

Cristallographie

Deuxième édition
revue et augmentée

DIETER SCHWARZENBACH
GERVAIS CHAPUIS

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES



Cristallographie

Cristallographie

**DIETER SCHWARZENBACH
GERVAIS CHAPUIS**

Deuxième édition
revue et augmentée

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

L'auteur et l'éditeur remercient l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne pour le soutien apporté à la publication de cet ouvrage.

La Fondation des Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR) publie principalement les travaux d'enseignement et de recherche de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), des universités et des hautes écoles francophones.

EPFL – Rolex Learning Center

Station 20

CH-1015 Lausanne

E-Mail : info@epflpress.org,

Tél. : +4121 693 21 30

<http://www.epflpress.org>

Deuxième édition revue et augmentée

© Presses polytechniques et universitaires romandes, 2006

ISBN 978-2-88074-672-8, version imprimée

ISBN 978-2-88914-848-6, version ebook (PDF), doi.org/10.55430/4804CDSGC

Ce texte est sous license Creative Commons :



elle vous oblige, si vous utilisez cet écrit, à en citer l'auteur, la source et l'éditeur original, sans modifications du texte ou de l'extrait et sans utilisation commerciale

AVANT-PROPOS

Une partie importante des sciences exactes vise à développer des théories microscopiques, et en particulier des modèles atomistiques et moléculaires. Ces modèles cherchent à établir le lien entre les propriétés des atomes, leur disposition spatiale et leur mouvement dynamique d'une part, les propriétés macroscopiques et les transformations chimiques des matériaux d'autre part. C'est la diffraction de rayonnements par les cristaux, principalement de rayons X, qui permet d'observer la structure de la matière à l'échelle atomique. L'intérêt actuel de la cristallographie est justifié par le succès important de cette méthode. La radiocristallographie est une technique d'investigation irremplaçable en physique du solide, en chimie, en minéralogie, en sciences des matériaux et en biologie, si bien que les livres d'enseignement dans toutes ces disciplines lui consacrent souvent un chapitre. Est-il alors nécessaire de publier encore un livre dédié exclusivement à la *Cristallographie*?

Le point de départ du présent ouvrage est un cours d'introduction à la cristallographie destiné aux étudiants de physique et des sciences des matériaux des hautes écoles lausannoises. En donnant ce cours, j'ai compris qu'en dépit — ou peut-être à cause — de l'interdisciplinarité de la cristallographie, les textes élémentaires en langue française sur les fondements de cette discipline sont rares. La notion de cristallographie étant devenue presque synonyme de détermination structurale, même les livres intitulés *Cristallographie* traitent surtout des méthodes de diffraction, des méthodes de détermination structurale et de l'interprétation des résultats dans l'optique de la chimie structurale. On ne vise en effet pas les fondements, mais les applications. Les notions fondamentales, comme par exemple les réseaux de Bravais, les systèmes cristallins ou encore la loi de Bragg sont souvent introduites à l'aide de quelques figures, sans explications. Cependant, ces concepts ne sont pas triviaux et méritent une discussion approfondie. Leurs définitions incomplètes encouragent des interprétations imprécises ou fautives de résultats obtenus par les méthodes cristallographiques.

Les équipements de diffraction sont aujourd'hui souvent en libre service, à la disposition de tous les chercheurs qui en ont besoin pour l'identification et la caractérisation des matériaux, ainsi que pour l'alignement de monocristaux. Le présent ouvrage introduit les notions que les physiciens du solide et les ingénieurs des matériaux, les chimistes et les minéralogistes rencontreront dans les applications courantes des méthodes expérimentales et des bases de données cristallographiques. Il est important, j'en suis persuadé, de bien distinguer entre les notions de réseau de translation et de structure cristalline: on évitera d'attribuer à la structure du laiton CuZn un réseau à maille centré en invoquant l'argument que le centre de la maille est occupé par un atome. Il convient de distinguer entre la symétrie d'une structure et la métrique de la maille élémentaire: on comprendra que la méthode de diffraction par les poudres ne permet pas de déterminer la symétrie du cristal, pas plus que le système cristallin, mais uniquement la métrique du réseau. La dérivation si fréquemment rencontrée de la loi de Bragg, qui présuppose une réflexion sur des plans mal définis, n'est guère compréhensible: il est primordial de comprendre que cette loi ne concerne que la symétrie de translation, et non pas les atomes. Même la notion d'atome mérite une précision: l'approximation de la distribution électronique dans un cristal par une superposition d'atomes libres est le modèle de base qui permet l'analyse structurale par diffraction. La cristallographie découle dans une large mesure de la géométrie euclidienne. La vision d'objets tridimensionnels me semble être plus importante pour sa compréhension que les dérivations algébriques. Pour cette raison, un soin particulier a été apporté aux figures.

Ce livre n'a par contre pas la prétention d'informer ses lecteurs sur les recherches de pointe en cristallographie. Mis à part quelques notions rudimentaires, il ne traite pas le domaine fascinant des quasi-cristaux ou cristaux aperiodiques parce que ces objets sont rares. Le rayonnement synchrotronique est certainement l'outil de choix pour la recherche de pointe; le tube à rayons X classique est cependant la source du rayonnement disponible dans les laboratoires universitaires et industriels, et le sera encore dans le futur. Ce livre n'est pas non plus une introduction à la détermination structurale puisque dans ce domaine, de nombreux textes modernes sont à la disposition du chercheur intéressé.

J'exprime ma profonde gratitude à la Fondation Herbette de la Faculté des sciences de l'Université de Lausanne qui a rendu possible la publication de cet ouvrage par un subside important. Je suis reconnaissant à mes amis cristallographes et collaborateurs pour leur critique scientifique et linguistique du manuscrit. Les étudiants qui ont patiemment suivi mes cours ont beaucoup contribué à l'ouvrage par les questions qu'ils posaient à propos de raisonnements difficiles. En effet,

les concepts tacitement admis dans le développement d'un argument ne sont pas nécessairement triviaux.

Remarques techniques

Le texte de ce livre a été écrit avec WORD (Microsoft). Les figures ont été dessinées en grande majorité à l'aide des programmes MacDraw II (Claris), de SHAPE et d'ATOMS (Eric Dowty, Shape Software). Les symboles des groupes d'espace, classes cristallines et matrices sont écrits avec la fonte Haber. Les vecteurs ainsi que les tenseurs du quatrième chapitre sont représentés par des lettres en gras, puisque un tenseur de rang 1 est un vecteur. Les normes des vecteurs sont écrites en italique, $\|\mathbf{a}\| = a$. Le produit scalaire de deux vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} est représenté par $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, le produit vectoriel par $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$. Les composantes d'un vecteur \mathbf{a} sont écrites en forme de colonne, c'est-à-dire la multiplication de \mathbf{a} avec une matrice \mathbf{M} est de gauche, $\mathbf{a}' = \mathbf{M}\mathbf{a}$. Le transposé \mathbf{a}^T est un vecteur ligne et $\mathbf{a}'^T = \mathbf{a}^T \mathbf{M}^T$. L'écriture $a : b : c$ symbolise les rapports de trois nombres, donc les deux fractions a/b et b/c .

AVANT-PROPOS DE LA 2^E ÉDITION

Après plus d'une dizaine d'années, le présent ouvrage sur la cristallographie se devait d'être mis à jour. D'une part, les auteurs ont apporté un certain nombre de corrections au texte original et d'autre part, il était nécessaire de le compléter pour l'adapter aux besoins actuels de l'enseignement pour les étudiants en physique, en chimie et en sciences des matériaux. Deux nouveaux chapitres ont été introduits, l'un concernant les méthodes de détermination structurale et l'autre sur la cristallographie.

Le premier de ces chapitres présente les méthodes de résolution structurales les plus courantes permettant de résoudre la plupart des cas qui se présentent, que ce soit des structures monoatomiques ou de macromolécules en passant par les composés minéraux et organiques. Les nouvelles sources de radiation synchrotrique combinées à de nouveaux détecteurs bidimensionnels permettent d'exploiter des effets tels que la diffraction résonante élargissant encore la capacité des méthodes de résolution. Les méthodes directes dérivées de considérations probabilistiques sur les intensités diffractées sont également décrites dans cet ouvrage puisqu'elles font partie des méthodes de résolution structurale les plus couramment utilisées. Nous avons également inclus une méthode *ab initio* remarquable qui vient d'être proposée récemment et qui est sans doute amenée à jouer un très grand rôle dans le futur. Il s'agit de la méthode d'inversion de charge qui est la seule méthode actuelle permettant de résoudre aussi bien les structures périodiques qu'apériodiques.

Le chapitre sur la cristallographie, quant à lui, se limite au concept d'empilements compacts de sphères et de leurs espaces interstitiels. Ce schéma très simple est cependant suffisant pour permettre de décrire les principes fondamentaux des architectures cristallines ainsi qu'un grand nombre de modèles possibles. En particulier les modèles de base couramment utilisés par le physicien ou le spécialiste en matériaux satisfont ces conditions. Dans le présent ouvrage,

les structures de molécules organiques et les macromolécules n'ont pas été prises en considération vu les contraintes didactiques imposées par notre modèle.

Le lecteur intéressé pourra compléter les indications données dans cet ouvrage par une série d'outils de simulation directement accessibles sur le web et que nous développons non seulement à l'intention des étudiants de l'EPFL mais aussi de toute personne intéressée à l'utilisation d'outils didactiques qui souhaite se familiariser avec les bases de la cristallographie. Ainsi, les concepts présentés dans cet ouvrage, à savoir les notions de symétrie, les phénomènes de diffraction et les concepts de structures cristallines peuvent être illustrés par des simulations interactives. L'avantage de l'espace virtuel de simulation est évident. Par exemple, une opération de symétrie de 2^e espèce ne peut pas être exécutée sur un objet sans le recréer. Par contre, ces opérations peuvent l'être par un simple clic dans un espace virtuel! Chacun appréciera également la différence entre les normes de sécurité exigée pour une mesure de diffraction en laboratoire et les normes de sécurité associées au même phénomène simulé à l'écran !

Avant de conclure, nous remercions vivement nos collaborateurs Nicolas Guiblin et Ivan Orlov qui grâce à leur bonne maîtrise des logiciels d'analyse structurale et de dessins ont contribué à l'amélioration de la qualité de certaines images présentées dans cet ouvrage. Nous remercions également Rossana Papaux pour son assistance dans la relecture du texte.

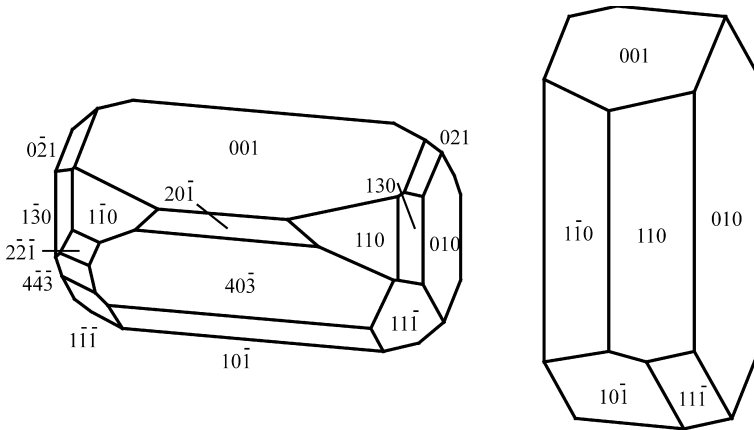
TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	v
AVANT-PROPOS DE LA 2 ^E ÉDITION.....	ix
CHAPITRE 1 CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE	
1.1 Introduction	3
1.2 Géométrie analytique de repères obliques.....	4
1.3 Formes polyédriques des cristaux	10
1.4 Pavages périodiques et structures cristallines.....	14
1.5 Qu'est-ce-qu'un cristal?	20
CHAPITRE 2 SYMÉTRIE	
2.1 Introduction	27
2.2 Opérations de symétrie	27
2.3 Eléments de symétrie.....	34
2.4 Symétries et métriques de réseaux	41
2.5 Classes et systèmes cristallins	47
2.6 Classification des réseaux.....	69
2.7 Symétries de structures périodiques	75
2.8 Structures cristallines.....	88
2.9 Indices de Miller-Bravais pour repère hexagonal	94
CHAPITRE 3 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX	
3.1 Introduction	99
3.2 Diffusion des rayons X par un électron	107
3.3 Diffusion des rayons X par la matière	113
3.4 Diffraction par une structure périodique	122
3.5 Méthodes expérimentales de diffraction	133
3.6 Physique des rayons X	142
3.7 Intensités des rayons diffractés	150
3.8 Détermination du groupe d'espace.....	156

CHAPITRE 4	RÉSOLUTION DE STRUCTURES CRISTALLINES	
4.1	Calibration et statistique des intensités	167
4.2	Fonction de Patterson	173
4.3	Méthodes directes	182
4.4	Autres méthodes de résolution de structures	191
4.5	Affinement des structures	198
CHAPITRE 5	ÉLÉMENTS DE STRUCTURES CRISTALLINES	
5.1	Les empilements compacts de sphères rigides	205
5.2	Remarques sur la représentation des structures cristallines	211
5.3	Exemples de structures basées sur les empilements compacts de sphères rigides	212
5.4	Espaces interstitiels dans les empilements compacts	214
5.5	Exemples de structures basées sur les empilements compacts et l'occupation des espaces interstitiels	217
5.6	Généralisation du principe de l'empilement compact	227
CHAPITRE 6	PROPRIÉTÉS TENSORIELLES DES CRISTAUX	
6.1	Anisotropie et symétrie	233
6.2	Tenseurs	234
6.3	Contraintes et déformations	248
6.4	Exemples de propriétés tensorielles	254
6.5	Optique cristalline	281
CHAPITRE 7	EXERCICES	
7.1	Exercices relatifs au chapitre 1	301
7.2	Exercices relatifs au chapitre 2	307
7.3	Exercices relatifs au chapitre 3	312
7.4	Exercices relatifs au chapitre 4	318
7.5	Exercices relatifs au chapitre 5	323
7.6	Exercices relatifs au chapitre 6	330
	INDEX	335
	BIBLIOGRAPHIE	341

CHAPITRE 1

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE



1.1 Introduction

La cristallographie est la branche des sciences exactes qui se consacre à l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique: détermination, classification et interprétation des structures géométriques des solides et en particulier celles des cristaux. Un **cristal** est un solide dont la structure microscopique est caractérisée par une *répétition périodique* en trois dimensions d'un motif composé d'atomes. Dans le cas du quartz (cristal de roche) par exemple, le motif est composé de 3 atomes de silicium et de 6 atomes d'oxygène et occupe un volume de 113 \AA^3 ($0,113 \text{ nm}^3$). Le cristal possède donc une structure ordonnée. L'étude de l'ordre et du désordre est la préoccupation centrale du cristallographe. La périodicité des structures atomiques conditionne les propriétés macroscopiques des cristaux: leurs propriétés physiques (clivage, dureté, vitesse de croissance, conductibilités électrique et thermique, indice de réfraction, élasticité, piézoélectricité, entre autres) dépendent en général de la direction. Une propriété non directionnelle est appelée **isotrope**, une propriété directionnelle **anisotrope**. Selon une ancienne définition, le cristal est un corps homogène et anisotrope. Les formes polyédriques des cristaux découlent d'une croissance libre et sans obstacles; elles traduisent la régularité des structures microscopiques et représentent un bel exemple de l'anisotropie cristalline.

