $n$  entier)

### IV-4 Zones de Brillouin

#### IV-4-1 Origine de leur importance

Nous verrons dans le cours de diffraction qu'une propriété importante de la propagation du rayonnement dans les cristaux est l'apparition d'interférences constructives si la célèbre loi de Bragg est vérifiée. Celle-ci impose que, pour une diffusion élastique ( $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\|$  ou  $\mathbf{k}$  est le

vecteur d'onde incident et  $\mathbf{k}'$  le vecteur d'onde diffusé), on doit vérifier  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ .

La réflexion de Bragg est un phénomène fondamental qui intervient notamment pour les ondes associées aux électrons de valence dans les solides. Elle est en effet à l'origine de l'apparition de bandes interdites (voir cours de structure électronique). Ainsi pour certaines valeurs d'énergie, il n'existe pas de solution propagative à l'équation de Schrödinger. Certains niveaux d'énergie ne sont alors pas accessibles aux électrons de valence. Ces bandes interdites sont à l'origine des différences de propriétés électroniques entre un métal, un semi-conducteur et un isolant.

#### IV-4-2 Définition

On peut remarquer que le lieu des points vérifiant la loi de Bragg définit le plan médiateur du segment porté par  $\vec{G}$ . Cela apparaît simplement à une dimension car la condition de Bragg

$$\text{devient : } k = \pm \frac{1}{2} G$$

à trois dimensions et dans le cas d'un réseau quelconque, on peut construire un polyèdre délimité par les plans médiateurs (plans de Bragg) des segments joignant l'origine et les nœuds plus proches voisins du réseau réciproque. Ce polyèdre définit la première zone de Brillouin. C'est aux abords des limites de cette zone que l'on observe les particularités de la structure électronique (ouverture de bandes d'énergie interdites par exemple) qui déterminent les propriétés électroniques d'un solide.

#### IV-4-3 Construction des zones de Brillouin

Pour construire la deuxième zone, on trace les plans médiateurs des distances aux deuxièmes voisins dans le réseau réciproque. La deuxième zone de Brillouin est le lieu des points qui peuvent être atteints à partir de la première zone en ne croisant aucun plan de Bragg. La  $n^{\text{ième}}$  zone de Brillouin est le lieu des points atteints depuis la  $(n-1)^{\text{ième}}$  zone en ne traversant aucun plan de Bragg. La figure ci-dessous montre la construction des zones de Brillouin successives pour un réseau 2D carré simple.

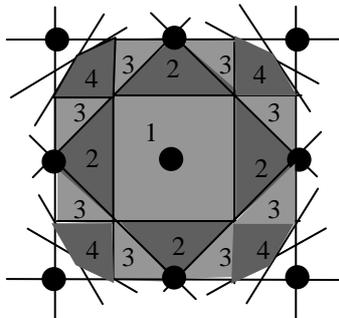
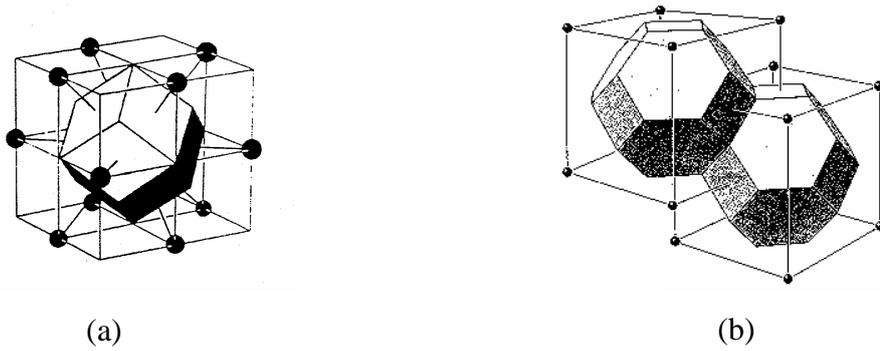


Figure IV-4 : Zones de Brillouin d'un réseau 2D carré.

Il est utile de connaître l'allure des premières zones de Brillouin des réseaux cubiques centré et cubique faces centrées. Dans le cas d'un réseau direct cubique faces centrées (F), le réseau réciproque est un cubique centré et la première zone de Brillouin est un polyèdre à 14 faces : un octaèdre tronqué par un cube.

Tandis que la première zone de Brillouin d'un réseau direct cubique centré est un dodécaèdre (12 faces).



*Fig.IV-5 : Première zone de Brillouin de réseaux directs cubique I (a) et cubique F (b)*

La première zone de Brillouin construite dans l'espace réciproque a son analogue dans l'espace direct, il s'agit de la cellule de Wigner-Seitz (voir chapitre III). Ainsi la cellule de Wigner-Seitz d'un cubique face centré est un dodécaèdre correspondant à la première zone de Brillouin d'un cubique centré. De même la cellule de Wigner-Seitz d'un cubique centré correspond à la première zone de Brillouin d'un cubique faces centrées.

## V INTERACTION RAYONS X-MATIÈRE

### V-1 Introduction

En 1895 en Allemagne, Röntgen découvre les rayons X. En quelques années ce nouveau rayonnement révolutionne la physique de la matière. Ainsi Von Laue (1912), Bragg (1913), Ewald, Scherrer (1915) montrent que l'interaction des rayons X avec la matière donne des informations sur l'arrangement cristallographique et proposent une interprétation simple des phénomènes de diffraction.

Les rayons X correspondent à une onde électromagnétique dont la gamme de longueur d'onde s'échelonne de 0.1 Å à 100 Å. L'énergie des photons vaut :  $E(eV) = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$ .

En radiocristallographie, on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est dans la gamme de 0.5 Å à 2.5 Å. Alors que les rayons X médicaux sont plus « durs » (0.1 Å à 1 Å).

### V-2 Production des rayons X

#### V-2-1 Les tubes et les anodes tournantes

##### V-2-1-1 Fonctionnement

Les tubes à rayons X modernes fonctionnent selon un principe mis au point dans les laboratoires industriels de General Electric par Coolidge (1912). Ils sont constitués d'un filament métallique (tungstène) chauffé par un courant électrique. Les électrons émis sont alors accélérés via une différence de potentielle (qq 10kV) entre le filament et l'anticathode, élément majeur du dispositif (voir figure V-1). L'interaction des électrons énergétiques avec l'anticathode produit des rayons X. La collision du faisceau d'électrons avec la cathode générant essentiellement de la chaleur, le système doit être refroidit par une circulation d'eau. A partir des années 1960, de nouveaux systèmes à anodes (ou anticathodes) tournantes sont apparus. Ils permettent de refroidir plus efficacement l'anode et donc de tolérer un courant électronique plus important et ainsi d'accroître le flux de photons produit.

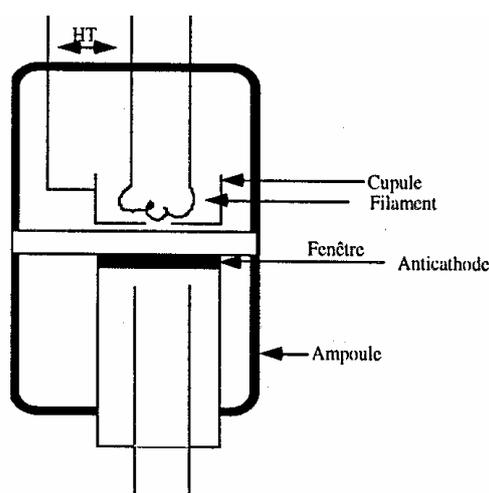


Figure V-1 : Schéma d'un tube à rayons X

### V-2-1-2 Spectre

Le spectre de rayons X émis par de tels systèmes est constitué d'un fond continu issu du rayonnement de freinage des électrons dans la cathode (Broemstrahlung) et de raies caractéristiques de la fluorescence de l'anticathode (voir figure V-2).

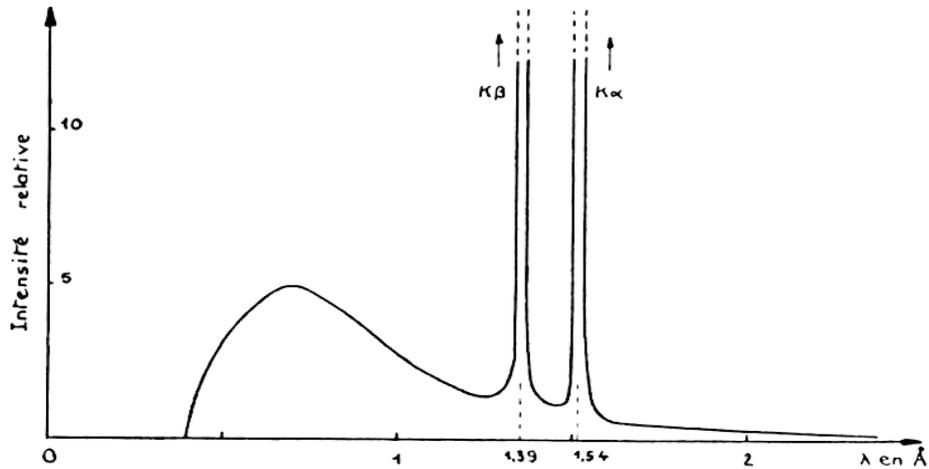


Figure V-2 : Spectre d'émission d'un tube à rayons X

En effet, les atomes de l'anticathode soumis au rayonnement X du fond continu sont excités par effet photoélectrique (figure V-3). Deux types de processus permettent au système de retourner à son état fondamental : l'effet Auger (désexcitation radiative couplée à l'émission d'un électron Auger) et la fluorescence. La fluorescence est la désexcitation radiative des atomes. Les photons de fluorescence sont caractéristiques du remplissage des niveaux électroniques de l'atome constituant l'anticathode. Les règles de sélection de la physique atomique permettent de prévoir le spectre de fluorescence de tous les éléments du tableau de Mendeleiev.

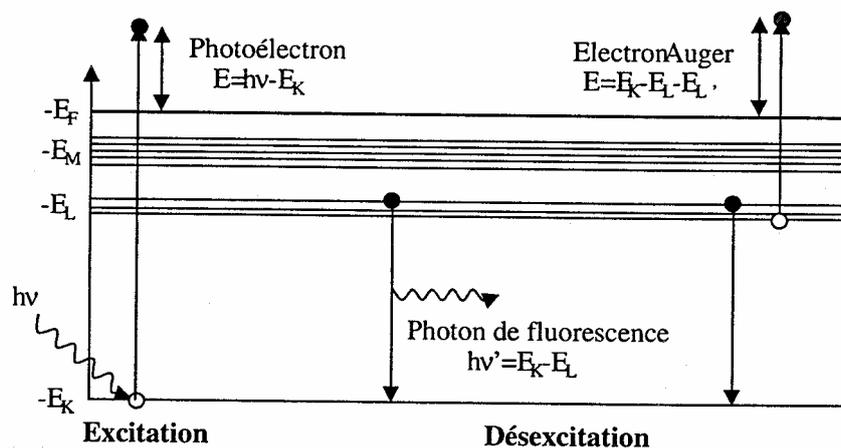


Figure V-3 : Effet photoélectrique

## V-2-2 Les synchrotrons

### V-2-2-1 Historique

Les tubes à rayons X et anodes tournantes sont d'une importance capitale dans le domaine médical comme pour la recherche de laboratoire. Cependant, un autre moyen de production de rayons X a révolutionné l'utilisation de la diffraction X : le rayonnement synchrotron.

Prévu théoriquement depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, il fut observé pour la première fois en 1947 sur le béatron 100MeV construit par General Electric (accélérateur d'électrons par induction magnétique utilisé pour produire des rayons X par collision avec une cible). Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis lorsqu'une particule chargée relativiste possède une accélération centripète.

A partir des années 1960, les synchrotrons de première génération apparurent. Il s'agissait essentiellement d'anneaux de stockage. Le rayonnement X était émis au niveau des aimants de courbure. Aujourd'hui, il y a 30 centres de rayonnement synchrotron dédiés dans le monde, dont 3 sont dits de troisième génération. Ces nouveaux synchrotrons permettent la production de rayons X avec des flux très importants grâce à l'insertion d'éléments appelés onduleurs ou Wiggler. Ces éléments sont constitués de multipôles magnétiques. Les électrons en oscillant dans l'onduleur émettent des rayons X. Si la longueur d'onde des photons est accordée à la période de l'onduleur, l'intensité du rayonnement est renforcée de plusieurs ordres de grandeur. Un nouveau synchrotron de troisième génération, SOLEIL, est actuellement en construction en France (Saclay).

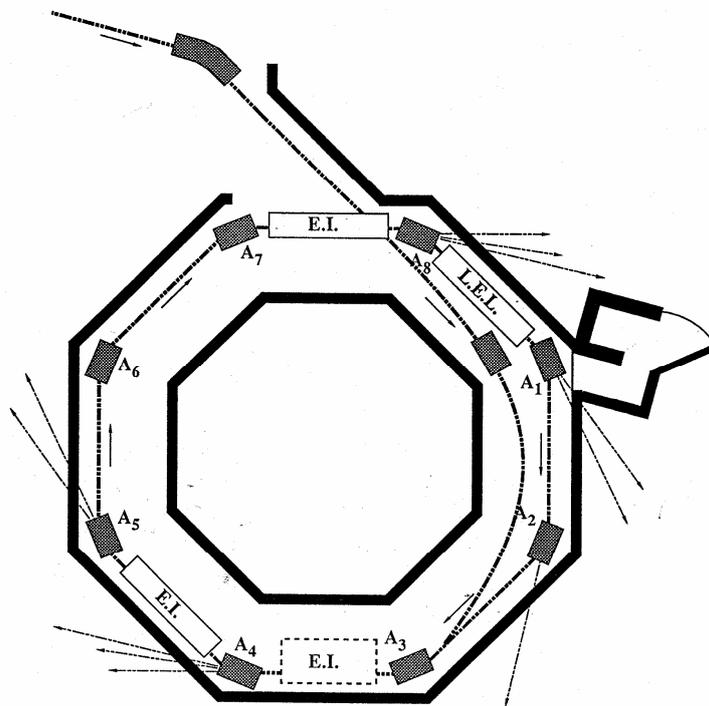


Figure V-4 : Schéma d'un synchrotron (cas du LURE)

#### V-2-2-2 Spectre

Le spectre émis par un synchrotron est globalement blanc (figure V-6), tangentiel à la trajectoire de l'électron et polarisé. La grandeur physique importante est la brillance : rapport du flux par la taille de la source, la divergence et la bande spectrale du faisceau. La qualité (cohérence, résolution...) des faisceaux synchrotron est telle que la brillance est de l'ordre de  $10^{12}$  fois supérieure à celle de tubes à rayons X (voir figure 5). Ceci permet d'imaginer des études impossibles jusqu'alors : diffusion inélastique des rayons X, diffusion cohérente, diffusion anormale...

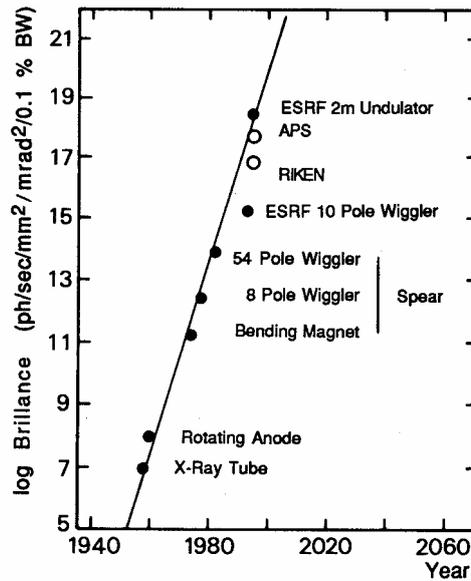


Figure V-5 : Evolution des performances de brillance en fonction du mode de production

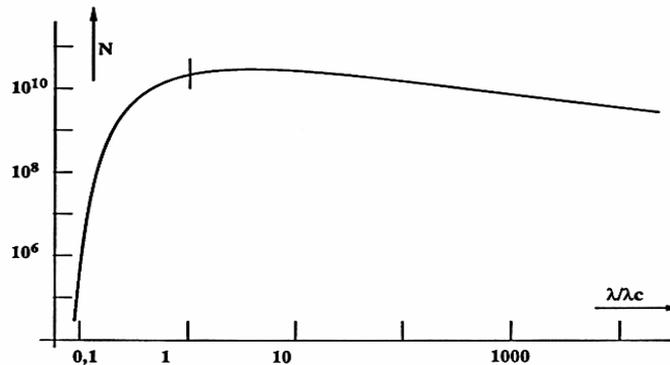


Figure V-6 : Distribution spectrale universelle associée au rayonnement synchrotron.

### V-3 L'interaction rayons X-matière

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, trois phénomènes fondamentaux interviennent : l'absorption, la diffusion, la réfraction.

#### V-3-1 Absorption

L'absorption résulte principalement des phénomènes photoélectriques (fluorescence, effet Auger....). Les phénomènes de diffusion élastique et inélastique sont en effet négligeables (aux énergies qui nous intéressent) par rapport à l'effet photoélectrique.

Soit un faisceau de rayons X d'intensité  $I_0$ . Le faisceau perd de l'intensité en traversant un matériau d'épaisseur  $x$  (figure V-7). Si l'on définit un coefficient d'absorption linéique  $\mu$ . L'intensité en sortie du matériau vaut :

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

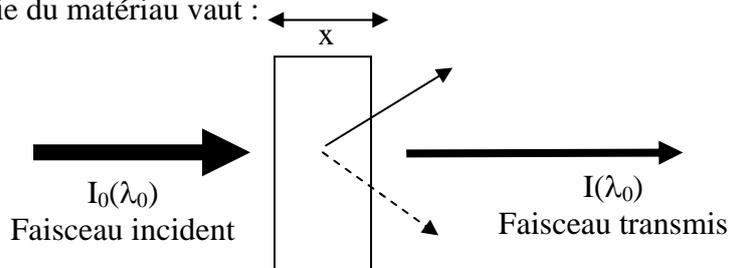


Figure V-7 : Schéma du phénomène d'absorption

On définit également un coefficient d'absorption massique  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$  ( $\rho$ = masse volumique) grâce

auquel il est possible de calculer le coefficient d'absorption d'alliages. En effet, si on considère un composé constitué d'une proportion massique  $x_A$  d'un élément A de coefficient d'absorption massique  $\nu_A$  et d'une proportion  $x_B$  d'un élément B de coefficient d'absorption massique  $\nu_B$ . Alors le coefficient d'absorption massique total du composé est :  $\nu_{total} = x_A \nu_A + x_B \nu_B$

Le coefficient d'absorption varie en fonction de la longueur d'onde et de la nature du matériau comme :  $\mu \propto CZ^3 \lambda^3$  (Loi de Bragg-Pierce). Les rayonnements plus énergétiques ( $\lambda$  faible) sont donc moins absorbés.

Cependant, à cette loi empirique se superposent des discontinuités dans la fonction  $\mu(\lambda)$ . Celles-ci correspondent aux rayonnements incidents ayant une énergie proche d'un niveau électronique du matériau absorbant. Le photon incident est alors absorbé par l'atome par **effet photoélectrique** et un électron est éjecté. L'absorption augmente donc brutalement : c'est le seuil d'absorption (figure V-8). Lors de la désexcitation de l'atome par fluorescence, du rayonnement est émis. Sa longueur d'onde est caractéristique de la nature de l'atome.

Dans l'effet photoélectrique, l'électron éjecté va sonder les premiers états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Ceci induit des modulations du coefficient d'absorption pendant et juste après le seuil qui sont liées à la structure électronique de l'atome considéré et sont très difficiles à interpréter. Cette région est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Quand l'énergie du photon incident est bien supérieure à celle du seuil, l'électron (photoélectron) va être éjecté hors de l'atome avec une énergie cinétique suffisamment importante pour être considéré comme libre. Il interagira néanmoins avec le cortège électronique des atomes voisins. Ceci engendre également des oscillations dans la courbe  $\mu(\lambda)$ , appelées modulations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). On tire de ces modulations des informations précieuses sur l'environnement local de l'atome excité et sur leurs degrés d'oxydation.