La cristallographie joue un rôle interdisciplinaire entre physique, chimie, biologie moléculaire, sciences des matériaux et minéralogie-pétrographie. Les fondements géométriques de la physique du solide, la détermination de structures microscopiques avec résolution atomique de substances inorganiques, organiques et macromoléculaires (distances entre atomes, angles entre liaisons, stéréochimie), l'identification de substances et de mélanges de substances (roches et minéraux, contrôle de qualité, par exemple dans la production de ciment, analyse de produits de corrosion, etc.), l'analyse de texture dans les roches et les alliages, ainsi que les alignements et les contrôles d'orientation de cristaux sont tous des thèmes qui concernent la cristallographie. La méthode expérimentale principalement utilisée est la diffraction des rayons X et des neutrons possédant des longueurs d'onde d'environ 1 \AA (100 pm) par les cristaux.

La diffraction des électrons par les cristaux, la *cristallographie à rayons électroniques*, connaît actuellement un développement important surtout comme complément de la microscopie électronique de transmission, les longueurs d'onde préférées étant de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}$ à cause de l'interaction très forte entre électrons et matière.

Par la mesure exacte des formes cristallines polyédriques, la théorie de la symétrie des cristaux et de la périodicité de leurs structures microscopiques (symétrie de translation) s'est développée pendant les XVIII^e et XIX^e siècles.

Cette théorie a été vérifiée par les expériences fondamentales de diffraction des rayons X par M. von Laue, W. Friedrich et P. Knipping (1912). Par la suite, la théorie et la technique de détermination structurale par diffraction se sont développées. On peut associer l'analyse structurale à un microscope à résolution atomique d'environ 0,5 Å (50 pm). Dès 1960, la radiocristallographie a pris un essor particulier avec le développement d'ordinateurs de plus en plus puissants. Diverses banques de données rassemblent aujourd'hui (2005) environ 460000 structures cristallines organiques, métal-organiques, biologiques, inorganiques et métalliques, et on s'attend que ce nombre doublera environ tous les 7 ans. Les banques de données de diagrammes de poudre (chap. 3) comprennent environ 100000 entrées et augmentent également de manière exponentielle.

La cristallographie du XIX^e siècle peut être considérée comme la branche mathématique de la minéralogie. Elle repose sur deux lois empiriques, la *loi de la constance des dièdres* et la *loi des indices rationnels* (ou des *troncatures simples*). Ces lois seront présentées dans les pages suivantes après une discussion de quelques principes mathématiques fondamentaux en cristallographie: les systèmes de coordonnées non unitaires et les coordonnées réciproques.

1.2 Géométrie analytique de repères obliques

1.2.1 Systèmes de coordonnées

Les systèmes de coordonnées choisis en cristallographie sont en général définis par *trois vecteurs de base* **a**, **b**, **c** non orthogonaux et de longueurs *a*, *b*, *c* inégales. Ces **systèmes non unitaires** introduisent quelques complications dans les expressions de géométrie analytique.

CONVENTION. *On choisit un système droit; a, b et c sont ordonnés comme le pouce, l'index et le majeur de la main droite; α est l'angle entre b et c, β est l'angle entre c et a, γ est l'angle entre a et b.*

Un point *P* quelconque est caractérisé par les coordonnées *u*, *v*, *w*, c'est-à-dire par le vecteur $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ (fig. 1.1).

L'équation d'un plan est $hu + kv + lw = 1$, comme dans un système unitaire (fig. 1.2). Pour les coordonnées $v = w = 0$, on obtient $u = 1/h$; *h* est donc la valeur *réciproque* du segment *O-A* en unités de *a*, *A* étant l'intersection du plan avec l'axe **a**. Si *a* est donné en mètres, la longueur du segment *O-A* est de *a/h* mètres.

1.2.2 système de coordonnées réciproque

L'expression $hu + kv + lw = 1$ a la forme du produit scalaire des vecteurs (*h*, *k*, *l*) et (*u*, *v*, *w*). En effet, un plan est caractérisé de manière efficace par sa

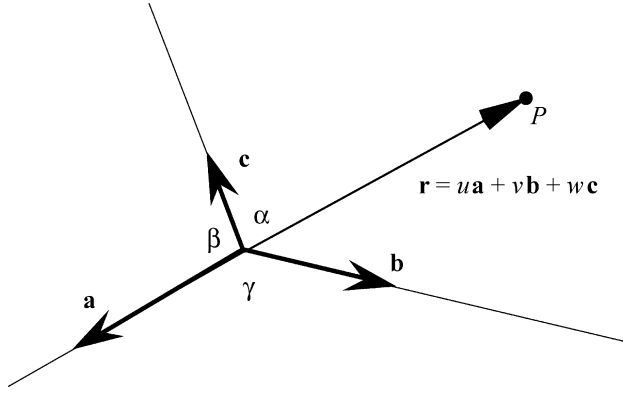


Fig. 1.1 Repère non unitaire, coordonnées d'un point.

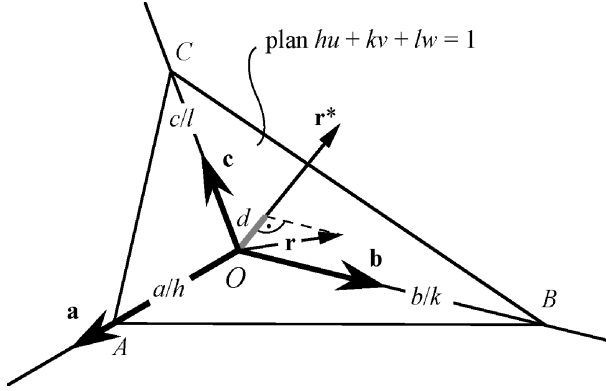


Fig. 1.2 Repère non unitaire, équation d'un plan.

normale. Soit d la distance entre le plan et l'origine O du repère et \mathbf{r}^* la normale au plan. Les projections sur \mathbf{r}^* de tous les vecteurs $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ aboutissant au plan sont égales à d (fig. 1.2). En définissant la longueur $\|\mathbf{r}^*\| = 1/d$, l'équation du plan devient en toute généralité et indépendamment du repère $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = 1$. Dans un repère unitaire, les h, k, l sont manifestement identiques aux coordonnées de \mathbf{r}^* . Par contre, le choix d'un système non-unitaire entraîne une situation plus compliquée. Soient x, y, z les coordonnées de \mathbf{r}^* dans le système $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Le développement du produit scalaire terme par terme donne la relation suivante entre les x, y, z et les h, k, l :

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* &= (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \cdot (x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) = u(x\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} + y\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + z\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) + \\ &+ v(x\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} + y\mathbf{b} \cdot \mathbf{b} + z\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) + w(x\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} + y\mathbf{c} \cdot \mathbf{b} + z\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}) = hu + kv + lw = 1. \end{aligned}$$

Le choix d'un nouveau repère $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ servant à représenter \mathbf{r}^* permet d'éviter cette équation compliquée. On définit ces vecteurs de base de sorte que les composantes de \mathbf{r}^* sont égales à h, k, l , $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. L'équation du plan devient alors

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = hu + kv + lw = 1.$$

Le développement de ce produit scalaire terme par terme donne la relation entre les bases $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ et $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1; \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0.$$

En accord avec ce résultat, la définition du repère $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ est

$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}), \mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}), \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (1.1)$$

où $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \dots$ est le volume du parallélépipède dont les arêtes sont $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

Par définition, les longueurs r^*, a^*, b^*, c^* sont réciproques aux longueurs r, a, b, c . Si les normes a, b, c sont données en mètres, alors les normes a^*, b^*, c^* ont la dimension du (mètre)⁻¹. Pour cette raison, $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ est appelé *système de coordonnées réciproque* au système $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Les vecteurs réciproques $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ et \mathbf{c}^* ne sont en général pas parallèles à \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} , et leurs normes ne sont pas égales à $1/a, 1/b$ et $1/c$.

En désignant les vecteurs de base par $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 , et les vecteurs réciproques correspondants par $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$ et \mathbf{a}_3^* , la définition (1.1) peut être résumée par la définition succincte suivante:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (= 1 \text{ pour } i = j, \text{ et } 0 \text{ pour } i \neq j). \quad (1.2)$$

La symétrie de (1.2) montre que le repère réciproque de $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ est le repère $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$; $\mathbf{a}_1 = (\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*) / (\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*)$, etc. Les propriétés du vecteur $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ sont représentées dans la fig. 1.3.

Le calcul des grandeurs réciproques s'effectue à l'aide de formules que l'on dérive des produits scalaires et vectoriels multiples:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* &= (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})^2, \\ &= [(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - c^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})] / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^* = [(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \times (\mathbf{c} \times \mathbf{a})] / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})^2 = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})^2, \quad (1.4)$$

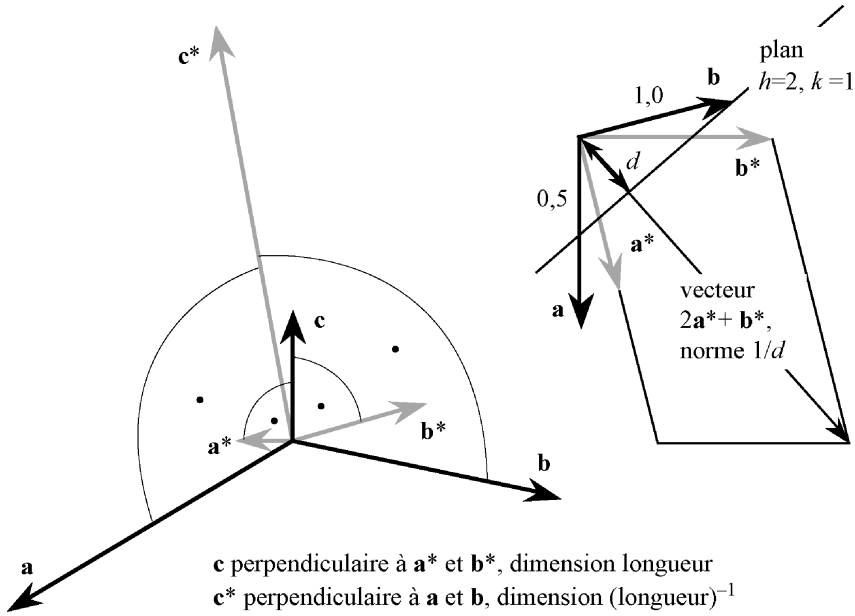


Fig. 1.3 Axes directs et réciproques. Le vecteur $2a^* + b^*$ est normal au plan $h/k = 2$ qui coupe les axes a et b aux points $0, 5a$ et $1, 0b$.

$$c(a \ b \ c) = \|(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \times (\mathbf{c} \times \mathbf{a})\| = abc^2 \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma^*. \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} (a \ b \ c)^2 &= a^2 \|\mathbf{b} \times \mathbf{c}\|^2 - \|\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})\|^2 \\ &= a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma), \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} (a \ b \ c) &= abc \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma^* = abc \sin \alpha \sin \beta^* \sin \gamma \\ &= abc \sin \alpha^* \sin \beta \sin \gamma, \end{aligned} \quad \text{par (1.5),} \quad (1.7)$$

$$(a^* \ b^* \ c^*) = (a \ b \ c)^{-1}, \quad \text{par (1.4),} \quad (1.8)$$

$$a^* : b^* : c^* = bc \sin \alpha : ca \sin \beta : ab \sin \gamma, \quad (1.9)$$

$$\cos \gamma^* = (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / (\sin \alpha \sin \beta), \quad \text{par (1.3),} \quad (1.10)$$

$$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / (\sin \beta \sin \gamma), \quad \text{par (1.3),} \quad (1.11)$$

$$\cos \beta^* = (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / (\sin \alpha \sin \gamma), \quad \text{par (1.3),} \quad (1.12)$$

$$a^* = (a \sin \beta \sin \gamma^*)^{-1} = (a \sin \beta^* \sin \gamma)^{-1}, \quad \text{par (1.7),} \quad (1.13)$$

$$b^* = (b \sin \gamma \sin \alpha^*)^{-1} = (b \sin \gamma^* \sin \alpha)^{-1}, \quad \text{par (1.7),} \quad (1.14)$$

$$c^* = (c \sin \alpha \sin \beta^*)^{-1} = (c \sin \alpha^* \sin \beta)^{-1}, \quad \text{par (1.7),} \quad (1.15)$$

1.2.3 Tenseur métrique

La norme du vecteur $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ s'obtient par un développement terme par terme de $\|\mathbf{r}\|^2 = (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uv\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} + 2uw\mathbf{a}\cdot\mathbf{c} + 2vw\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}$. En notation matricielle, cette équation devient:

$$\|\mathbf{r}\|^2 = (u \ v \ w) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^2 & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}^2 & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{a}\cdot\mathbf{c} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} & \mathbf{c}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}. \quad (1.16)$$

\mathbf{u}^T symbolise le vecteur ligne $(u \ v \ w)$, transposé du vecteur colonne \mathbf{u} . On appelle \mathbf{M} le *tenseur métrique*. Son déterminant est:

$$|\mathbf{M}| = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})^2. \quad (1.17)$$

De manière analogue, on obtient pour la norme au carré d'un vecteur réciproque $\|\mathbf{r}^*\|^2 = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*\cdot\mathbf{b}^* + 2hla^*\cdot\mathbf{c}^* + 2kl\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*$. En notation matricielle, cette équation devient:

$$\|\mathbf{r}^*\|^2 = (h \ k \ l) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^{*2} & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{b}^{*2} & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^* & \mathbf{c}^{*2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \mathbf{h}^T \mathbf{M}^* \mathbf{h}. \quad (1.18)$$

\mathbf{h}^T symbolise le vecteur ligne $(h \ k \ l)$, transposé du vecteur colonne \mathbf{h} . On peut montrer que le *tenseur métrique réciproque* \mathbf{M}^* est l'inverse de \mathbf{M} :

$$\mathbf{M}^* = \mathbf{M}^{-1}. \quad (1.19)$$

Le tenseur métrique d'un système unitaire est représenté par la matrice unitaire $M_{ij} = M^*_{ij} = \delta_{ij}$.

Le *produit scalaire* de deux vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 est $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = \mathbf{u}_1^T \mathbf{M} \mathbf{u}_2$, celui de deux vecteurs réciproques \mathbf{r}_1^* et \mathbf{r}_2^* est $\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^* = \mathbf{h}_1^T \mathbf{M}^* \mathbf{h}_2$. Le produit scalaire de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2^* est $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2^* = \mathbf{u}_1^T \mathbf{h}_2$.

Le *produit vectoriel* de deux vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 divisé par $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})$ vaut:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2\} / (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) &= (v_1w_2 - v_2w_1)\mathbf{a}^* + (w_1u_2 - w_2u_1)\mathbf{b}^* + (u_1v_2 - u_2v_1)\mathbf{c}^* \\ &= \mathbf{r}_{hkl}^*. \end{aligned}$$

Le produit vectoriel de deux vecteurs \mathbf{r}_1^* et \mathbf{r}_2^* divisé par $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*)$ est:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{r}_1^* \times \mathbf{r}_2^*\} / (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) &= (k_1l_2 - k_2l_1)\mathbf{a} + (l_1h_2 - l_2h_1)\mathbf{b} + (h_1k_2 - h_2k_1)\mathbf{c} \\ &= \mathbf{r}_{uvw}. \end{aligned}$$

On écrit ces relations au moyen des déterminants suivants:

$$\frac{\begin{array}{c|ccc|c} u_1 & v_1 & w_1 & u_1 & v_1 & w_1 \\ & \times & \times & \times & & \\ u_2 & v_2 & w_2 & u_2 & v_2 & w_2 \end{array}}{\begin{array}{ccc} h & k & l \end{array}} = \frac{\begin{array}{c|ccc|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ & \times & \times & \times & & \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}}{\begin{array}{ccc} u & v & w \end{array}} \quad (1.20)$$

1.2.4 Transformations covariantes et contravariantes

Lors d'un changement de repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ en $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$, les vecteurs réciproques ainsi que les coordonnées de l'espace direct et de l'espace réciproque ne se transforment pas de la même manière. Supposons que les transformations respectives soient données par les matrices de dimensions (3×3) $\mathbf{C}_a, \mathbf{C}_{a^*}, \mathbf{C}_u$ et \mathbf{C}_h :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix} = \mathbf{C}_a \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}^{*'} \\ \mathbf{b}^{*'} \\ \mathbf{c}^{*'} \end{pmatrix} = \mathbf{C}_{a^*} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = \mathbf{C}_u \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = \mathbf{C}_h \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}.$$

Les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{r}^* , ainsi que le produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*$ sont invariants par rapport à la transformation:

$$\mathbf{r} = (u \ v \ w) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = (u' \ v' \ w') \begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix} = (u \ v \ w) \mathbf{C}_u^T \mathbf{C}_a \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{r}^* = (h \ k \ l) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = (h' \ k' \ l') \begin{pmatrix} \mathbf{a}^{*'} \\ \mathbf{b}^{*'} \\ \mathbf{c}^{*'} \end{pmatrix} = (h \ k \ l) \mathbf{C}_h^T \mathbf{C}_{a^*} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = (u \ v \ w) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (u' \ v' \ w') \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = (u \ v \ w) \mathbf{C}_u^T \mathbf{C}_h \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

Il s'ensuit que:

$$\mathbf{C}_a = \mathbf{C}_h = (\mathbf{C}_{a^*}^T)^{-1}, \quad \mathbf{C}_{a^*} = \mathbf{C}_u = (\mathbf{C}_a^T)^{-1}. \quad (1.21)$$

Les vecteurs de base directs et les coordonnées réciproques h, k, l se transforment de manière covariante. Les vecteurs de base réciproques et les coordonnées directes u, v, w se transforment de manière contravariante.

1.3 Formes polyédriques des cristaux

1.3.1 Constance des dièdres

Cette loi a été proposée par le Danois Nils Steensen (Nicolaus Steno, 1669) pour les cristaux de quartz. Généralisée par l'Italien Domenico Guglielmini (1688) et par le Suisse Moritz Anton Cappeller (1723), elle a été formulée définitivement par le Français Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle (1783):

- l'angle entre deux faces ne change pas lors de la croissance du cristal; il ne dépend donc pas de la distance des faces à un point donné;
- les angles entre faces correspondantes de deux individus de la même espèce cristalline sont égaux (à température et pression égales);
- sous conditions physiques définies, les angles entre les faces sont donc caractéristiques pour une espèce cristalline.

(Il convient de noter que la constance des angles pour différents individus de la même espèce n'implique pas que des cristaux de différentes espèces soient nécessairement caractérisés par des angles différents.)

De là découle le **principe de Bernhardt** (1809): Le nombre et les dimensions des faces d'un cristal ne sont pas caractéristiques; chaque cristal possède sa propre individualité (*habitus*). Seules les *directions* et *orientations* sont importantes, c'est-à-dire les directions des *arêtes* et des *normales des faces* (fig. 1.4). (L'orientation d'un plan est caractérisée par la direction de sa normale.)

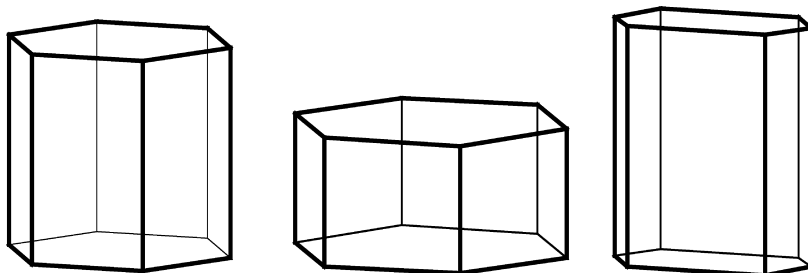


Fig. 1.4 Principe de Bernhardt: trois polyèdres avec les mêmes angles de 60° et de 90° entre les normales des faces.

On mesure l'angle entre les normales des faces d'un cristal avec un goniomètre optique (théodolite) en observant la réflexion d'un rayon lumineux par les faces. La précision est d'environ 5 minutes d'arc.

1.3.2 Loi des indices rationnels

Cette loi exprime le fait que les faces d'un cristal ne forment pas un polyèdre arbitraire. Formulée par l'abbé René Just Haüy (1743–1822), ainsi que par Ch. S. Weiss, F. Neumann et W. H. Miller (première moitié du XIX^e siècle), elle est équivalente aux lois de la stœchiométrie en chimie. Nous choisissons un système de coordonnées adapté au cristal pour décrire sa forme de manière analytique. En général, il s'agit d'un système non unitaire. Trois arêtes non coplanaires sont choisies pour définir les directions des axes **a**, **b** et **c**. On peut définir les rapports des longueurs $a : b : c$ par une quatrième arête dont la direction est par définition $\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$. Notons que les valeurs individuelles de a , b et c sont sans intérêt puisque le cristal n'est caractérisé que par les *directions* des arêtes et les *orientations* des faces. L'équation d'une face est donc $hu + kv + lw = \text{constante}$, où la constante est quelconque. Nous pouvons faire passer la face par l'origine: son équation est alors $hu + kv + lw = 0$; les rapports $h : k : l$ définissent son orientation. Par analogie, la direction d'une arête est définie par les rapports $u : v : w$.

En pratique, on ne mesure que les orientations des faces et non pas celles des arêtes. Nous établirons donc notre système de coordonnées à l'aide de ces informations (fig. 1.5): on choisit trois faces formant un trièdre dont les intersections définissent les directions **a**, **b** et **c**; le choix d'une quatrième face qui coupe ces trois directions établit les rapports $a : b : c$. On choisit donc quatre faces; toutes les autres faces se réfèrent ensuite au système de coordonnées ainsi défini.

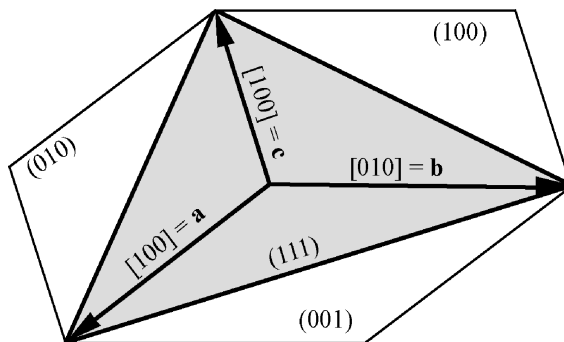


Fig. 1.5 Les quatre faces définissent un système de coordonnées. $[100]$, $[010]$ et $[001]$ symbolisent respectivement les axes **a**, **b** et **c**, c'est-à-dire $\mathbf{a} = 1\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 0\mathbf{c}$, etc. (100) , (010) et (001) symbolisent respectivement les faces parallèles à (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{a}, \mathbf{c}) et (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . (111) est la face dont l'équation est $u + v + w = \text{constante}$, c'est-à-dire $h : k : l = 1 : 1 : 1$.

Relativement à ce système de coordonnées, toutes les autres faces et arêtes satisfont à la *loi des indices rationnels*:

Les rapports $h : k : l$ de toutes les faces, et $u : v : w$ de toutes les arêtes sont rationnels.

Notons qu'un rapport irrationnel entre deux nombres ne peut pas être observé, puisque une mesure de précision finie peut toujours être représentée par un nombre rationnel. L'observation d'un rapport rationnel n'a donc de sens que s'il s'agit d'un rapport entre des nombres *entiers, premiers entre eux et petits*:

Les coordonnées h, k et l de toutes les faces, ainsi que les coordonnées u, v et w de toutes les arêtes d'un cristal sont des petits nombres entiers et premiers entre eux.

Ces nombres sortent rarement de l'intervalle de ± 10 . On appelle les h, k, l et les u, v, w les **indices de Miller** des faces et des arêtes. Pour les *faces*, les indices sont écrits entre *parentèses*: $(h \ k \ l)$, sans virgules; les nombres négatifs sont écrits $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$, par exemple $(1 \ 3 \ \bar{4})$, $(1 \ \bar{1} \ 1)$. Les indices $(h \ k \ l)$ et $(\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$ caractérisent des faces parallèles du polyèdre (ou bien les deux côtés d'une même face). Notons que toutes les faces $(h \ k \ 0)$ sont parallèles à **c**, toutes les faces $(h \ 0 \ l)$ sont parallèles à **b**, et toutes les faces $(0 \ k \ l)$ sont parallèles à **a**. Les coefficients $(h \ k \ l)$ définissent des vecteurs réciproques $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. Pour les *arêtes*, les indices sont écrits entre *crochets*: $[u \ v \ w]$, par exemple $[1 \ 3 \ \bar{4}]$, $[1 \ \bar{1} \ 1]$. Les coefficients $[u \ v \ w]$ caractérisent des vecteurs de l'espace direct $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$.

Si l'on connaît les indices de deux faces $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ et $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ on peut calculer les indices de l'arête d'intersection $[u \ v \ w]$ en utilisant (1.20). De manière analogue, on obtient les indices d'une face $(h \ k \ l)$ qui est parallèle à deux arêtes $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ et $[u_2 \ v_2 \ w_2]$. Les intersections de (111) avec (100) , (010) et (001) sont donc respectivement $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$.

1.3.3 Plans de zones

Nous avons tout d'abord décrit le cristal par ses faces et par ses arêtes; nous avons ensuite remplacé les faces par leurs normales. Par analogie, on peut remplacer une arête par un plan qui contient les normales des faces parallèles à l'arête. On dit que les faces qui sont parallèles à une même direction appartiennent à la même *zone*. Si les faces sont intersectées, ce qui dépend de l'habitus du cristal particulier, cette direction est parallèle à une arête. Le mot *zone*, ou plus précisément *axe de zone*, désigne donc une arête physiquement existante ou une arête qui pourrait exister. Les normales des faces forment le *plan de zone*.