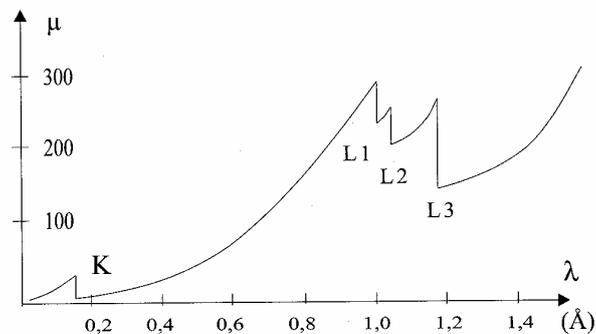


Figure V-8 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde (cas du tungstène).

### V-3-2 Réfraction

Comme toute onde électromagnétique, les rayons X ne se propagent pas de la même façon dans un milieu que dans le vide. L'indice de réfraction  $n$  s'exprime :

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

Avec,  $N$  nombre de centres diffuseurs,  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  est le rayon classique de l'électron et  $\mu$

coefficient d'absorption linéique. Le phénomène d'absorption est relié à la partie imaginaire de l'indice. La partie réelle a une valeur proche de 1 mais inférieure ( $1 - n_0 \sim 10^{-5}$ ). De ce fait, il

existe un angle critique au-dessous duquel il n'y a pas d'onde transmise : c'est la réflexion totale. Cet effet est très utilisé pour étudier les surfaces, le faisceau incident n'explorant alors pas le volume.

### V-3-3 Diffusion

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, du rayonnement est émis dans diverses directions, c'est le phénomène de diffusion. Cette diffusion peut s'effectuer avec changement d'énergie (diffusion inélastique de Compton) ou avec conservation d'énergie (diffusion élastique de Thomson). Ceci correspond à deux processus très différents mais qui interviennent a priori simultanément.

#### V-3-3-1 Notion de section efficace

On considère un diffuseur au repos en O. Il perçoit une onde plane se propageant dans la direction Oy d'amplitude  $A_0$ , de pulsation  $\omega$ , de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $k$ . Lors d'une diffusion, l'atome émet à son tour une onde sphérique  $A_d$  (voir figure V-9) de même pulsation a priori et de vecteur d'onde  $k_d$ :

$A_d(r, t) = A_0 \frac{b}{r} \exp(i(\omega t - k_d r))$  où  $b$  possède la dimension d'une longueur et est appelé longueur de diffusion.

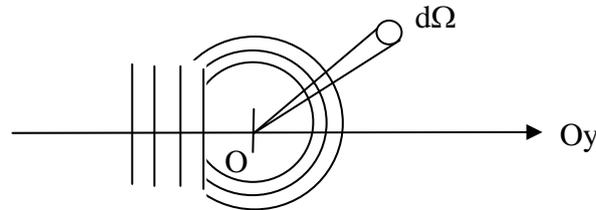


Figure V-9 : Onde sphérique diffusée par un atome.

Un élément de surface  $dS$  reçoit une puissance diffusée  $dP_d$  :

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

Dans l'expression précédente on définit une section efficace différentielle de diffusion  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  directement mesurable dans les expériences de diffusion et un angle solide  $d\Omega = \frac{dS}{r^2}$

selon lequel est vu la surface  $dS$  située à la distance  $r$  de O.  $\Phi_i$  et  $\Phi_d$  sont les flux incident et diffusé. On peut relier les flux à l'amplitude des ondes électromagnétiques incidentes et diffusées tel que :

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

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

De ces relations, on déduit la section efficace qui est reliée à la longueur de diffusion  $b$  :

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

Pour la diffusion élastique :

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

### V-3-3-2 Diffusion élastique de Thomson

Lors de ce processus, c'est le champ électrique du rayonnement X qui interagit avec les charges du système et principalement les électrons, plus légers. Considérons une onde plane incidente polarisée linéairement :

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

Microscopiquement, les électrons du matériau sont soumis à une force :

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

Les oscillations des électrons induisent l'émission d'une onde sphérique de même longueur d'onde que l'onde incidente :

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

-  $\vec{e}'$  est la direction de polarisation de l'onde diffusée et  $\vec{k}_d$  est la direction de propagation. Le processus est élastique et  $\|\vec{k}_d\| = \|\vec{k}_i\|$ .

- Le signe '-' dans l'expression de l'onde diffusée traduit un changement de phase de  $\pi$  après diffusion.

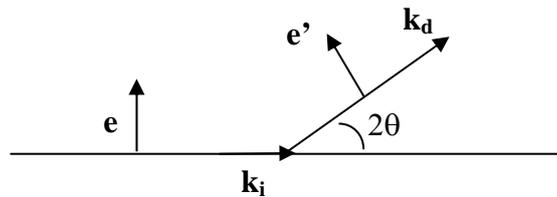


Figure V-10 : Schéma de la diffusion Thomson d'une onde plane de polarisation  $\vec{e}$  et de direction de propagation  $\vec{k}_i$ .

On extrait la longueur de diffusion :

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

- Le terme  $(\vec{e} \cdot \vec{e}')^2$  est appelé facteur de polarisation. Dans le cas d'un rayonnement incident

non polarisé ce facteur vaut  $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$

- Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  est le rayon classique de l'électron ( $r_e$ ) et vaut 2.818Fm. On comprend

ici que pour les protons de masse environ 2000 fois plus importante que les électrons, ce terme soit négligeable.

- La section efficace élastique de diffusion des rayons X par un électron vaut :

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

### V-3-3-3 Diffusion inélastique de Compton

- Ce phénomène obéit à un mécanisme différent du précédent. On considère l'aspect corpusculaire de l'interaction rayons X-atome. On traite l'interaction comme un choc élastique du photon avec l'électron de la matière (voir figure V-11).

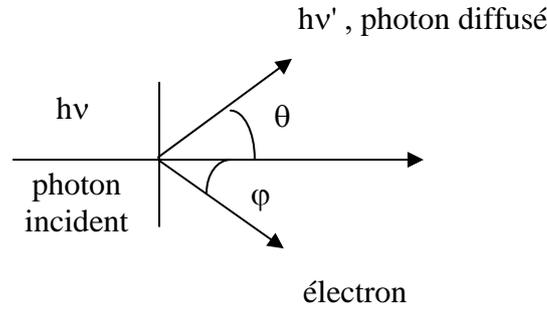


Figure V-11 : Schéma du choc élastique lors de la diffusion Compton

Si on suppose que l'électron initialement au repos, acquiert après le choc une vitesse  $V$  (on note  $\beta = V/c$ ):

$$\text{Conservation de l'énergie : } h\nu + mc^2 = h\nu' + \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Conservation de l'impulsion :

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + \frac{mV}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \varphi$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta + \frac{mV}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \varphi$$

$$\text{La résolution du système donne : } \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$$

L'écart par rapport à la longueur d'onde initiale dépend de l'angle de diffusion.

L'onde diffusée par ce processus n'a pas de relation de phase avec l'onde incidente. On parle de diffusion incohérente. Les ondes ainsi diffusées par les différents électrons de la matière n'interfèrent pas. Leurs intensités se somment. En radiocristallographie, la diffusion Compton incohérente est un phénomène parasite.

- Les processus de diffusion élastique et inélastique interviennent simultanément dans les expériences de diffraction. C'est ce que montre la figure V-12. Cependant, par opposition à la diffusion de Thomson, la diffusion Compton intervient essentiellement dans les systèmes constitués d'atomes légers et s'observe plus particulièrement aux grands angles de diffraction.

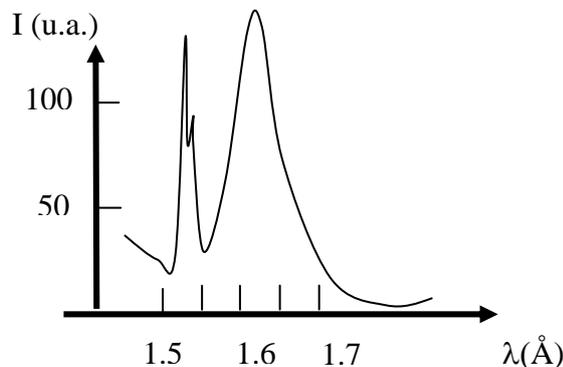


Figure V-12 : Spectre de fluorescence X d'un échantillon de graphite observé à  $2\theta=90^\circ$ . On mesure le pic Thomson (à gauche) et le pic Compton (à droite).

#### V-3-3-4 Diffusion magnétique

Dans le processus de diffusion élastique nous avons considéré uniquement l'interaction du champ électrique de l'onde électromagnétique avec les charges présentes dans le système. Un autre type d'interaction intervient également : l'interaction magnétique entre le champ magnétique de l'onde électromagnétique et le spin de l'électron. Cette interaction est beaucoup plus ténue que l'interaction électrostatique, c'est pourquoi elle est négligée dans les expériences classiques. En effet le rapport des intensités diffractées en diffraction Thomson et en diffraction magnétique vaut :

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

Avec l'avènement des nouveaux synchrotrons, des expériences de diffraction magnétiques sont néanmoins possibles.

## VI DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL

La matière soumise à un faisceau de rayons X réémet du rayonnement dans certaines directions caractéristiques de l'arrangement atomique qui la constitue. Ce phénomène dit de diffusion ou diffraction est en fait un phénomène d'interférences entre les ondes cohérentes émises par les différents diffuseurs présents dans le matériau.

### VI-1 Rappels d'optique

#### VI-1-1 Interférences à deux ondes, cas de Fraunhofer

Considérons une onde plane progressive monochromatique de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $A_0$ . Afin de simplifier les calculs nous introduisons la notation complexe :  $A(k, \omega) = A_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$  pour définir l'amplitude complexe de l'onde. L'amplitude réelle  $A_r$  de l'onde plane vaut alors  $A_r = \text{Re}[A_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})]$ , tandis que son intensité vaut :  $I = AA^*$ . Par la suite nous ne considérerons pas l'aspect temporel ni pour l'onde, ni pour la structure car en diffraction des rayons X ce n'est pas une grandeur accessible. En effet, les rayons X, de fréquence très élevée ( $10^{18}$ Hz), ne voient pas les mouvements atomiques ( $\sim 10^{12}$ Hz). La grandeur physique accessible est donc l'intensité  $I$  moyennée sur la durée de l'expérience.