En cristallographie géométrique, la description habituelle d'un cristal se fait par l'intermédiaire des normales des faces et des plans de zone. Cette description se fait donc dans l'espace réciproque. Les longueurs des segments coupés sur les axes \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* par le plan de zone $[u \ v \ w]$ sont égales à a^*/u , b^*/v , c^*/w . C'est une description équivalente à celle que l'on obtient par les faces et les arêtes dans l'espace direct.

1.3.4 Projection stéréographique

Il est utile de disposer d'un outil permettant de représenter les faces d'un cristal en deux dimensions. Dans ce but, on se sert souvent de la projection stéréographique (fig. 1.6) et du *réseau de Wulff* (fig. 1.7).

On imagine que le cristal est placé au centre d'une sphère. L'ensemble des intersections s des normales des faces \mathbf{r}^* avec la sphère constitue la projection sphérique. On projette ensuite la sphère sur son plan équatorial par le pôle P de la sphère. Le point p est l'image de la face \mathbf{r}^* . Pour la partie inférieure de la sphère, par exemple \mathbf{r}'^* et s' , on utilise le pôle opposé P' pour obtenir la projection p' .

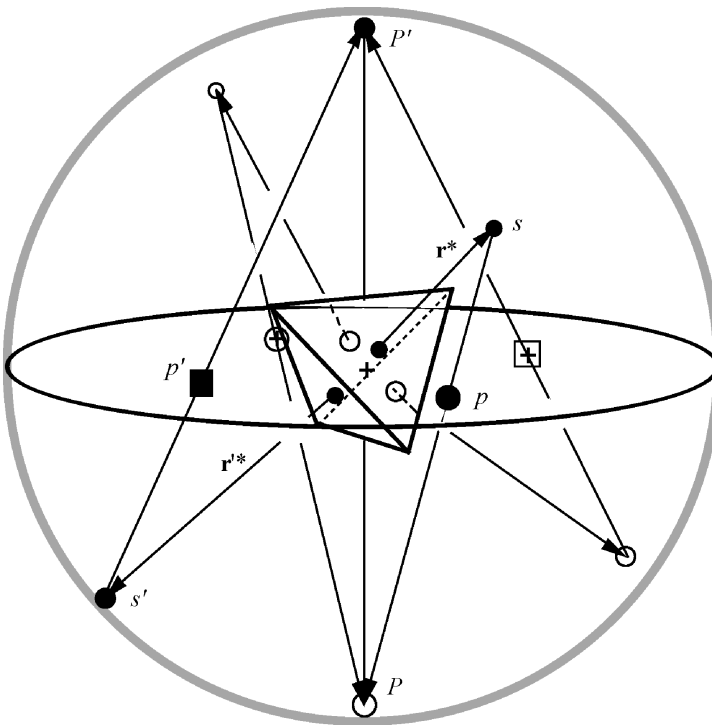


Fig. 1.6 Projection stéréographique.

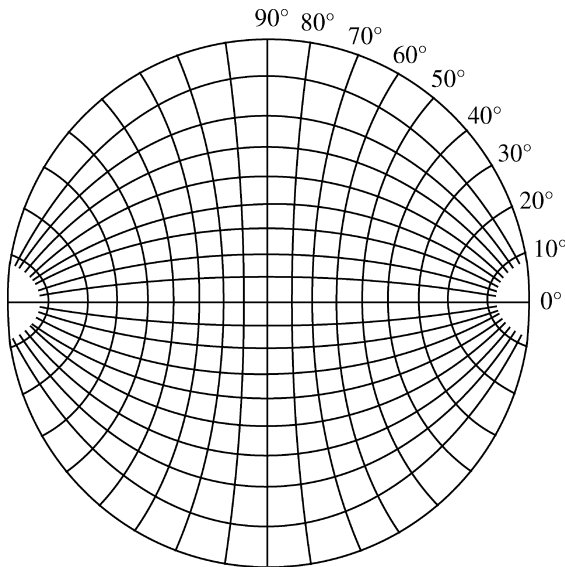


Fig. 1.7 Réseau de Wulff avec pôles situés dans le plan stéréographique.

La projection stéréographique conserve les angles; la projection stéréographique d'un cercle est aussi un cercle. Un plan de zone défini par plusieurs normales de faces \mathbf{r}^* se projette sur un grand cercle (méridien) qui contient les projections p des normales de ces faces.

Un réseau de méridiens (grands cercles) et de parallèles (petits cercles) permet de repérer les coordonnées des points s sur la sphère, par analogie à la géographie terrestre. En projetant ce réseau de manière stéréographique, on obtient le réseau de Wulff. Celui-ci permet une détermination aisée des proportions $a : b : c$ ainsi que des indices des faces et zones à partir des angles entre les faces d'un cristal mesurés à l'aide d'un goniomètre.

1.4 Pavages périodiques et structures cristallines

1.4.1 Réseau de translation

Le clivage de beaucoup de cristaux, et en particulier de la calcite CaCO_3 , et la loi des indices rationnels ont donné naissance à l'idée de la périodicité des structures cristallines et à la théorie du réseau des translations:

Une structure cristalline consiste en un motif répété périodiquement dans les trois directions de l'espace.

Cette théorie implique l'existence d'une unité structurale microscopique (la *molécule intégrante* de René Just Haüy). Elle a joué un rôle fondamental dans la découverte de l'existence des atomes, égal à celui des lois de la stœchiométrie chimique. Elle a été vérifiée brillamment par l'expérience de la diffraction des rayons X [M. von Laue, 1912; chap. 3].

On suppose que la structure périodique bidimensionnelle de la figure 1.8(a) s'étend jusqu'à l'infini. Choisissons un point quelconque \bullet et tous les points équivalents à celui-ci. On appelle l'ensemble des points \bullet de la figure 1.8(a) le **réseau de translation**, ou simplement le *réseau*. La *translation* du dessin d'un point \bullet à un autre point \bullet est une opération dont le résultat représente une invariance, c'est-à-dire une *opération de symétrie*. On appelle les points \bullet *nœuds* du

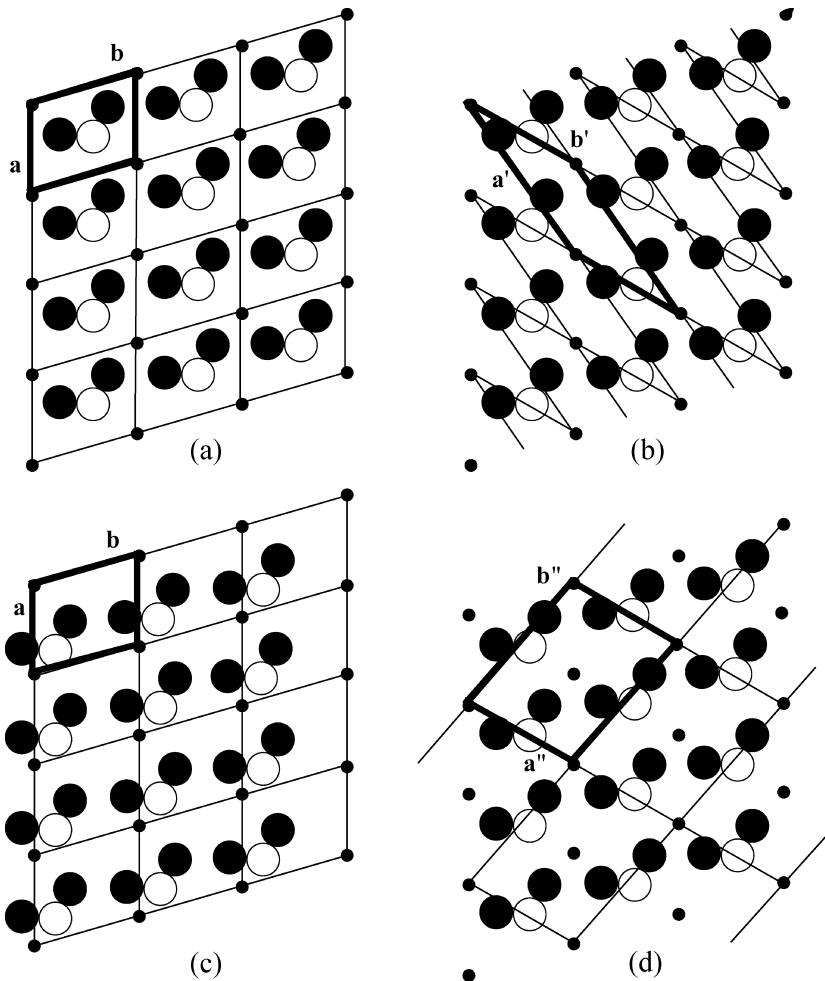


Fig. 1.8 Structure, motif, réseau de translation et base du réseau.

réseau. Les papiers peints représentent d'autres exemples de structures périodiques bidimensionnelles.

On appelle **motif** l'objet qui est répété périodiquement. Dans la figure 1.8(a), on peut considérer comme motif le contenu d'un des parallélogrammes. Il faut distinguer très soigneusement entre les termes réseau, motif et structure:

la structure périodique consiste en un motif répété par les translations du réseau.

En choisissant dans la figure 1.8(a) deux translations **a** et **b** non colinéaires, on décrit le réseau par l'ensemble des vecteurs de translation $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$, u et v étant des nombres entiers. On appelle le système de coordonnées la **base du réseau**. Le parallélogramme (**a**,**b**) est la **maille** (maille élémentaire). Par analogie, la base **a**, **b**, **c** d'un réseau tridimensionnel est définie par trois translations non coplanaires. La maille est alors un parallélépipède. Les coordonnées x, y, z d'un point à l'intérieur de la maille se réfèrent à ce système de coordonnées non unitaire. L'ensemble de tous les points équivalents par translation au point x_j, y_j, z_j est donné par les vecteurs:

$$\mathbf{R}_{j,uvw} = (x_j + u)\mathbf{a} + (y_j + v)\mathbf{b} + (z_j + w)\mathbf{c} \quad (1.22)$$

avec $0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$; u, v, w entiers

Les nœuds du réseau de translation ne représentent pas des atomes ou autres objets physiques. Le réseau ne décrit que la périodicité de la structure, c'est-à-dire une propriété de symétrie.

Les figures 1.8(b), 1.8(c) et 1.8(d) représentent toutes la même structure et le même réseau de translation que la figure 1.8(a). Dans la figure 1.8(c), on a choisi une autre origine du système des coordonnées. Dans la figure 1.8(b), on a choisi une autre base $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$. La superficie de la maille dans 1.8(b) est la même que dans 1.8(a): $\mathbf{a}' \times \mathbf{b}' = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$. Si le déterminant de la matrice de transformation entre les systèmes (**a'**,**b'**) et (**a**,**b**) est égal à ± 1 , la superficie de la maille reste inchangée. Par analogie, si le déterminant de la matrice de transformation entre les systèmes (**a'**,**b'**,**c'**) et (**a**,**b**,**c**) d'une structure tridimensionnelle est égal à ± 1 , le volume de la maille reste inchangé. Si le déterminant est négatif, on passe d'un système de coordonnées droit à un système de coordonnées gauche, ou vice versa. Ce déterminant est égal à 2 dans la figure 1.8(d), où $\mathbf{a}'' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, et $\mathbf{b}'' = -\mathbf{a} + \mathbf{b}$. La maille correspondante possède une superficie deux fois plus grande. Les coordonnées des nœuds par rapport à (**a''**,**b''**) sont $(u; v)$ et $(u + 1/2; v + 1/2)$ avec u et v entiers, c'est-à-dire que $(\mathbf{a}'' + \mathbf{b}'')/2$ est une translation.

Une *maille* est *simple* si la base est choisie de sorte que les nœuds du réseau ont des coordonnées entières. L'ensemble des points équivalents est alors donné

Tableau 1.9 Translations et symboles de mailles multiples. Alternativement, on écrit $(0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})+$ pour un réseau centré **A**, ou $(0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)+$ pour une maille centrée **F**, etc.

Translations	Point j	Maille	Code
	x_j, y_j, z_j	maille simple (ou <i>primitive</i>)	P
$(0,0,0)+ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$	x_j, y_j, z_j	maille centrée sur la face (b,c)	A
$(0,0,0)+ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})+$	x_j, y_j, z_j	maille centrée sur la face (a,c)	B
$(0,0,0)+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	x_j, y_j, z_j	maille centrée sur la face (a,b)	C
$(0,0,0)+ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	x_j, y_j, z_j	maille centrée sur toutes les faces	F
$(0,0,0)+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$	x_j, y_j, z_j	maille centrée volume	I
$(0,0,0)+ (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})+$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})+$	x_j, y_j, z_j	maille rhomboédrique	R

par (1.22). Une *maille* est *centrée* ou *multiple* s'il existe des translations avec des coordonnées non entières. On dit alors que «la maille contient plusieurs nœuds». Il suffit dans ce cas d'indiquer les coordonnées fractionnaires des translations: on symbolise par exemple l'ensemble des translations $u + 1/2, v + 1/2, w + 1/2$ avec u, v et w entiers par le code $(1/2, 1/2, 1/2)$. Le tableau 1.9 montre pour divers choix de mailles multiples les symboles qui représentent l'ensemble de tous les points équivalents par translation au point x_j, y_j, z_j .

Il est toujours possible de choisir une maille simple. Les raisons conduisant dans certains cas à un choix de maille multiple ne pourront être discutées en détail qu'ultérieurement (§ 2.6.1, *réseaux de Bravais*). Il suffit de mentionner ici qu'en présence de symétries de rotation et de réflexion, on choisit les vecteurs **a**, **b** et **c** selon les directions de symétrie. La maille résultante possède alors une métrique particulière, mais elle n'est pas nécessairement simple.

On peut découper une structure de diverses façons en volumes élémentaires qui contiennent le motif et qui permettent d'obtenir la structure complète par répétition périodique (fig. 1.10). Il faut seulement que ces volumes pavent complètement l'espace. *Cependant, la maille d'un réseau est par définition toujours un parallélépipède.*

1.4.2 Arêtes, faces et réseau

Une droite qui passe par deux nœuds d'un réseau (et donc par un nombre infini de nœuds) est une **droite nodale**. Un vecteur de translation simple $\mathbf{T} = U\mathbf{a} + V\mathbf{b} +$

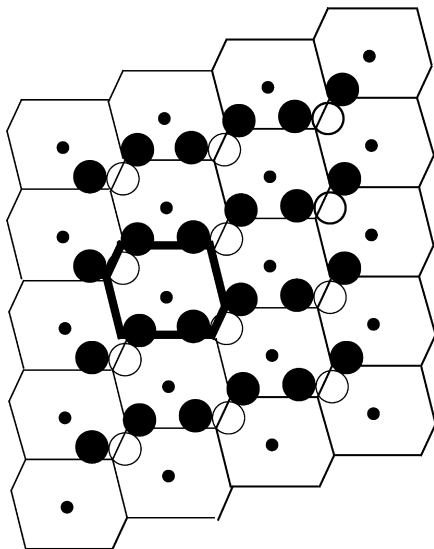


Fig. 1.10 Mailles de Wigner-Seitz, un pavage périodique.

Wc (U, V, W entiers et premiers entre eux) définit la *direction* d'un paquet de droites nodales parallèles et équivalentes par translation. On comprend facilement que la norme de la translation $\|\mathbf{T}\|$ est d'autant plus courte, que les droites sont espacées.

Un plan qui passe par trois nœuds, et donc par un nombre infini de nœuds, est un **plan réticulaire**. Les plans équivalents par translation forment une série de plans réticulaires espacés régulièrement. L'aire de la maille simple bidimensionnelle est d'autant plus petite que la distance entre les plans est grande, puisque toutes les mailles simples du réseau ont le même volume. La figure 1.11 montre une série de plans parallèles et numérotés consécutivement, le plan 0 passant par l'origine. L'équation du premier plan est $Hu + Kv + Lw = 1$, où u, v, w sont les coordonnées des nœuds compris dans le plan, et H, K, L les inverses des longueurs coupées par ce plan sur $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (en unités de a, b, c). Puisque les longueurs coupées par le $n^{\text{ième}}$ plan sont n fois plus grandes que celles coupées par le premier plan, l'équation du $n^{\text{ième}}$ plan est $Hu + Kv + Lw = n$ (n entier). Chaque nœud du réseau ($-\infty < u, v, w < +\infty$) se trouve sur un des plans de la série; il s'en suit que H, K et L sont des nombres entiers. Soit m un diviseur commun de H, K et L , $(H, K, L) = m(H', K', L')$ avec H', K', L' et m entier. L'équation du premier plan devient $H'u + K'v + L'w = 1/m = \text{entier}$, d'où $m = 1$. H, K et L sont donc des nombres entiers et premiers entre eux.

L'analogie des équations représentant les arêtes et faces d'un cristal d'une part, et les droites nodales et plans réticulaires d'un réseau d'autre part est

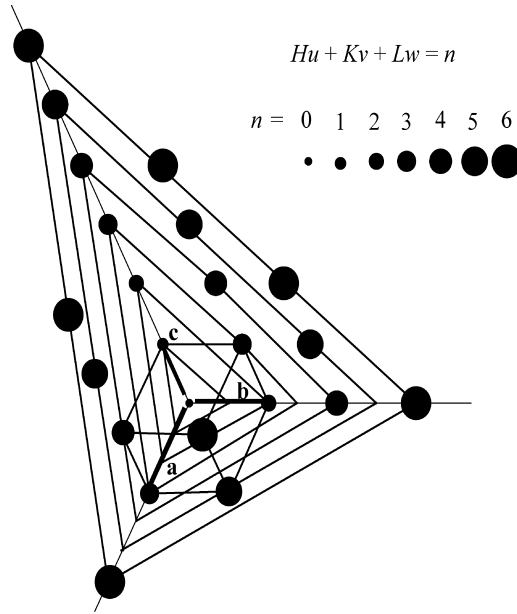


Fig. 1.11 Série de plans réticulaires $(HKL) = (3\ 2\ 1)$.

à l'origine de la théorie de la périodicité des structures cristallines. Cette interprétation des lois des indices rationnels a été formulée par l'Abbé Auguste Bravais (1811-1863) comme suit:

Les faces d'un cristal sont parallèles aux plans réticulaires avec densités nodales élevées; les arêtes sont parallèles aux droites nodales générées par les translations de petites longueurs.

1.4.3 Réseau réciproque

Le système de coordonnées réciproque a été défini ci-dessus (1.2). Si \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* sont les vecteurs de base réciproques des vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , le vecteur $\mathbf{r}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ (H, K, L entiers et premiers entre eux) représente la normale au plan $Hu + Kv + Lw = 1$. Sa norme est $\|\mathbf{r}^*\| = 1/(d_{HKL})$, où d_{HKL} est la distance du plan à l'origine, et donc la distance entre plans consécutifs de la série. Le *réseau réciproque* est l'ensemble des vecteurs

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (-\infty < h, k, l < +\infty; h, k, l \text{ entiers}) \quad (1.23)$$

Les relations entre réseau cristallin et réseau réciproque sont récapitulées dans le tableau 1.12 et la figure 1.13.

Tableau 1.12 Relations entre réseau cristallin et réseau réciproque.

a b c	a* b* c*
série de plans réticulaires (<i>hkl</i>) avec espacement d_{HKL} , (<i>hkl</i>) premiers entre eux	droite nodale $\mathbf{t}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ \Rightarrow avec $(hkl) = m(HKL)$; norme $\ \mathbf{t}^*\ = m / d_{HKL}$
droite nodale $\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ avec $(uvw) = m (UVW)$; norme $\ \mathbf{t}\ = m / d^*_{UVW}$	série de plans réticulaires (<i>UVW</i>) \Rightarrow avec espacement d^*_{UVW} , (<i>UVW</i>) premiers entre eux

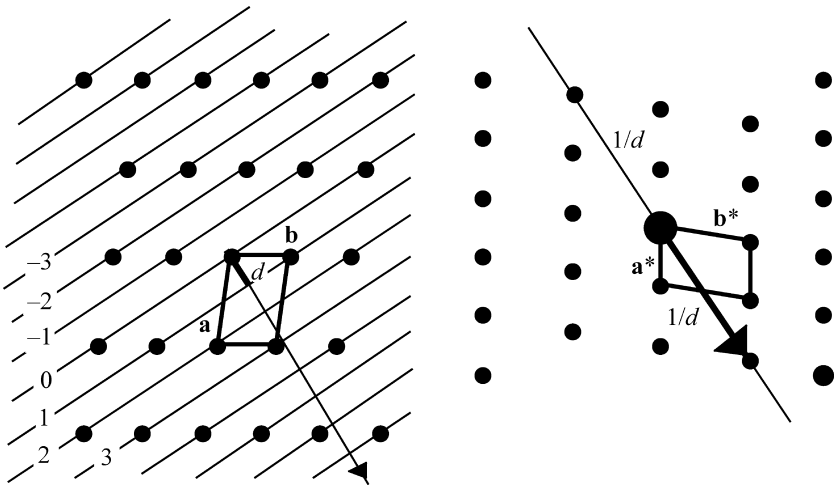


Fig. 1.13 Réseau cristallin et réseau réciproque.

1.5 Qu'est-ce-qu'un cristal?

Dans les pages précédentes, nous avons défini la notion de cristal par la périodicité tridimensionnelle de la répartition atomique: le cristal est caractérisé par un *ordre complet à longue distance*. Cette définition classique du cristal est d'une importance fondamentale. Elle est de ce fait le thème central du présent ouvrage. Cependant, elle ne comprend pas toute structure rigoureusement ordonnée et elle ne représente qu'une idéalisation des cristaux réels dont l'ordre n'est jamais parfait.

1.5.1 Structures quasi périodiques et apériodiques

Ce sont des structures cristallines qui présentent un ordre parfait à longue distance, mais qui ne sont qu'approximativement périodiques: les *cristaux incommensurables* d'une part et les *quasi-cristaux* d'autre part.

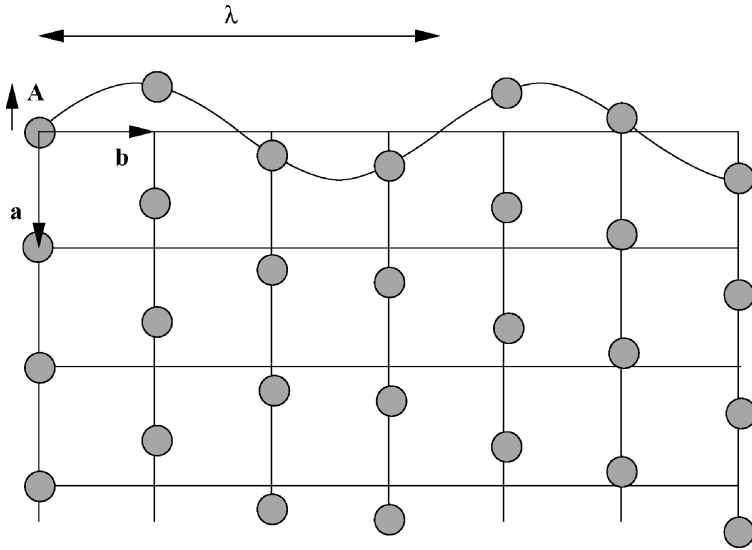


Fig. 1.14 Exemple de structure incommensurable. Les atomes sont déplacés des positions du réseau (**a**, **b**) par une onde de modulation transversale de longueur d'onde λ et d'amplitude **A**.

La figure 1.14 montre un exemple simple d'une structure incommensurable (ou modulée). La grille carrée représente un réseau cristallin parfait. Les atomes n'occupent cependant pas les sommets des carrés: ils sont déplacés relativement aux positions idéales selon une onde plane de modulation sinusoïdale dont la longueur d'onde λ est *incommensurable* avec la longueur de la translation b ; λ/b est un nombre irrationnel. La structure résultante n'est pas strictement périodique dans la direction de **b**. Les positions atomiques d'une structure incommensurable composée de plusieurs types d'atomes sont:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{j,uvw} &= \mathbf{r}_j + \mathbf{n}_{uvw} + \mathbf{A}_j \sin[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}_{uvw}) + \phi_j], \\ \mathbf{r}_j + \mathbf{n}_{uvw} &= (x_j + u)\mathbf{a} + (y_j + v)\mathbf{b} + (z_j + w)\mathbf{c}, \\ \|\mathbf{q}\| &= 2\pi/\lambda. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Les translations $\mathbf{n}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ sont celles de la structure périodique dont les positions atomiques sont $\mathbf{r}_j + \mathbf{n}_{uvw}$ d'après (1.22); \mathbf{q} est le vecteur d'onde de la modulation et λ la longueur d'onde; \mathbf{A}_j est l'amplitude de la modulation de l'atome j dont la polarisation peut être transversale, longitudinale ou oblique à \mathbf{q} ; ϕ_j est la phase de l'onde par rapport à l'origine du référentiel. L'onde de modulation peut évidemment être plus élaborée qu'une courbe sinusoïdale. On peut aussi concevoir plusieurs ondes de modulations dans deux ou même trois

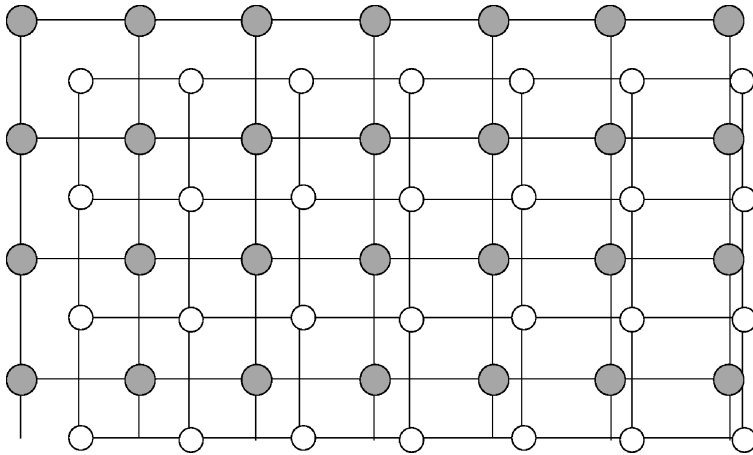


Fig. 1.15 Cristal composite.

directions de l'espace. L'équation (1.24) comprend quatre périodicités, les trois du réseau parfait et celle de l'onde de modulation. On peut représenter ce fait par une *structure strictement périodique à quatre dimensions* (on définit le réseau réciproque correspondant en ajoutant le vecteur $\mathbf{q} + \mathbf{e}$, \mathbf{e} étant perpendiculaire à la base tridimensionnelle $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$). Dans le cas de plusieurs modulations, on génère un réseau à cinq ou même six dimensions. On obtient la répartition des atomes à l'intersection de la structure à quatre dimensions avec l'espace tridimensionnel. L'étude des structures incommensurables a conduit au développement de la cristallographie dans des espaces de dimensions supérieures à trois.

La figure 1.15 montre un autre type de structure incommensurable appelé *structure composite*. Elle est caractérisée par l'interpénétration de deux réseaux indépendants formés par des atomes différents dont les rapports des dimensions sont incommensurables. Un exemple d'une telle structure est réalisée dans le composé $\text{Hg}_{3-x}\text{AsF}_6$: les atomes de Hg forment des chaînes linéaires, dont la périodicité est incommensurable avec celle de l'arrangement des octaèdres AsF_6 .