Soit deux diffuseurs l'un situé à l'origine, l'autre à  $\vec{r}_1$ , émettant des ondes planes de vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la direction  $\mathbf{S}_1$ . Les ondes sont supposées cohérentes donc les amplitudes se somment. Si OM est la différence de chemin optique entre les deux ondes (voir figure VI-1), le déphasage vaut :  $\phi = \|\vec{k}\|_{OM} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{n} \cdot \vec{S}_1) = \vec{k} \cdot \vec{n}$

L'amplitude totale s'écrit :

$$A = A_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) + A_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i\phi)$$

L'intensité vaut alors :

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

Selon la valeur de  $\phi$ , l'intensité peut présenter des maxima ou des minima, c'est le phénomène d'interférences.

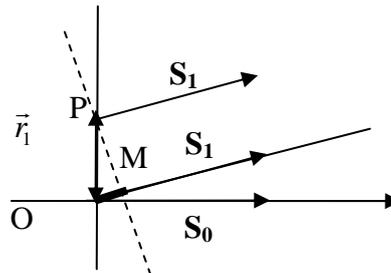


Figure VI-1 : Déphasage entre deux ondes planes émises en O et P(r).

#### VI-1-2 Interférences à N ondes : cas du réseau

Le résultat précédent se généralise lorsqu'on a N diffuseurs répartis périodiquement selon une direction. Leurs positions est repérée par  $\vec{r}_n = n\vec{a}$  (n entier,  $\vec{a}$  pas du réseau). Les ondes diffusées sont supposées cohérentes, l'amplitude complexe totale est donc la somme des amplitudes :

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

La somme de l'expression précédente correspond à une série géométrique et vaut :

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

L'intensité totale vaut donc :  $I = A_0^2 \left( \frac{\sin(\frac{(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a}}{2})}{\sin(\vec{k}\cdot\vec{a}/2)} \right)^2$

C'est une fonction qui présente des maxima d'intensité proportionnelles à  $(N+1)^2$  pour des valeurs telles que  $\vec{k}\cdot\vec{a}/2 = n\pi$  (n entier) (voir figure VI-2).

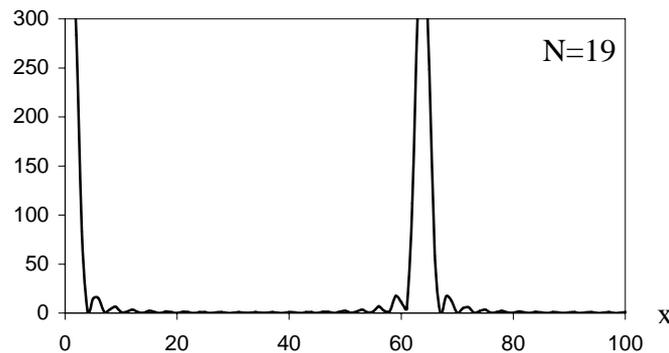


Figure VI-2 : Représentation graphique de la fonction  $\left( \frac{\sin(\frac{(N+1)x}{2})}{\sin(x/2)} \right)^2$

- Ce calcul peut également se résoudre géométriquement par la construction de Fresnel. La figure VI-3 représente la somme sur n allant de -2 à 2 des termes complexes de la série géométrique précédente. Celle-ci correspond à une somme de vecteurs  $\mathbf{u}_i$  de module 1 tournant d'un angle  $\vec{k}\cdot\vec{a}$  à chaque pas. La grandeur physique importante est la norme du vecteur somme  $\vec{OM}$ . Son carré est proportionnel à l'intensité diffusée par les N diffuseurs.

Comme  $\frac{1}{2OC} = \sin(\frac{\vec{k}\cdot\vec{a}}{2})$ , on retrouve le résultat précédent  $OM = \frac{\sin(\frac{(N+1)\vec{k}\cdot\vec{a}}{2})}{\sin(\vec{k}\cdot\vec{a}/2)}$ .

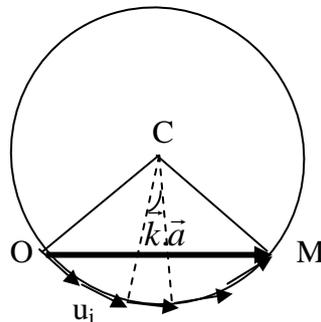


Figure VI-3 : Construction de Fresnel

- S'il y a un continuum de diffuseurs répartis selon la densité  $\rho(\vec{r})$ , la somme discrète de l'expression (1) se transforme en une somme continue et l'intensité vaut :

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

On reconnaît la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs. C'est un résultat fondamental en diffraction : **L'intensité est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs.**

## VI-2 Diffusion des rayons X par un atome : facteur de diffusion atomique

### VI-2-1 Forme classique

Nous avons vu dans le paragraphe V, que ce sont les électrons qui diffusent le rayonnement X. Le champ électrique diffusé a la forme d'une onde sphérique :

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

avec

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

$E_0$  est l'amplitude du champ incident,  $\vec{k}_d$  le vecteur d'onde diffusé,  $\vec{e}$  et  $\vec{e}'$  les directions de polarisation des ondes incidente et diffusée respectivement.  $b_{Th}$  est une constante appelée longueur de diffusion de Thomson et reliée au rayon classique de l'électron  $r_e$ .

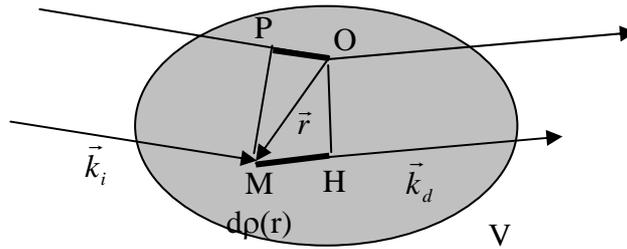


Figure VI-5 : Différences de chemins optiques entre les ondes diffusées par les différents électrons de l'atome.

Considérons un atome, de densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Soit O une origine dans l'atome. En un point M de volume  $dV$ , une densité électronique  $d\rho(\vec{r})$  d'électrons va diffuser des ondes cohérentes. La différence de chemin optique entre les ondes diffusées en O et en M est  $\delta = MH - OP$ . Ceci représente une différence de phase  $\Delta\phi = (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}$  (voir figure VI-4), où  $\vec{r}$  repère la position des électrons par rapport à l'origine. Les amplitudes se somment, et pour l'ensemble des électrons de l'atome on trouve une longueur de diffusion totale :

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

Si l'on pose  $(\vec{k}_d - \vec{k}_i) = \vec{q}$ , appelé vecteur de diffusion et sachant que  $d\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})dV$ , on trouve :

$$b_{atome} = b_{Th} \int \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$

On appelle facteur de diffusion atomique le terme  $f(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$ . Le facteur de diffusion atomique correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Dans le calcul de ce facteur les contributions des divers couches électroniques K,L,M

interviennent. Le facteur de diffusion atomique varie non seulement avec la taille et le nombre d'électrons  $Z$  de l'atome considéré mais également avec le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  (fig. VI-5).

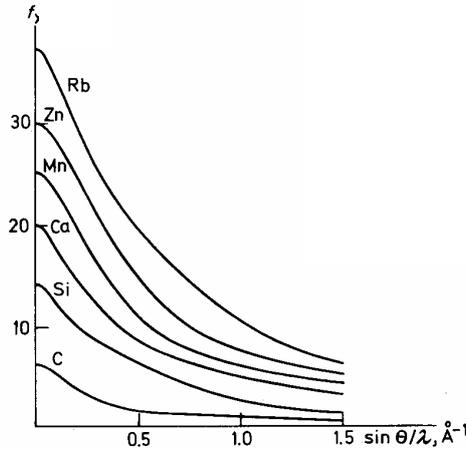


Figure VI-4 : Evolution du facteur de diffusion atomique en fonction de  $q(=4\pi\sin\theta/\lambda)$  et en fonction de l'atome diffractant.

### VI-2-2 Facteur de diffusion anormal

Le facteur de diffusion atomique est généralement réel. Cependant, lorsque la longueur d'onde de l'onde incidente est proche du seuil d'absorption de l'atome, la réponse électronique est très forte et on ne peut plus négliger les termes de frottement et de rappel dans l'équation du mouvement de l'électron. Le couplage des fréquences se traduit par de la dispersion que l'on appelle diffusion anormale et qui conduit à un facteur de diffusion atomique complexe :

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

Les termes de correction  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont reliés entre eux par les relations de causalité de Kramers-Krönig. Le terme complexe est facilement accessible par des mesures d'absorption.

### VI-3 Diffusion par un cristal périodique parfait

Les rayons X sont diffusés par les électrons de la matière. Dans un cristal, la densité électronique est répartie en atomes (si on néglige les liaisons chimiques), eux-mêmes répartis en motifs répétés selon le réseau. Les ondes diffusées par l'ensemble des atomes sont cohérentes et les amplitudes se somment. Dans la sommation, on distingue habituellement si le cristal est idéalement parfait et ordonné, le terme lié à une maille (facteur de structure) et le terme lié au réseau (facteur de forme).

#### VI-3-1 Facteur de structure

Soit un cristal de maille  $M$ . Celle-ci contient des atomes notés  $i$ , repérés par les vecteurs  $\vec{r}_i$  et de facteur de diffusion atomique  $f_i$ . L'amplitude de l'onde diffusée par l'ensemble de la maille correspond à la somme des amplitudes des ondes cohérentes diffusées par les divers atomes. En tenant compte du déphasage  $\Delta\phi = \vec{q} \cdot \vec{r}_i$  entre ondes émises par ces différents atomes, on trouve une longueur de diffusion pour la maille :

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

On appelle facteur de structure le terme :  $F(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$

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

Soit  $F$  le facteur de structure d'une maille et  $\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  le vecteur repérant chaque maille. Si on tient compte du déphasage  $\Delta\phi = \vec{q} \cdot \vec{R}_{uvw}$  entre ondes cohérentes émises par les différentes mailles, l'amplitude totale diffusée par le cristal est :

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

La somme peut être décomposée en trois termes unidimensionnels.

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

$N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  représentent les nombres de mailles dans les trois directions caractéristiques du réseau  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ .

On retrouve ici les termes caractéristiques de la diffraction par un réseau unidimensionnel.

L'intensité diffractée vaut alors :

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

On note  $S(q)$  le facteur de forme du cristal:

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

Chaque terme de  $S(q)$  se comporte comme la fonction représentée figure VI-2 qui présente des maxima principaux d'intensité  $I \propto N_1^2 N_2^2 N_3^2$ , pour des valeurs de  $\vec{q}$  telles que :

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2n\pi$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2n\pi$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2n\pi$$

Ceci correspond aux conditions de Laue, qui impliquent que  $\vec{q}$  est un vecteur du réseau réciproque  $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ .

La largeur totale des maxima vaut  $q_x \sim 1/N_1$ ,  $q_y \sim 1/N_2$ ,  $q_z \sim 1/N_3$ . Les raies de diffraction sont donc d'autant plus fines que le domaine cristallin est grand.

### VI-3-3 Relation de Bragg

Les conditions de Laue signifient que dans le cristal, les plans atomiques (hkl) sont en position de réflexion et diffusent en phase. La direction de diffraction est  $\vec{k}_d = \vec{k}_i + \vec{q}$  (sachant que  $\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_d\|$ ). Si l'on note  $2\theta$  l'angle entre  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ ,  $\vec{n}$  la normale aux plans (hkl) et  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire, la différence de phase entre ondes diffusées par deux plans successifs de la famille (hkl) vaut :

$$\Delta\phi = d_{hkl} \vec{n} \cdot \vec{k}_i + d_{hkl} \vec{n} \cdot \vec{k}_d = 2d_{hkl} \sin\theta \|\vec{k}_i\| \quad (\text{voir figure VI-6})$$

Les plans diffusent en phase si :

$$2d_{hkl} \sin\theta \|\vec{k}_i\| = 2n\pi$$

Ce qui conduit à la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  (n entier)

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

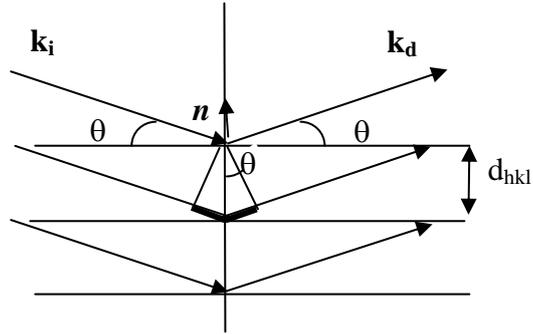


Figure VI-6 : Diffusion en phase des plans atomiques (hkl) : Loi de Bragg

### VI-3-4 Construction d'Ewald

Les conditions de Laue et la loi de Bragg ont un équivalent géométrique : la construction d'Ewald. Soit S la sphère d'Ewald de rayon  $\|\vec{k}_i\| = \frac{2\pi}{\lambda} = \|\vec{k}_d\|$ . Le faisceau incident coupe la sphère en I, pris comme centre du réseau réciproque. D'après les conditions de Laue, il y a diffraction dans la direction OM, si  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  est un vecteur du réseau réciproque. Ceci implique que M soit un nœud du réseau réciproque. Dans ce cas, les plans de la famille (hkl) sont en position de réflexion et vérifient la loi de Bragg comme représenté figure VI-7.

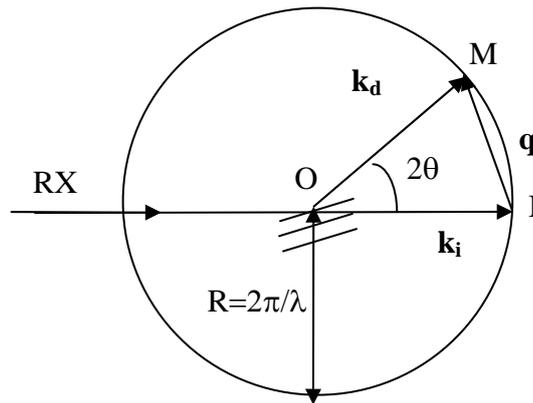


Figure VI-7 Construction d'Ewald

### VI-3-5 Propriétés du facteur de structure

#### VI-3-5-1 Expression générale

Soit  $x_i, y_i, z_i$  les coordonnées d'un atome  $i$  de la maille. Soit  $h, k, l$  les coordonnées du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , vecteur du réseau réciproque. Le facteur de structure s'exprime alors

comme :

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

Dans la sommation, on distingue 2 contributions : celle du motif et celle du mode de réseau.

#### VI-3-5-2 Cas des mailles non primitives- Extinctions dues au mode de réseau.

- Considérons une maille centrée I constituée de N atomes. S'il existe dans le motif un atome en  $(x_i, y_i, z_i)$ , il existe naturellement le même en  $(x_i+1/2, y_i+1/2, z_i+1/2)$  puisque la maille est centrée. Le facteur de structure peut donc s'écrire :

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

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

Lorsque  $h+k+l=2n+1$  (n entier), le facteur de structure s'annule systématiquement. On parle alors d'extinction systématique de ces raies de diffraction due au mode I de réseau. Pour les raies existantes, le facteur de structure vaut :

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

- Selon le mode de réseau, les règles d'existence varient comme le montre le tableau VI-1.

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

Tableau VI-1 : Règles d'existence des raies de diffraction selon le mode de réseau.

### VI-3-5-3 Cas des opérations de symétrie à glissement – Extinctions dues au motif

- Considérons un cristal présentant une symétrie du type axe hélicoïdal à glissement  $2_1$  selon z. Cela signifie que la maille contient N atomes, chaque atome de coordonnées  $(x_i, y_i, z_i)$  est associé par le  $2_1$  à un autre atome en  $(-x_i, -y_i, z_i+1/2)$ . Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{hkl}(\vec{q}) = \sum_i^{N/2} [f_i(\vec{q}) \exp(-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)) + f_i(\vec{q}) \exp(-2\pi i(-hx_i - ky_i + (l+1/2)z_i))] ]$$

$$= \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(-2\pi ilz_i) [\exp(-2\pi i(hx_i + ky_i)) + (-1)^l \exp(-2\pi i(-hx_i - ky_i))] ]$$

On remarque que pour les plans du type (00l), il y a extinction systématique des raies de diffraction telles que  $l=2n+1$ .

- La présence d'opérations de symétrie à glissement induit donc des extinctions systématiques de certaines raies de diffraction. On parle d'extinctions dues au motif.

### VI-3-5-4 Loi de Friedel

L'intensité diffractée par un cristal vaut :

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

Soit  $\vec{R}_{uvw}$  le vecteur repérant les mailles,  $f_i$  le facteur de diffusion atomique de chaque atome i de la maille repérés par  $\vec{r}_i$ .

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

Si les facteurs de diffusion atomiques sont réels alors :  $A^*(\vec{q}) = A(-\vec{q})$

Ainsi on obtient la loi de Friedel :

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

Toutes les structures apparaissent donc centrosymétriques (possédant l'opération de symétrie inversion) dans les expériences de diffraction classique. Par contre, dans les expériences de diffraction anormale, la loi de Friedel n'est pas vérifiée puisque le facteur de diffusion atomique devient complexe au seuil d'absorption considéré.

## VII CALCULS D'INTENSITE

Dans une expérience de diffraction, l'analyse de la position des raies diffractées par le cristal permet d'avoir des informations concernant le réseau cristallographique et l'analyse de l'intensité diffractée permet d'avoir des informations concernant le motif. Ce chapitre présente des calculs d'intensité dans quelques cas particuliers.

### **VII-1 Diffusion par une poudre**

#### **VII-1-1 Intérêt**

La diffraction de poudres consiste à envoyer un faisceau de rayons X étroit et monochromatique sur un échantillon polycristallin. Elle présente deux avantages. Tout d'abord, d'un point de vue matériaux : les poudres sont beaucoup plus faciles à synthétiser. D'autre part, avec une poudre composée d'un très grand nombre de cristaux élémentaires désorientés les uns par rapport aux autres, on est assuré d'avoir toujours une cristallite en position de diffraction.

La méthode des poudres permet de mesurer les paramètres de maille très précisément ainsi que de déterminer le réseau de Bravais d'un cristal. Elle est également très utilisée pour caractériser la texture c'est-à-dire l'orientation préférentielle des cristallites dans l'échantillon. Avec les progrès informatiques et les nouvelles sources synchrotron, la diffraction sur poudres est même utilisée pour la détermination de structure cristalline.

#### **VII-1-2 Réseau réciproque et indices de raies d'une poudre**

Pour un monocristal, la diffraction sur une famille de plans (hkl) conduit à une direction de diffraction unique. Le réseau réciproque est constitué de points situés à  $\vec{G}_{hkl}$  du centre du réseau réciproque  $O_{RR}$ . Dans le cas d'une poudre, chaque grain correspond à une orientation pour les plans (hkl) et donc à une direction de diffraction. Le réseau réciproque est constitué de sphères concentriques de centre  $O_{RR}$  (le centre du réseau réciproque) et de rayon  $\|\vec{G}_{hkl}\|$  (voir figure VII-1). En utilisant la construction d'Ewald, on peut en déduire que l'intersection entre le réseau réciproque et la sphère d'Ewald est formée de cercles. L'ensemble des faisceaux diffractés issus de l'échantillon est alors un cône dont l'axe est le faisceau incident et dont l'angle au sommet est  $4\theta$  (demi angle  $2\theta$ ).  $\theta$  est l'angle de Bragg vérifiant la relation

$$2 \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|} \sin \theta = n\lambda .$$

Si plusieurs raies hkl correspondent à la même valeur de  $\|\vec{G}_{hkl}\|$ , en diffraction de poudres, elles contribueront au même anneau (c'est la loi de Bragg). L'origine de l'équivalence de ces raies est la symétrie du cristal. Le nombre de raies équivalentes en fonction du système cristallin et de l'indice hkl est donné par le facteur de multiplicité (voir tableau VII-1).

#### **VII-1-3 Intensité diffractée**

Dans une expérience de diffraction de poudres, l'intensité totale diffractée dans la raie hkl est

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

$I_0$  est l'intensité incidente,  $r_e$  le rayon classique de l'électron,  $P(\theta)$  le facteur de polarisation ( $= \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$  quand le faisceau n'est pas polarisé),  $F_{hkl}$  le facteur de structure,  $v$  le volume de

la maille et  $V$  le volume de l'échantillon. On appelle facteur de Lorentz, le terme  $L(\theta) = \frac{1}{4 \sin \theta}$  qui dépend de la géométrie de l'expérience.