Les *quasi-cristaux* possèdent des symétries macroscopiques incompatibles avec un réseau cristallin (§ 2.4.1). Le premier exemple a été découvert en 1984: l'alliage AlMn trempé rapidement forme des quasi-cristaux de symétrie icosaédrique (§ 2.5.6). On admet généralement que la structure des quasi-cristaux est dérivée d'un pavage aperiodique composé non pas d'un seul, mais de plusieurs types de mailles. Dans l'espace à deux dimensions, le pavage le mieux connu est celui de Penrose. Il est composé de deux types de losange et possède en moyenne une symétrie de rotation d'ordre cinq. On suppose que la structure icosaédrique de AlMn est dérivée d'un pavage tridimensionnel analogue à celui de Penrose. Comme c'est le cas pour les cristaux incommensurables, on peut décrire les

quasi-cristaux par des réseaux de translation parfaitement périodiques dans des espaces de dimensions supérieures à trois; dans le cas de la symétrie icosaédrique de AlMn, il s'agit d'un espace à six dimensions.

Les cristaux quasi périodiques sont actuellement d'un grand intérêt scientifique. Néanmoins, la majorité écrasante de tous les corps solides se composent de cristaux possédant des structures périodiques. Pour cette raison, les chapitres suivants traiteront de la cristallographie tridimensionnelle.

1.5.2 Structures réelles, ordre et désordre

L'ordre parfait d'un cristal périodique ou quasi périodique n'est jamais réalisé exactement par les atomes: les structures cristallines réelles sont toutes plus ou moins désordonnées. En se référant à la structure périodique idéalisée, on désigne le désordre par le terme *défaut structural*. Les défauts conditionnent certaines propriétés des cristaux de manière importante (par exemple la conductibilité électrique et les propriétés mécaniques).

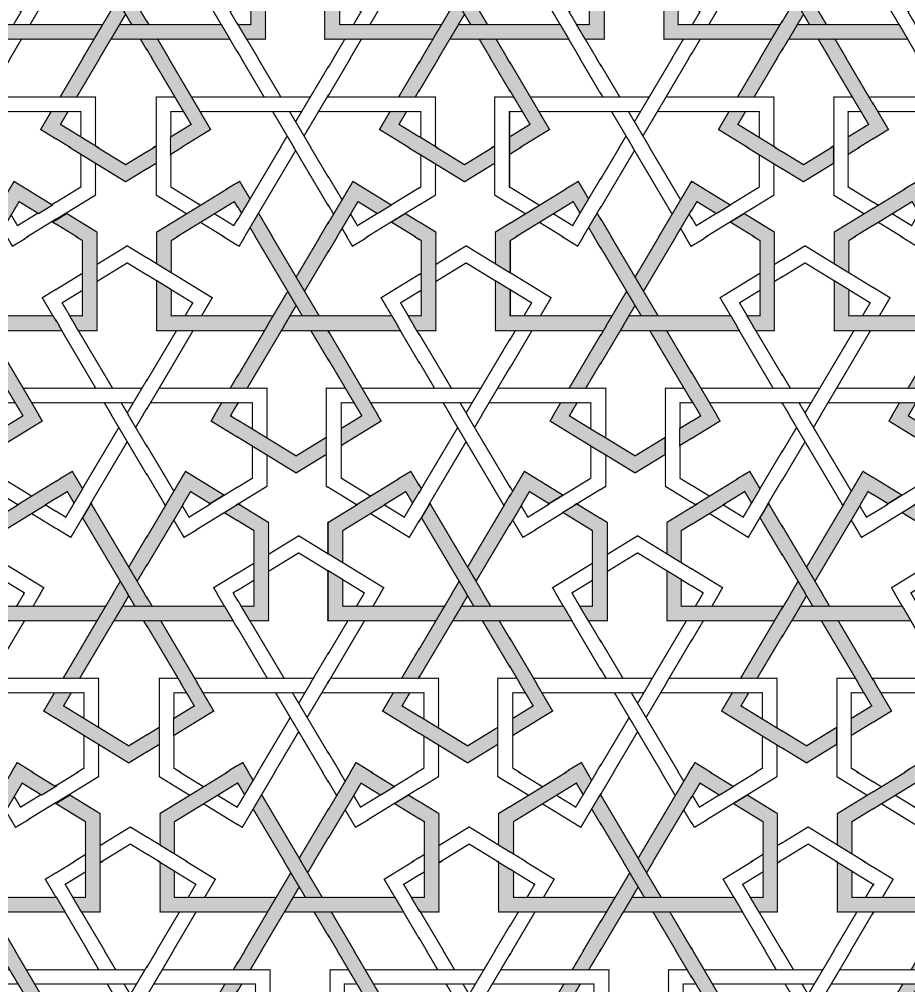
Pour certains désordres, on peut définir une structure moyenne possédant un réseau de translation parfait. Le désordre omniprésent le plus important est dû aux *mouvements thermiques* des atomes. Les atomes vibrent autour de leur positions moyennes qui, elles, forment un arrangement parfaitement périodique; la symétrie de translation est donc réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. Un autre défaut, fréquent surtout dans les alliages, est le *désordre chimique*. Dans ce cas, les positions atomiques forment un système périodique, mais elles peuvent être occupées de manière plus ou moins aléatoire par divers types atomiques. La moyenne spatiale de la structure possède la symétrie de translation. Dans les alliages AuCu_x de cuivre et or par exemple, on trouve des degrés d'ordre très variables selon la composition x et le traitement thermique de la substance; il existe également une structure incommensurable dans laquelle l'occupation des sites atomiques varie périodiquement.

D'autres défauts détruisent partiellement l'ordre à longue distance et rapprochent la structure réelle de celle d'un liquide. Les *lacunes* et les atomes *interstitiels* sont des défauts ponctuels. Les *dislocations* sont des défauts linéaires d'une importance fondamentale pour les propriétés mécaniques des matériaux. Les interfaces entre régions cristallines de différentes orientations (joints de grains) constituent des défauts bidimensionnels. Certaines structures ne sont périodiques que dans deux directions et plus ou moins désordonnées dans la troisième (par exemple, empilement de couches dans le graphite et les micas). Les *cristaux liquides* enfin sont des liquides dans lesquels les molécules (en général des molécules organiques linéaires) sont plus ou moins alignées et présentent donc un certain ordre.

Qu'est-ce-qu'un cristal? La frontière entre matière cristallisée et amorphe (ou liquide) est variable et mal définie. Cependant, la symétrie de translation, même si elle est réalisée de manière imparfaite, est fondamentale pour la détermination (chap. 3 et 4), la description (chap. 2 et 5) et l'interprétation théorique des structures des solides. Elle représente la caractéristique principale de la plupart des solides. Pour cette raison, c'est le thème général du présent ouvrage.

CHAPITRE 2

SYMÉTRIE



2.1 Introduction

La connaissance des principes de symétrie semble être innée chez l'homme. Toute civilisation, que ce soit l'Égypte antique, la Grèce classique, les empires arabes ou les Indiens des Amériques, a produit des frises et des ornements symétriques et a découvert de manière intuitive les principes mathématiques sous-jacents à la construction de dessins périodiques. Ce n'est qu'aux XIX^e et XX^e siècles que la théorie mathématique des groupes de symétrie a été formulée rigoureusement. Aujourd'hui, l'importance primordiale de la symétrie dans les sciences exactes est pleinement reconnue.

Depuis la formulation de la *loi de symétrie* par R.-J. Haüy (1815), l'étude de la symétrie est un des fondements de la cristallographie (pour un aperçu historique, cf. [J. J. Burckhardt, *Die Symmetrie der Kristalle*, Birkhäuser, Bâle, 1988]). C'est pour les besoins de la cristallographie que les groupes d'espace décrivant les symétries des structures périodiques ont été tabulés pour la première fois [P. Niggli, *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*, 1919] dans le but de permettre une application efficace aux problèmes posés par la détermination structurale par diffraction des rayons X (chap. 3). Cet ouvrage a été suivi et amélioré successivement par d'autres compilations. La dernière édition des *Tables Internationales de Cristallographie* a été publiée par l'*Union internationale de cristallographie*,

International Tables for Crystallography, vol. A, «*Space-Group Symmetry*», edited by Theo Hahn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Netherlands), 5th edition, 2005.

Ce chapitre est une introduction au contenu et à l'utilisation de cet ouvrage de référence que le lecteur consultera pour de plus amples informations. Les relations mathématiques entre groupes d'espace, leurs sous-groupes et leurs super-groupes sont compilées dans,

International Tables for Crystallography, vol. A1, «*Symmetry Relations Between Space Groups*», edited by Hans Wondratschek and Ulrich Müller, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Netherlands), 1st edition, 2004.

On trouve toutes les informations sur ces ouvrages au site internet de l'Union Internationale de Cristallographie <http://www.iucr.org/>.

2.2 Opérations de symétrie

2.2.1 Transformations affines

On désigne par *symétrie* l'invariance d'un objet ou d'une structure par rapport à certaines opérations. Une *opération de symétrie géométrique*

est une application de l'espace sur lui-même. Elle transforme un objet en lui-même, sans déformations; on la désigne aussi par *opération de recouvrement*.

Dans un sens plus large, les termes *symétrie* et *ordre* sont synonymes. Tout ce qui est invariant ou structuré traduit l'existence d'une symétrie, comme par exemple les lois de conservation en physique. La symétrie et les défauts de symétrie, la dissymétrie, jouent un rôle décisif dans toutes les expressions artistiques, comme l'architecture, la peinture et la musique.

On peut *représenter* une opération de symétrie géométrique par une *application affine* du type

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

$$\mathbf{x}' = \mathbf{R} \mathbf{x} + \mathbf{t}. \quad (2.1)$$

On démontrera que le déterminant $|\mathbf{R}| = \pm 1$ (§ 2.2.3, § 2.4.1). On désigne l'opération par le symbole abrégé (\mathbf{R}, \mathbf{t}) . La figure 2.1 montre une forme polygonale et son image obtenue par une application affine.

La matrice \mathbf{R} transformant \mathbf{x} en \mathbf{x}' ainsi que \mathbf{r} en \mathbf{r}' est *indépendante* du choix de l'origine du système de coordonnées. Elle dépend évidemment du choix des axes \mathbf{x}_1 et \mathbf{x}_2 . Le vecteur \mathbf{t} dépend du choix de l'origine. Si on choisit l'origine au point G de la figure 2.1, le vecteur \mathbf{t} est parallèle à \mathbf{x}_2 (fig. 2.2). Les applications successives de (\mathbf{R}, \mathbf{t}) , symbolisées par $(\mathbf{R}, \mathbf{t})^2 = (\mathbf{R}^2, \mathbf{R}\mathbf{t} + \mathbf{t})$, $(\mathbf{R}, \mathbf{t})^3 = (\mathbf{R}^3, \mathbf{R}^2\mathbf{t} + \mathbf{R}\mathbf{t} + \mathbf{t})$, ..., génèrent une structure symétrique (fig. 2.2) qui est invariante par rapport à (\mathbf{R}, \mathbf{t}) et à ses puissances $(\mathbf{R}, \mathbf{t})^n$.

2.2.2 Groupes

Si une structure est invariante par rapport à deux opérations de symétrie $(\mathbf{P}, \mathbf{t}_P)$ et $(\mathbf{Q}, \mathbf{t}_Q)$, elle est évidemment invariante par rapport à une application successive des deux opérations. On désigne cette application successive par le mot *produit*. Si l'on applique d'abord $(\mathbf{P}, \mathbf{t}_P)$ et ensuite $(\mathbf{Q}, \mathbf{t}_Q)$, on obtient pour le vecteur \mathbf{x} transformé $\mathbf{x}'' = \mathbf{Q} \mathbf{x}' + \mathbf{t}_Q = \mathbf{Q} \mathbf{P} \mathbf{x} + \mathbf{Q} \mathbf{t}_P + \mathbf{t}_Q$. La multiplication des matrices \mathbf{Q} et \mathbf{P} est donc interprétée *de droite à gauche*: on applique d'abord \mathbf{P} et ensuite \mathbf{Q} :

$$\begin{aligned} (\mathbf{Q}, \mathbf{t}_Q)(\mathbf{P}, \mathbf{t}_P) &= (\mathbf{Q} \mathbf{P}, \mathbf{Q} \mathbf{t}_P + \mathbf{t}_Q), \\ (\mathbf{P}, \mathbf{t}_P)(\mathbf{Q}, \mathbf{t}_Q) &= (\mathbf{P} \mathbf{Q}, \mathbf{P} \mathbf{t}_Q + \mathbf{t}_P). \end{aligned} \quad (2.2)$$

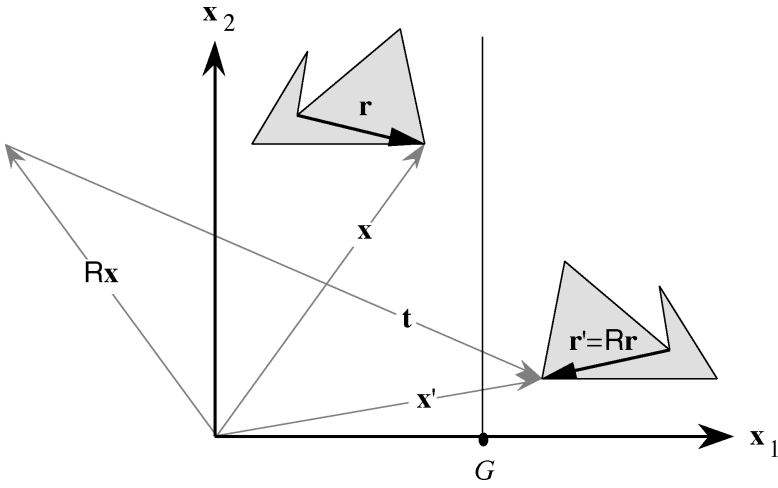


Fig. 2.1 Exemple d'application affine (R, \mathbf{t}) . Le vecteur \mathbf{r} et son image \mathbf{r}' sont rattachés aux formes polygonales équivalentes.