Le facteur  $m_{hkl}$  est appelé facteur de multiplicité. Il tient compte du fait que par symétrie plusieurs familles de plans  $(hkl)$  d'indices différents sont équivalentes et présentent la même distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Ces familles de plans contribueront donc au même anneau de diffraction. Le tableau VII-1 donne les facteurs de multiplicité pour différents types de plans  $(hkl)$  et pour chaque système cristallin.

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

Tableau VII-1 : Facteurs de multiplicité

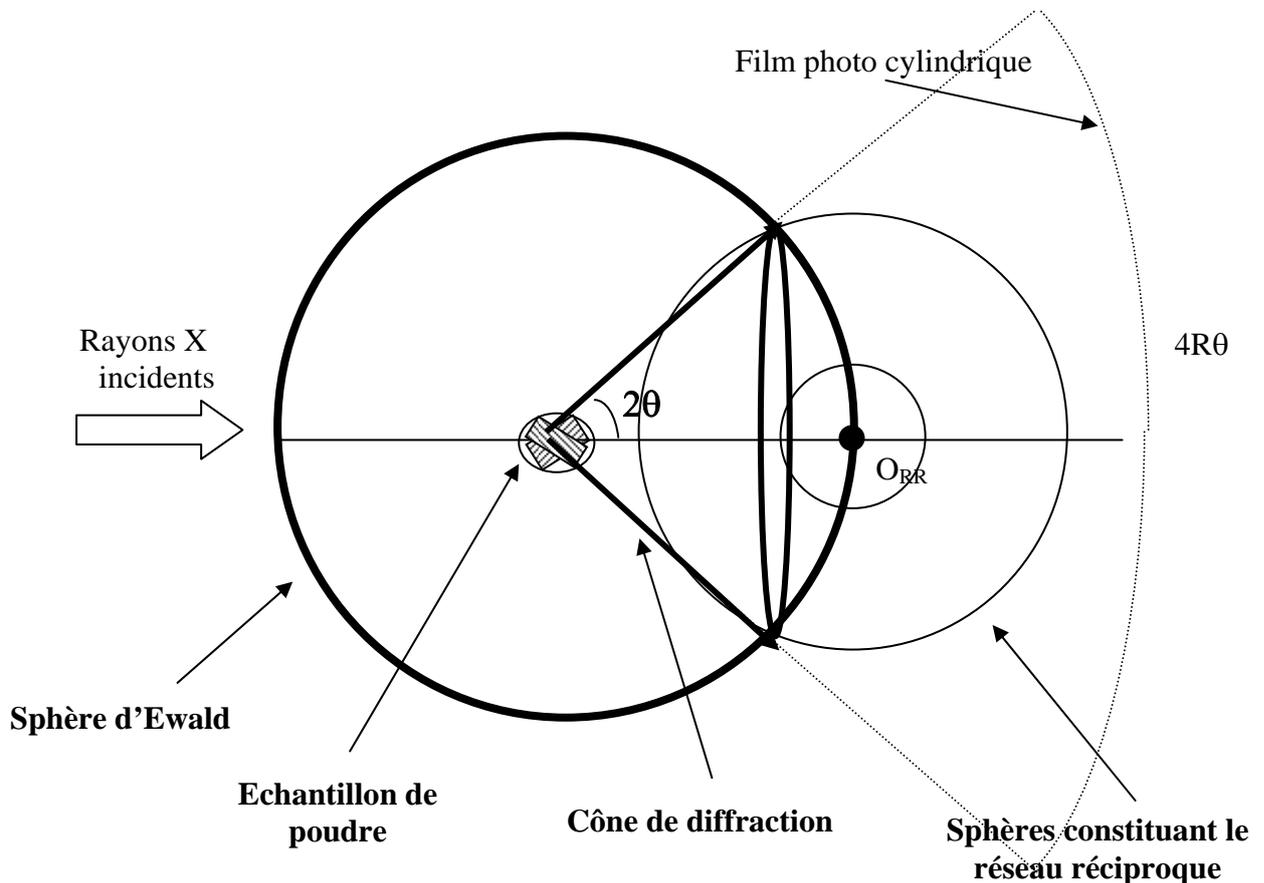


Figure VII-1 : Schéma de principe d'une expérience de diffraction de poudres

## **VII-2 Intensité intégrée dans le cas d'un monocristal**

Une raie de diffraction n'est pas ponctuelle, sa largeur est reliée à la taille du domaine cristallin et à la taille du faisceau. Lors d'une expérience de diffraction sur un monocristal (volume total  $V$  et volume de la maille  $v$ ), la grandeur physique mesurable importante est l'intensité intégrée d'une raie hkl. Celle-ci correspond à l'intensité totale diffractée durant le passage du nœud hkl sur la sphère d'Ewald.

On montre que celle-ci vaut :

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

$P(\theta)$  est le facteur polarisation (voir paragraphe V-3-3-2) et  $F_{hkl}$  le facteur de structure.

## **VII-3 Pouvoir diffusant**

La section efficace de diffraction d'un faisceau de rayons X par un électron est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx b_{Th}^2 \approx r_e^2$$

Pour les  $nSe$  électrons du matériau l'intensité totale diffractée dans toutes les directions vaut :

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

Où  $n$  est la densité électronique et  $Se$  le volume du cristal d'épaisseur  $e$ .

Le pouvoir diffusant est défini par :

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

Pour un matériau d'épaisseur  $e=1\text{cm}$ , contenant  $\frac{1}{10} \text{ mol/cm}^3$  d'un atome avec  $Z \sim 20$ , on a une

densité électronique de  $\sim 10^{24} \text{ e}^{-1}/\text{cm}^3$ . Avec  $r_e^2 \sim 10^{23} \text{ cm}^2$ , le pouvoir diffusant est  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ .

L'intensité diffusée par un cristal n'est donc que quelques pourcents du faisceau incident.

Ainsi il est légitime de négliger les effets de diffraction multiple.

## **VII-4 Diffraction par un corps de structure quelconque**

### **VII-4-1 Forme générale**

Lorsque le système est constitué de diffuseurs répartis de façon désordonnée, on est amené à considérer la fonction continue  $\rho(\mathbf{r})$ , densité de diffuseurs, pour décrire le système.

Soit  $\rho_{el}(\vec{r})$  la densité électronique des diffuseurs supposés identiques. La densité électronique totale vaut :  $\rho_{totale} = \rho_{el}(\vec{r}) * \rho(\vec{r})$ .

Le produit de convolution indique que  $\rho_{el}(\vec{r})$  est un « motif » répété selon la fonction  $\rho(\vec{r})$ .

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'intensité est le carré de la transformée de Fourier de la densité électronique :

$$I = \langle \left| \int (\rho_{el}(\vec{r}) * \rho(\vec{r})) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \right|^2 \rangle$$

D'après les propriétés de la transformée de Fourier :

$$TF(f * g) = TF(f)TF(g)$$

On trouve alors pour l'intensité :

$$I = \langle [TF(\rho_{el}(\vec{r}))]^2 \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'+\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV dV' \rangle$$

Le terme  $\iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'+\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV dV' = NTF[g(\mathbf{r})]$  correspond à la transformée de Fourier de la fonction de corrélations de paire densité-densité :  $g(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r})$ . La forme de la fonction  $g(\mathbf{r})$  dépend des corrélations dans le système et donc de l'ordre.  $g(\mathbf{r})$  est

proportionnelle à la probabilité pour qu'ayant un diffuseur à l'origine, il y en ait un à  $\vec{r}$  (voir figure I-6).

#### VII-4-2 Quelques exemples

##### VII-4-2-1 Cas des gaz

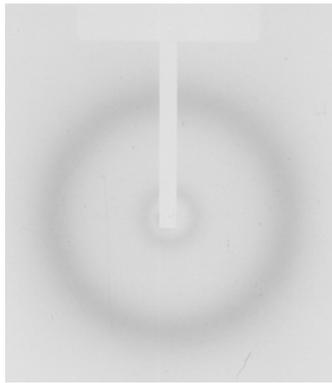
Lorsque le système est totalement désordonné comme dans un gaz. La fonction  $g(\mathbf{r})$  est alors constante et égale à 1. L'intensité diffusée est alors proportionnelle au carré du facteur de diffusion des diffuseurs et au nombre  $N$  de diffuseurs :

$$I \propto N |F(\vec{q})|^2$$

##### VII-4-2-2 Cas des liquides

Dans les liquides, il y a des corrélations premiers voisins entre diffuseurs. La fonction de corrélation de paire présente un (ou plusieurs maxima) (voir figure I-6). Les maxima de la fonction interviennent pour des distances de l'ordre de  $nd$  avec  $d$ , diamètre des diffuseurs. L'intensité diffractée par le système correspond alors à la transformée de Fourier de  $g(\mathbf{r})$ .  $g(\mathbf{q})$  a des caractéristiques semblables à  $g(\mathbf{r})$  : elle présente des oscillations. Les maxima de  $g(\mathbf{q})$  se situent à des distances de l'espace réciproque de l'ordre de  $2\pi n/d$ .

Dans le cas général, les liquides sont isotropes (voir figure VII-2). Cette symétrie se retrouve dans la fonction  $g(\mathbf{r})$ . En conséquence l'intensité diffractée est également isotrope. L'espace réciproque d'un liquide est donc constitué de sphères concentriques de rayons  $\sim 2\pi n/d$ .



*Figure VII-2 : Cliché de diffraction X d'un cristal liquide thermotrope 504, en phase isotrope. L'intersection du réseau réciproque (sphères concentriques) avec le film conduit à l'obtention d'anneaux diffus.*

##### VII-4-2-3 Cas des cristaux périodiques

Dans un cristal, la fonction d'autocorrélation densité-densité  $g(\mathbf{r})$  présente des maxima très fins pour chaque noeud du réseau et ce jusqu'à l'infini. En effet, dans un cristal périodique l'ordre est à longue portée et les corrélations se font sentir jusqu'à l'infini. La fonction  $g(\mathbf{q})$  présente elle aussi des maxima fins aux nœuds du réseau réciproque (figure III-3). L'intensité en ces nœuds sera proportionnelle au carré du facteur de diffusion et à  $N^2$  :

$$I \propto N^2 |F(\vec{q})|^2$$

On remarque que l'intensité diffractée par un cristal périodique est proportionnelle à  $N^2$  sur les raies de Bragg tandis que l'intensité diffractée par des corps peu ordonnés est proportionnelle à  $N$ .

## VIII VIBRATIONS DE RESEAU

### VIII-1 Introduction

A température non nulle, les atomes ne sont pas fixes sur le réseau. Ils vibrent autour de leur position moyenne. Ces vibrations sont dues à l'agitation thermique. Ce ne sont pas des vibrations individuelles. En effet, les atomes interagissent. Ainsi, le déplacement d'un atome vers un autre, entraîne par répulsion, le déplacement de ce dernier. Ceci constitue alors une onde de déplacement, une onde progressive. Cette onde peut être longitudinale (le déplacement des atomes se fait dans la même direction que la direction de propagation de l'onde) ou transversale (le déplacement des plans atomiques se fait orthogonalement à la direction de propagation) comme le montre la figure VIII-1. Ces vibrations collectives peuvent être assez bien modélisées par des atomes liés avec des ressorts. Le cas usuel correspond au cas harmonique, où les déplacements sont faibles et où la force de rappel du « ressort » est proportionnelle au déplacement. La résolution de ce problème peut néanmoins être complexe. Nous considérerons donc ici des situations simplifiées où le système est unidimensionnel et où le motif est constitué d'un seul atome, puis de deux atomes. Notons que le quanta de vibration de réseau est appelé un phonon.

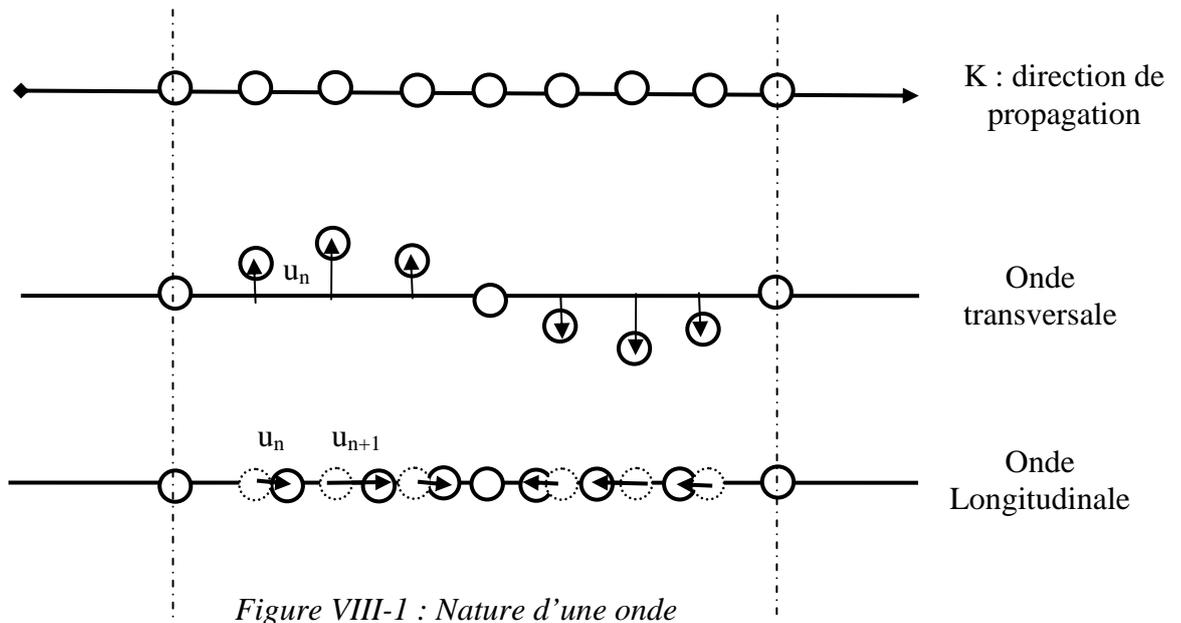


Figure VIII-1 : Nature d'une onde

### VIII-2 Cas du réseau 1D monoatomique

Soit une chaîne atomique de paramètre de réseau  $a$ , constituée d'atomes à la position moyenne  $R_n = na$  ( $n$  indice de la  $n$  ième maille). Soit  $u_n$  le déplacement algébrique de l'atome de la  $n$  ième maille par rapport à sa position moyenne. Soit  $C_p$  la constante de rappel entre atomes distants de  $p$ . La force résultante sur un atome  $n$  est :

$$F_n = \sum_p c_p (u_{n+p} - u_n)$$

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 :

$$u_{n+p} = u e^{i(n+p)Ka}$$

Cela conduit à une équation du type :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 u e^{inKa} &= \sum_p c_p u (e^{i(n+p)Ka} - e^{inKa}) \\ M\omega^2 &= -\sum_p c_p (e^{ipKa} - 1) = -\sum_{p>0} c_p (e^{ipKa} + e^{-ipKa} - 2) \end{aligned}$$

D'où enfin :

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

Ceci conduit à une relation entre la pulsation des vibrations et le vecteur de propagation  $k$ . On appelle cela relation de dispersion. Cette relation présente des singularités pour  $k = 2\pi/a$ . En bord de zone de Brillouin, la pente de  $\omega$  est nulle et la fonction présente un maximum. Or, la pente de la relation de dispersion correspond à la vitesse de groupe de l'onde représentant ces vibrations  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ .

Lorsqu'on considère uniquement les interactions entre plus proches voisins, on a :

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos ka)$$

Ceci devient :

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

En générale, on considère uniquement cette relation pour la première zone de Brillouin c'est-à-dire, à une dimension, pour  $k \in \{-\pi/a, \pi/a\}$  ou encore  $ka \in \{-\pi, \pi\}$ . En effet, un déphasage en dehors de cette zone peut toujours se ramener à un déphasage entre  $\{-\pi, \pi\}$ . En bord de zone de Brillouin, la solution n'est pas une onde progressive mais une onde stationnaire.

Remarquons que les vibrations dans les cristaux sont de l'ordre de  $10^{12}$  Hz. Ces vibrations ne peuvent pas être observées par diffraction de rayons X. En effet, lors de l'interaction RX-matière, les rayons X dont les fréquences sont de l'ordre de  $10^{18}$  Hz, ne voient qu'un instantané des vibrations de réseau. Par contre, la diffusion de neutrons permet d'observer ces déplacements atomiques. En effet, les fréquences des neutrons sont du même ordre de grandeur que les vibrations de réseau.

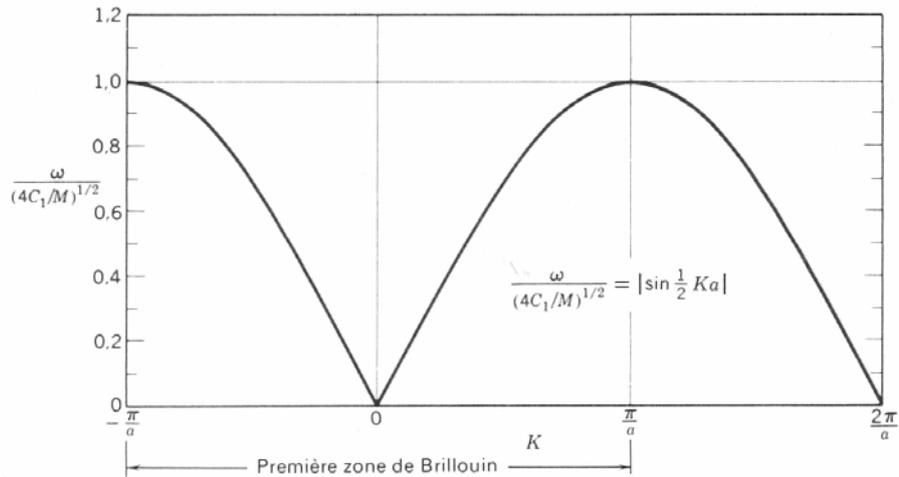


Figure VIII-2 : Relation de dispersion associée à des vibrations d'un réseau monoatomique

### VIII-3 Cas d'un réseau diatomique unidimensionnel

Considérons maintenant le cas plus complexe d'un réseau 1D de paramètre  $a$  et de motif : deux atomes de masse  $M_1$  et  $M_2$ . La constante de rappel entre les différents atomes sera notée  $C$  car on considère uniquement les interactions premier voisin. L'équation du mouvement pour les deux types d'atomes devient :

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

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

Nous cherchons les solutions sous la forme :

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

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

Ceci conduit à :

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

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

Il y a une solution non triviale si le déterminant est nul.

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

Ceci conduit à :

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

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  $\omega^2$  est :

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

Les racines sont alors :

$$\omega^2 = \frac{(M_1 + M_2) \pm \sqrt{\Delta}}{M_1 M_2}$$

D'où :

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

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

Du point de vue physique, le mode acoustique correspond à la vibration couplée de tous les atomes en phase. Le mode optique correspond à la vibration des atomes de type 1 et des atomes de type 2 en opposition de phase (voir figure VIII-3).