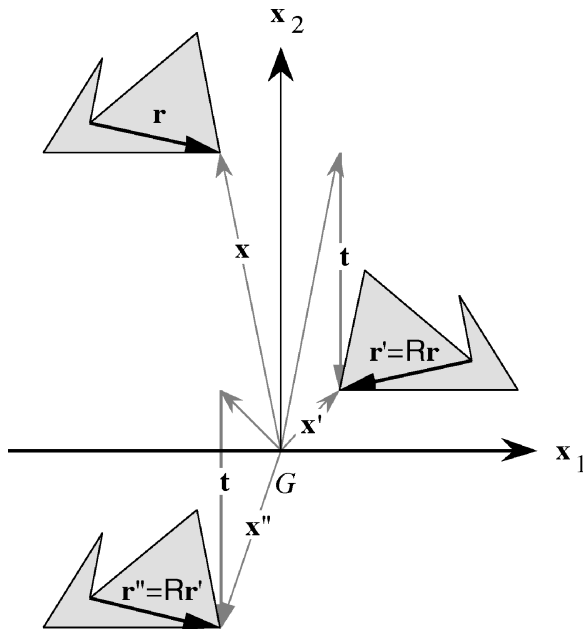


Fig. 2.2 Application affine de la figure 2.1 répétée.

En général, la multiplication n'est pas commutative.

L'*opération d'identité* $(E, \mathbf{0})$ est une opération de symétrie qui existe pour tous les objets concevables où E est l'identité représentée par la matrice unité et $\mathbf{0}$ le vecteur de longueur zéro.

Si (P, \mathbf{t}_P) est une opération de symétrie, l'*opération inverse* $(P, \mathbf{t}_P)^{-1}$ telle que $(P, \mathbf{t}_P)(P, \mathbf{t}_P)^{-1} = (P, \mathbf{t}_P)^{-1}(P, \mathbf{t}_P) = (E, \mathbf{0})$ est également une opération de symétrie. On dérive de (2.2) que

$$(P, \mathbf{t}_P)^{-1} = (P^{-1}, -P^{-1}\mathbf{t}_P). \quad (2.3)$$

Le produit d'opérations de symétrie est *associatif*:

$$\begin{aligned} \{(R, \mathbf{t}_R)(Q, \mathbf{t}_Q)\}(P, \mathbf{t}_P) &= (R, \mathbf{t}_R)\{(Q, \mathbf{t}_Q)(P, \mathbf{t}_P)\} \\ &= (RQP, RQ\mathbf{t}_P + R\mathbf{t}_Q + \mathbf{t}_R). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ces propriétés font que les opérations de symétrie d'un objet constituent un groupe.

Le groupe formé par une opération (R, \mathbf{t}_R) et ses puissances $(R, \mathbf{t}_R)^2, (R, \mathbf{t}_R)^3, \dots, (R, \mathbf{t}_R)^n$ est un **groupe cyclique**. Si toutes les opérations d'un groupe commutent, $(R_j, \mathbf{t}_j)(R_i, \mathbf{t}_i) = (R_i, \mathbf{t}_i)(R_j, \mathbf{t}_j)$ pour toutes les paires (i, j) , le groupe est **abélien**.

Si un groupe est constitué par des opérations de symétrie, les matrices R et vecteurs \mathbf{t} constituent une *représentation du groupe* liée au choix d'un système de coordonnées et d'une origine. Pour un groupe donné, il y a un nombre infini de représentations: à chaque système de coordonnées correspond une représentation du groupe.

2.2.3 Rotation, rotoréflexion, roto-inversion

Si (R, \mathbf{t}) est une opération de symétrie, les normes de \mathbf{r} et de \mathbf{r}' des figures 2.1 et 2.2 sont égales. En choisissant un *système de coordonnées unitaire*, on obtient de cette condition que $\|\mathbf{r}'\|^2 = \mathbf{r}^T R^T R \mathbf{r} = \|\mathbf{r}\|^2$, donc $R^T R = E$ = matrice unité (R^T est la matrice transposée de R). Il en résulte qu'une opération de symétrie représentée dans un système de coordonnées unitaire est une application affine dont R est une *matrice orthogonale*:

$$R^T = R^{-1}, |R| = \pm 1, \text{ système de coordonnées unitaire.} \quad (2.5)$$

Les valeurs propres d'une matrice orthogonale \mathbf{R} sont égales à $e^{i\phi}$, $e^{-i\phi}$, ± 1 , ϕ étant donné par $\cos \phi = [\text{trace}(\mathbf{R}) \mp 1]/2$. Nous limitons la discussion à $\phi = 2\pi r$, $r = m/n$ étant un nombre rationnel. \mathbf{R} est semblable à la matrice \mathbf{U} :

$$\mathbf{U}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}, \quad \phi = \frac{m}{n} 2\pi; \quad m \text{ et } n \text{ entier et premier entre eux.} \quad (2.6)$$

Il existe donc une matrice \mathbf{X} telle que $\mathbf{U}(\phi) = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{X}$. On montre aisément que $\mathbf{U}^2(\phi) = \mathbf{U}(2\phi)$ et $\mathbf{U}^{-1}(\phi) = \mathbf{U}^T(\phi) = \mathbf{U}(-\phi)$. Il existe un nombre entier $p < n$ tel que $pm/n \pmod{1} = 1/n$, d'où $\mathbf{U}^p(\phi) = \mathbf{U}(\phi')$ avec $\phi' = 2\pi/n$; si $\mathbf{U}(\phi)$ est une opération de symétrie, alors $\mathbf{U}(\phi')$ en est également une. On distingue les types d'opération de la figure 2.3. On peut représenter ces opérations par les matrices suivantes:

$$\text{rotation } \mathbf{A}_n, \text{ matrice semblable à } \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}, \quad \phi = \frac{2\pi}{n}; \quad (2.7)$$

$$\text{rotoréflexion } \mathbf{S}_n, \text{ matrice semblable à } \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \phi = \frac{2\pi}{n}; \quad (2.8)$$

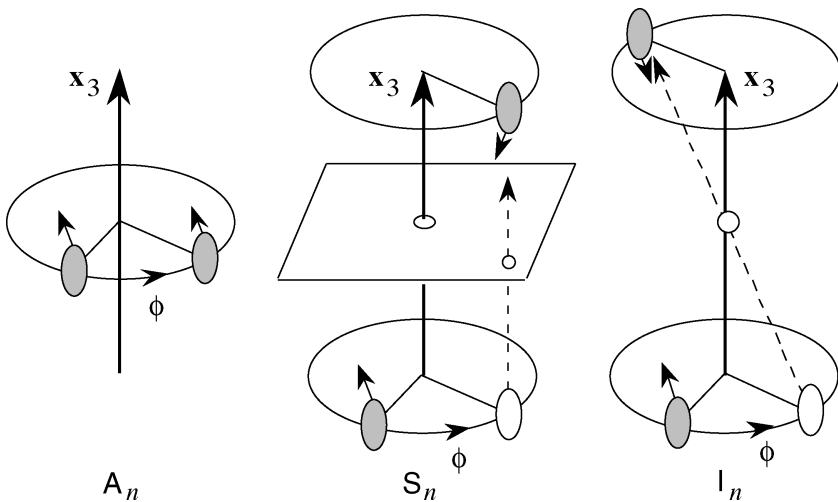


Fig. 2.3 Opérations de rotation, rotoréflexion et roto-inversion.

$$\text{roto-inversion } I_n, \text{ matrice semblable à } \begin{pmatrix} -\cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & -\cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \phi = \frac{2\pi}{n}. \quad (2.9)$$

La **rotation** A_n autour d'un axe transforme une main gauche en une main gauche, et une main droite en une main droite: elle conserve la *chiralité*. Elle est appelée *opération de première espèce*. Le déterminant de toute matrice représentant une opération de première espèce est $|A_n| = +1$.

La **rotoréflexion** S_n autour d'un axe est une rotation de l'angle ϕ suivie d'une réflexion par le plan perpendiculaire à l'axe. Ce n'est ni une rotation pure ni une réflexion pure, mais une opération combinée. Elle transforme une main gauche en une main droite, et vice-versa: il s'agit d'une *opération de deuxième espèce*. Le déterminant de toute matrice S_n représentant une opération de deuxième espèce est $|S_n| = -1$. La rotoréflexion $S_1(\phi = 0)$ n'est autre qu'une réflexion par un plan de symétrie, donc par un *miroir*. La rotoréflexion $S_2(\phi = \pi)$ est l'*inversion*, c'est-à-dire la réflexion par un point.

La **roto-inversion** I_n autour d'un axe est une rotation de l'angle ϕ suivie d'une inversion par un point sur l'axe. Il s'agit également d'une opération combinée de deuxième espèce qui n'est ni une rotation pure ni une inversion pure. On voit aisément que chaque roto-inversion équivaut à une rotoréflexion: $I(\phi) = S(\pi + \phi)$, $S(\phi) = I(\pi + \phi)$. On peut donc représenter les opérations de deuxième espèce soit par des rotoréflexions, soit par des roto-inversions. On pourrait se borner à l'une ou l'autre des deux représentations. Cependant, les deux systèmes de nomenclature généralement utilisés aujourd'hui pour les symétries géométriques n'utilisent pas la même convention: le système de *Schoenflies* se base sur les rotoréflexions, tandis que le système de *Hermann-Mauguin* ou *système international* se base sur les roto-inversions. En cristallographie, on préfère le système Hermann-Mauguin. Le tableau 2.4 montre les correspondances entre I_n et S_n .

Si n est un nombre fini, $A_n^n = E$ (n pair ou impair), $S_n^n = I_n^n = E$ (n pair), $S_n^{2n} = I_n^{2n} = E$ (n impair), E = identité. Les groupes formés par les opérations A_n et I_n (ou S_n) et leurs puissances sont des *groupes d'ordre fini*. Si la rotation infinitésimale est une opération de symétrie, c'est-à-dire si $n \rightarrow \infty$, le groupe est d'ordre infini (par exemple, symétrie d'un cylindre). Un point de l'espace au moins est invariant par rapport à toutes les opérations A_n et I_n (ou S_n):

*Les groupes formés par des rotations et roto-inversions (ou rotoréflexions) sont appelés **groupes ponctuels**.*

Tableau 2.4 Correspondances entre rotoréflexions S_n et roto-inversions I_n .

$I_1 = S_2 = \text{inversion}$	$S_1 = I_2 = \text{miroir}$
$I_2 = S_1 = \text{miroir}$	$S_2 = I_1 = \text{inversion}$
$I_3 = S_6^{-1} = S_6^5$	$S_3 = I_6^{-1} = I_6^5$
$I_4 = S_4^{-1} = S_4^3$	$S_4 = I_4^{-1} = I_4^3$
$I_5 = S_{10}^{-3} = S_{10}^7$	$S_5 = I_{10}^{-3} = I_{10}^7$
$I_6 = S_3^{-1} = S_3^2$	$S_6 = I_3^{-1} = I_3^2$
$I_7 = S_{14}^{-5} = S_{14}^9$	$S_7 = I_{14}^{-5} = I_{14}^9$
$I_8 = S_8^{-3} = S_8^5$	$S_8 = I_8^{-3} = I_8^5$

Notons encore une fois qu'il faut distinguer entre une opération de symétrie et sa *représentation* par une matrice. Cette dernière dépend du système de coordonnées adopté.

2.2.4 Translations

La translation simple est représentée par l'opération (E, \mathbf{T}_{uvw}) , où E désigne l'identité (représentée par la matrice unité), et $\mathbf{T}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ un vecteur du réseau de translation. La symétrie de translation permet d'arranger un grand nombre de molécules ou d'atomes identiques de telle sorte que tous soient strictement équivalents, pourvu que le cristal soit infiniment grand (ou grand par rapport aux translations les plus courtes). Les atomes ou molécules à la surface du cristal sont équivalents entre eux s'ils forment des réseaux de translation bidimensionnels, donc des faces planes parallèles à certains plans réticulaires du réseau tridimensionnel (règle de Bravais, § 1.4.2).

Le groupe formé par toutes les translations $\mathbf{T}_{uvw} (-\infty \leq u, v, w \leq +\infty)$ est d'ordre infini et abélien.

L'existence d'un réseau de translation implique un ordre à longue distance. Il n'est cependant pas nécessaire de supposer l'existence de forces agissant à longue distance. Une chaîne tendue, par exemple, possède une symétrie de translation parfaite, mais les maillons interagissent seulement avec leurs voisins proches (fig. 2.5). On obtient une



Fig. 2.5 Chaîne tendue.

structure périodique en spécifiant uniquement les orientations de maillons successifs.

2.3 Éléments de symétrie

2.3.1 Point fixe, axe de rotation et plan de réflexion

Les figures 2.1 et 2.2 montrent que le vecteur \mathbf{t} d'une opération de symétrie (\mathbf{R}, \mathbf{t}) dépend du choix de l'origine du repère. Y a-t-il une origine préférée?