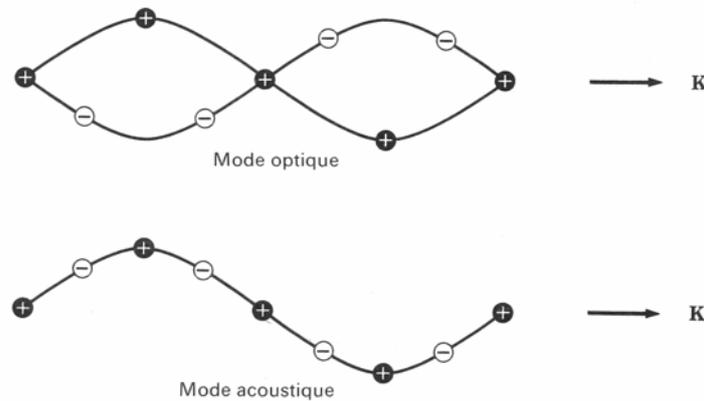


Figure VIII-3 : Vibrations pour un réseau diatomique

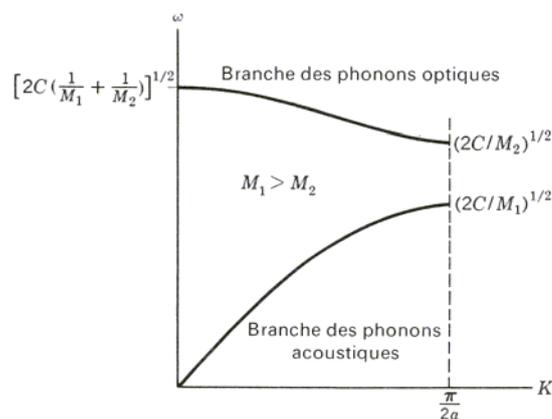


Figure VIII-4 : Relation de dispersion pour un réseau 1D diatomique

## XIX DEFAUTS DANS LES RESEAUX

### XIX-I DEFAUTS PONCTUELS

#### XIX-I-1 Définition

Il y a deux types de défauts ponctuels. Le premier correspond à une lacune, c'est-à-dire un atome manquant transféré à la surface du cristal. On le nomme défaut de Schottky. Le second type de défaut correspond à un atome interstitiel. Il se place dans les cavités de la structure, c'est le défaut Frenkel. A température finie (non nulle) T, on trouve un certain nombre de ces défauts ponctuels. La probabilité P de trouver ces défauts et donc la proportion de défauts ( $\frac{n}{n+N}$ ) sont fonction de la température  $P = \frac{n}{n+N} = \exp(-E_0/kT)$  où  $E_0$  est l'énergie nécessaire pour créer ce type de défaut car la structure idéale est la plus stable énergétiquement.  $E_0$  est de l'ordre de 0.5 à 2 eV. A des températures proches du point de fusion, la concentration en défauts peut aller jusqu'à 1°/°.

#### XIX-1-2 Diffusion

Dans un matériau s'il existe un gradient de concentration d'une espèce chimique A, il y a alors diffusion. La diffusion, c'est le déplacement de l'atome de l'espèce A. Les défauts ponctuels tels que les lacunes peuvent ainsi diffuser. De même dans un alliage AB constitué par substitution aléatoire d'un atome A dans une matrice B, il y a diffusion de l'atome de substitution.

La diffusion a lieu d'une région de forte concentration vers une région de plus faible concentration. C'est sur ce principe qu'un nuage de fumée noire se dissipe car les molécules diffusent vers des régions moins concentrées. La diffusion suit donc une loi appelée loi de Fick :

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

Où D est le coefficient de diffusion,  $j_N$  le flux d'atome diffusant A et C la concentration en atome A. La constante de diffusion dépend généralement de la température comme :

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T)$$

Pour démontrer cette forme, considérons la diffusion à une dimension. Si  $\nu$  est la fréquence de vibration d'un atome, la probabilité pour qu'un atome ait assez d'énergie pour diffuser est :

$$p = \nu \exp(-E/k_B T)$$

Où E est l'énergie nécessaire pour passer d'une configuration à une autre après diffusion.

Soit  $S(x)$  le nombre d'atomes d'impuretés A par unité de surface, dans un plan cristallin situé en x. On a  $S(x) = C(x) * a$  (a : distance interréticulaire). Le nombre total d'atomes par unité de surface étant passés en 1 seconde d'un plan situé en x vers un plan situé en x+a est la densité de courant  $j_N$  et vaut :

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

On trouve alors :

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

Le coefficient de diffusion peut être mesuré par des techniques de traceur radioactif par exemple. L'ordre de grandeur de ce coefficient de diffusion est  $0.2-0.5\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ .

## **XIX-II DEFANTS LINEAIRES : LES DISLOCATIONS**

### **XIX II-1 Introduction**

Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes mécaniques, une déformation s'opère. Cette déformation peut être faible et réversible on parle alors de déformation élastique ; ou plus forte et irréversible, on parle de déformation plastique. Une image simple de la déformation de cisaillement par exemple serait de considérer que tous les atomes se déplacent en bloc sur un plan de glissement comme représenté figure XIX-1. Ceci nécessite alors le passage par des barrières d'énergie correspondant à des situations telles que représenté figure XIX-1b. L'énergie colossale que cela nécessite est proportionnelle au nombre total d'atomes du plan de glissement  $N^2$ . Cette image n'estime pas correctement les valeurs du cisaillement critique observé expérimentalement. En fait, le cisaillement critique observé expérimentalement est beaucoup plus faible. C'est au début du XXème siècle que fut proposée le concept de dislocation pour expliquer les résultats expérimentaux. La dislocation la plus simple est une dislocation dite coin. Elle correspond à l'introduction d'un demi-plan atomique supplémentaire dans la partie supérieure du réseau comme représenté sur la figure XIX-3b. Elle introduit un champ de contrainte dans la partie supérieure. La déformation du cristal correspond alors au déplacement de cette dislocation qui ne fait intervenir qu'une ligne d'atome  $N$  comme le montre la figure XIX-2. Ce phénomène est alors moins coûteux en énergie que le modèle simpliste proposé initialement.



*Figure XIX-1 : Déplacement en bloc d'atomes lors de la déformation sous cisaillement*

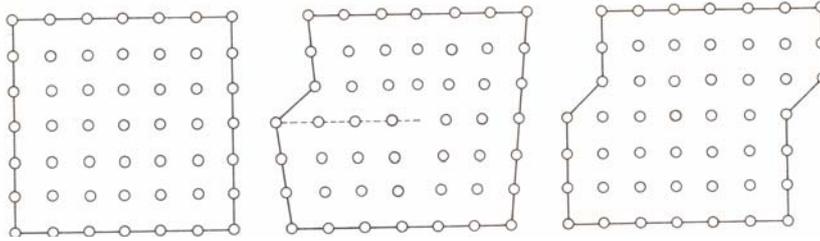


Figure XIX-2 Déplacement d'une dislocation coin.

### XIX II-2 Caractérisation des dislocations : vecteur de Burgers

Pour créer une dislocation, il faut donc couper fictivement un demi-cristal. Séparer les lèvres suivant un certain vecteur  $b$ , puis recoller les deux lèvres de la coupure. Si la séparation se fait selon le plan de la coupure, il n'y a pas d'apport de matière, c'est la dislocation vis (voir figure XIX-3a). Si la séparation se fait perpendiculairement à la coupure, il faut apporter un demi-plan atomique supplémentaire, c'est la dislocation coin (voir figure XIX-4b). Dans un milieu périodique tel un cristal on ne peut recoller que si  $b$  est un vecteur du réseau sinon, il n'y a pas continuité du cristal loin de la dislocation. Le fond de la coupure est appelé ligne de dislocation  $L$ . La dislocation est caractérisée par  $L$  et le vecteur  $b$  appelé vecteur de Burgers.

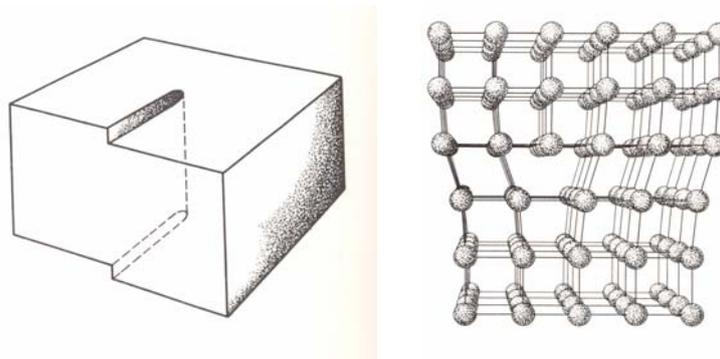


Figure XIX-3 a) Dislocation vis b) Dislocation coin

Afin de déterminer le vecteur de Burgers, il faut considérer un cristal idéal. Construisons alors un circuit fermé en partant d'un atome. Ce circuit sera constitué d'un certain nombre de vecteurs du réseau réciproque. Si l'on construit un circuit similaire dans un cristal imparfait autour d'un défaut de dislocation, le circuit ne peut pas se refermer. Le pas supplémentaire nécessaire pour que le circuit soit fermé est alors le vecteur de Burgers. La figure XIX-4 représente le principe de cette méthode.

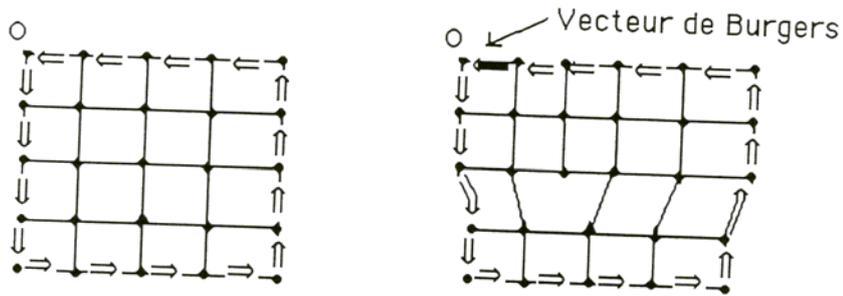


Figure XIX-4 : Recherche du vecteur de Burgers d'une dislocation coin.

### XIX-III DEFANTS PLANS : LES JOINTS DE GRAINS

Les matériaux polycristallins sont généralement constitués de grains (cristallites) juxtaposés. Entre les grains se situe une paroi de dislocations parallèles. Il y a alors une relation entre l'angle de désorientation de deux grains voisins et le vecteur de Burgers. Cet angle est proportionnel au module de  $b$  et à la distance entre dislocations.

## BIBLIOGRAPHIE

- « Cristallographie géométrique et radiocristallographie » cours et exercices corrigés, J.J. Rousseau, Dunod 2000
- « Introduction à la cristallographie et à la diffraction Rayons X-Neutrons », J.P. Lauriat, Paris XI Edition (2000)
- « Cours de Structure de la matière condensée » DEA physique des solides et milieux denses, S. Ravy (2002)
- « Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale », M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, Oyez (1976)
- « La symétrie en Mathématique, Physique et Chimie », J. Sivardière, Presse Universitaires de Grenoble (1995)
- « Théorie et technique de la radiocristallographie », A. Guinier, Dunod (1956)
- « Modern Crystallography » (4 tomes), B. Vainshtein, Springer-Verlag (1996)
- « Physique de l'état solide », C. Kittel, Dunod (1969)
- « Principles of condensed matter physics », P. Chaikin et T. Lubensky, Cambridge University Press (1995)
- «Solid State Physics», N. Ashcroft, N. Mermin, HRW international Editions (1988)