Suite à un déplacement de l'origine par le vecteur \mathbf{v} , l'application affine $\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x} + \mathbf{t}$ devient $\mathbf{x}' - \mathbf{v} = \mathbf{R}(\mathbf{x} - \mathbf{v}) + \mathbf{t}_v = (\mathbf{R}\mathbf{x} + \mathbf{t}) - (\mathbf{R}\mathbf{v} + \mathbf{t}) + \mathbf{t}_v$. L'opération (\mathbf{R}, \mathbf{t}) devient donc $(\mathbf{R}, \mathbf{t}_v)$, la translation étant:

$$\mathbf{t}_v = (\mathbf{R} - \mathbf{E})\mathbf{v} + \mathbf{t}.$$

On appelle **point fixe** d'une application affine le point qui est transformé en lui-même, $\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x} + \mathbf{t} = \mathbf{x} = \mathbf{E}\mathbf{x}$; donc $(\mathbf{R} - \mathbf{E})\mathbf{x} = -\mathbf{t}$. On peut distinguer quatre cas:

- La matrice $(\mathbf{R} - \mathbf{E})$ est inversible; elle possède trois valeurs propres non nulles et son inverse $(\mathbf{R} - \mathbf{E})^{-1}$ existe. En déplaçant l'origine du repère dans le point fixe, $\mathbf{v} = \mathbf{x} = -(\mathbf{R} - \mathbf{E})^{-1}\mathbf{t}$, le vecteur de translation s'annule, $\mathbf{t}_v = \mathbf{0}$, et l'application devient linéaire $(\mathbf{R}, \mathbf{0})$. C'est le cas pour toutes les roto-inversions I_n représentées par des matrices semblables à (2.9), à l'exception de la réflexion par un plan caractérisé par $n = 2$ (ou pour toutes les rotoréflexions S_n à l'exception de $n = 1$). Ainsi, l'opération I_1 suivie d'une translation qui transforme le point \mathbf{x} avec les coordonnées (x_1, x_2, x_3) en \mathbf{x}' avec les coordonnées $(\frac{1}{2} - x_1, \frac{1}{2} - x_2, \frac{1}{2} - x_3)$ possède un point fixe à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. On appelle ce point associé à l'opération I_1 **centre d'inversion** ou **centre de symétrie**. La réflexion par un plan, $I_2 = S_1$, ne possède pas de point fixe unique.
- La matrice $(\mathbf{R} - \mathbf{E})$ possède une valeur propre nulle et deux valeurs propres non nulles; elle n'est donc pas inversible. C'est le cas pour toutes les rotations A_n représentées par des matrices semblables à (2.7), à l'exception de l'identité E caractérisée par $n = 1$. Le vecteur propre \mathbf{x}_0 correspondant à la valeur propre nulle est l'**axe de rotation**; il est invariant par rapport à \mathbf{R} , $\mathbf{R}\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}_0$. Un déplacement de l'origine du repère le long de l'axe de rotation ne change pas le vecteur de translation \mathbf{t} de l'application affine, tandis qu'un déplacement perpendiculaire à l'axe de rotation modifie les composantes correspondantes de \mathbf{t} . On peut choisir l'origine sur l'axe de rotation et le vecteur \mathbf{t} ne possède

alors qu'une seule composante éventuellement non nulle parallèle à l'axe, par exemple $\mathbf{t} = (0, 0, t_3)$ pour un axe de rotation parallèle à \mathbf{x}_3 . Si $\mathbf{t} = 0$, chaque point situé sur l'axe de rotation est un point fixe.

- La matrice $(\mathbf{R} - \mathbf{E})$ possède deux valeurs propres nulles et une valeur propre non nulle. C'est le cas pour la réflexion par un plan, $\mathbf{S}_1 = \mathbf{I}_2$, qui est représentée par des matrices semblables à:

$$\mathbf{I}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \text{ plan de réflexion perpendiculaire à } \mathbf{x}_3.$$

Le vecteur propre correspondant à la valeur propre non nulle est normal au **plan de réflexion**. L'application affine $(\mathbf{I}_2, \mathbf{t})$ est invariante par rapport à un déplacement de l'origine du repère dans le plan. On peut choisir une origine dans le plan et le vecteur \mathbf{t} ne possède alors que deux composantes éventuellement non nulles, parallèles au plan. La figure 2.2 montre un exemple bidimensionnel: \mathbf{R} représente une ligne de réflexion qui transforme x_1 en $-x_1$, et \mathbf{t} est parallèle à la ligne de réflexion. Si $\mathbf{t} = 0$, chaque point situé dans le plan de réflexion est un point fixe.

- La matrice $(\mathbf{R} - \mathbf{E})$ possède trois valeurs propres nulles, donc $\mathbf{R} = \mathbf{E}$. L'opération est une translation pure et ne possède évidemment pas de point fixe ou d'origine préférée.

*On appelle **élément de symétrie** l'ensemble des points fixes (points, droites ou plans) d'une opération de symétrie. Au point fixe de \mathbf{I}_n et \mathbf{S}_n , il faut ajouter la droite fixe de l'opération correspondante \mathbf{A}_n ou le plan qui lui est perpendiculaire. Aux opérations \mathbf{A}_n correspondent les axes de rotation, aux opérations \mathbf{I}_n les centres et axes de roto-inversion, aux opérations \mathbf{S}_n les plans et axes de rotoréflexion. A \mathbf{I}_1 correspond le centre de symétrie, à \mathbf{I}_2 le plan de réflexion (miroir). Les éléments de symétrie sont utiles pour la visualisation et la représentation graphique d'un groupe de symétrie.*

Le groupe est un ensemble d'opérations de symétrie. L'**élément de symétrie** est un lieu géométrique. On identifie les éléments de symétrie par les symboles du tableau 2.6. Nous avons vu qu'on peut représenter les opérations de deuxième espèce soit par des rotoréflexions, soit par des roto-inversions (tab. 2.4). Le tableau 2.7 montre les équivalences entre les éléments de symétrie correspondants. En termes d'**éléments** (et non pas en termes d'opérations), les seuls axes de roto-inversion indispensables pour représenter les groupes sont $\bar{4}$, $\bar{6}$, etc. Cependant,

Tableau 2.6 Symboles des éléments de symétrie. Notons le symbole spécial \bar{m} pour le plan de réflexion. $\bar{1}$ ne représente qu'un point.

Elément de symétrie	Symbole
axes de rotation	$1, 2, 3, \dots, \infty$
axes de roto-inversion	$\bar{1}, \bar{2} = m, \bar{3}, \dots, \bar{\infty}$
axes de rotoréflexion	$\bar{1} = m, \bar{2}, \bar{3}, \dots, \bar{\infty}$

Tableau 2.7 Equivalences des axes de roto-inversion et de rotoréflexion.

$\bar{1} = \bar{2}$	centre de symétrie
$\bar{2} = \bar{1} = m$	plan de réflexion
$\bar{3} = \bar{6}$	combinaison d'un axe ternaire et d'un centre de symétrie
$\bar{4} = \bar{4}$	ne peut être interprété comme combinaison d'un axe de rotation et d'un centre de symétrie ou d'un plan de réflexion
$\bar{6} = \bar{3}$	combinaison d'un axe ternaire et d'un plan de réflexion
$\bar{n}, n = 2m + 1$	axe d'ordre n et centre de symétrie, équivalent à un axe de rotoréflexion $\bar{x}, x = 2n = 4m + 2$
$\bar{n}, n = 4m + 2$	axe d'ordre $\frac{1}{2}n$ et plan de réflexion, équivalent à un axe de rotoréflexion $\bar{x}, x = \frac{1}{2}n = 2m + 1$
$\bar{n}, n = 4m$	élément de symétrie qui ne peut être décomposé, équivalent à un axe de rotoréflexion \bar{n}

tous les axes \bar{n} engendrent des groupes cycliques; par conséquent, on préfère les symboles $\bar{3}$ et $\bar{6}$ aux combinaisons correspondantes d'axes de rotation et d'un centre de symétrie ou d'un plan de réflexion. La figure 2.8 montre des représentations graphiques de quelques-uns de ces axes.

2.3.2 Plans de réflexion avec glissement et axes hélicoïdaux

Supposons que R soit d'ordre fini, donc $R^n = E$. L'application successive de n opérations (R, t) résulte alors en une translation T pure: $(R, t)^n = (E, T)$. L'équation (2.2) donne:

$$(R, t)^n = (R^n, [R^{n-1} + R^{n-2} + \dots + R^2 + R + E]t) = \left(R^n, \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] t \right) = (E, T).$$

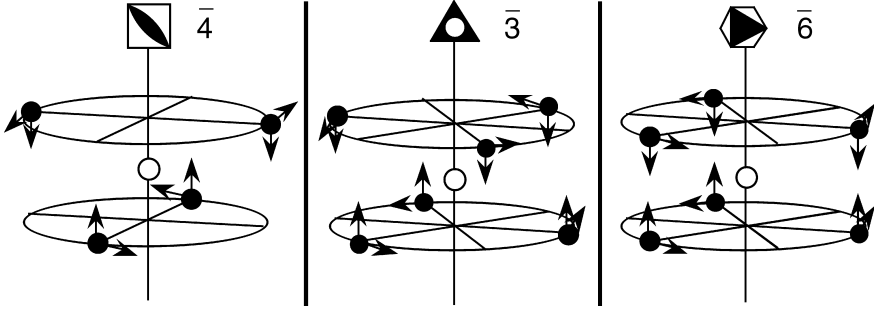


Fig. 2.8 Axes de roto-inversion $\bar{4}$, $\bar{3}$ et $\bar{6}$. Ces axes représentent des groupes cycliques. Par contre, on obtient des groupes non cycliques en combinant un axe d'ordre *pair* avec un centre de symétrie, ou un axe d'ordre *pair* avec un plan de réflexion perpendiculaire.

En multipliant la somme de gauche ou de droite par R et par $(R - E)$, on obtient

$$R \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] = \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] R = \left[\sum_{x=1}^n R^x \right] = \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right]$$

$$(R - E) \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] = \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] (R - E) = O, \quad (2.10)$$

O étant une matrice dont tous les termes sont zéro. En multipliant (2.10) à droite par t , on obtient $(R - E)T = 0$. T est donc un vecteur propre de R , et également de R^x , avec une valeur propre $+1$. La valeur moyenne Ω des matrices R^x est une matrice *idempotente* avec les propriétés:

$$\Omega = \frac{1}{n} \left[\sum_{x=0}^{n-1} R^x \right] : \Omega \Omega = \Omega, \Omega t = \frac{1}{n} T.$$

Les valeurs propres de toute matrice Ω idempotente valent 0 ou $+1$; elles correspondent respectivement aux valeurs propres non nulles et nulles de $(R - E)$. On distingue les mêmes quatre cas que ceux du paragraphe 2.3.1:

- La matrice $(R - E)$ est inversible, R possède un point fixe et $(R - E)^{-1}$ existe, donc $\Omega = 0$ et $T = 0$. Toutes les valeurs propres de Ω sont nulles. Si l'on place l'origine du système de coordonnées sur le point fixe, l'opération est une roto-inversion sans translation I_1, I_3, I_4, \dots , avec $t = 0$.
- Pour les opérations A_n d'un axe de rotation n avec $n \neq 1$, une des valeurs propres de R et de Ω vaut 1. Le vecteur propre correspondant est parallèle à

l'axe de rotation. Les deux autres valeurs propres de Ω sont nulles. Si l'on place l'origine du système de coordonnées sur l'axe de rotation, le vecteur \mathbf{t} devient:

$$\mathbf{t} = \frac{m}{n} \mathbf{T}_r, \mathbf{T}_r \text{ étant la translation parallèle à l'axe de rotation.} \quad (2.11)$$

L'élément de symétrie de l'opération (\mathbf{R}, \mathbf{t}) est un **axe hélicoïdal** (l'axe est défini par l'ensemble des points fixes de \mathbf{A}_n). Les figures 2.9 et 2.10 montrent

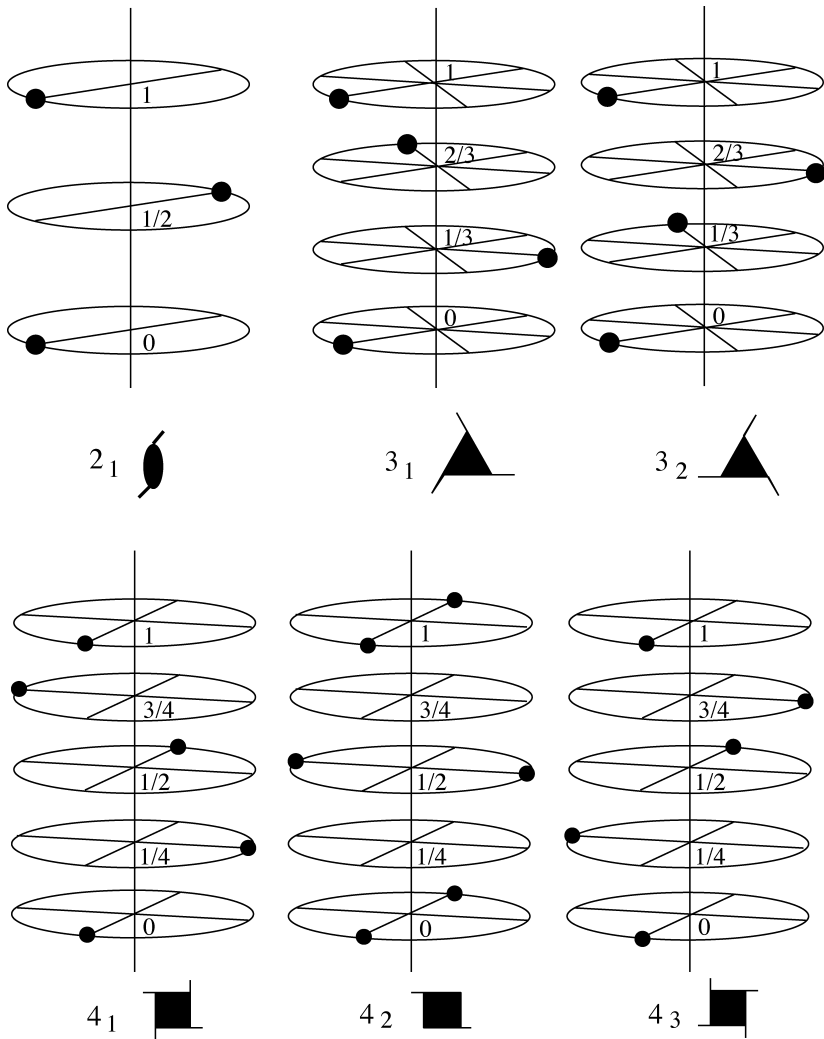


Fig. 2.9 Axes hélicoïdaux d'ordre 2, 3 et 4 avec translations $\mathbf{t} = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

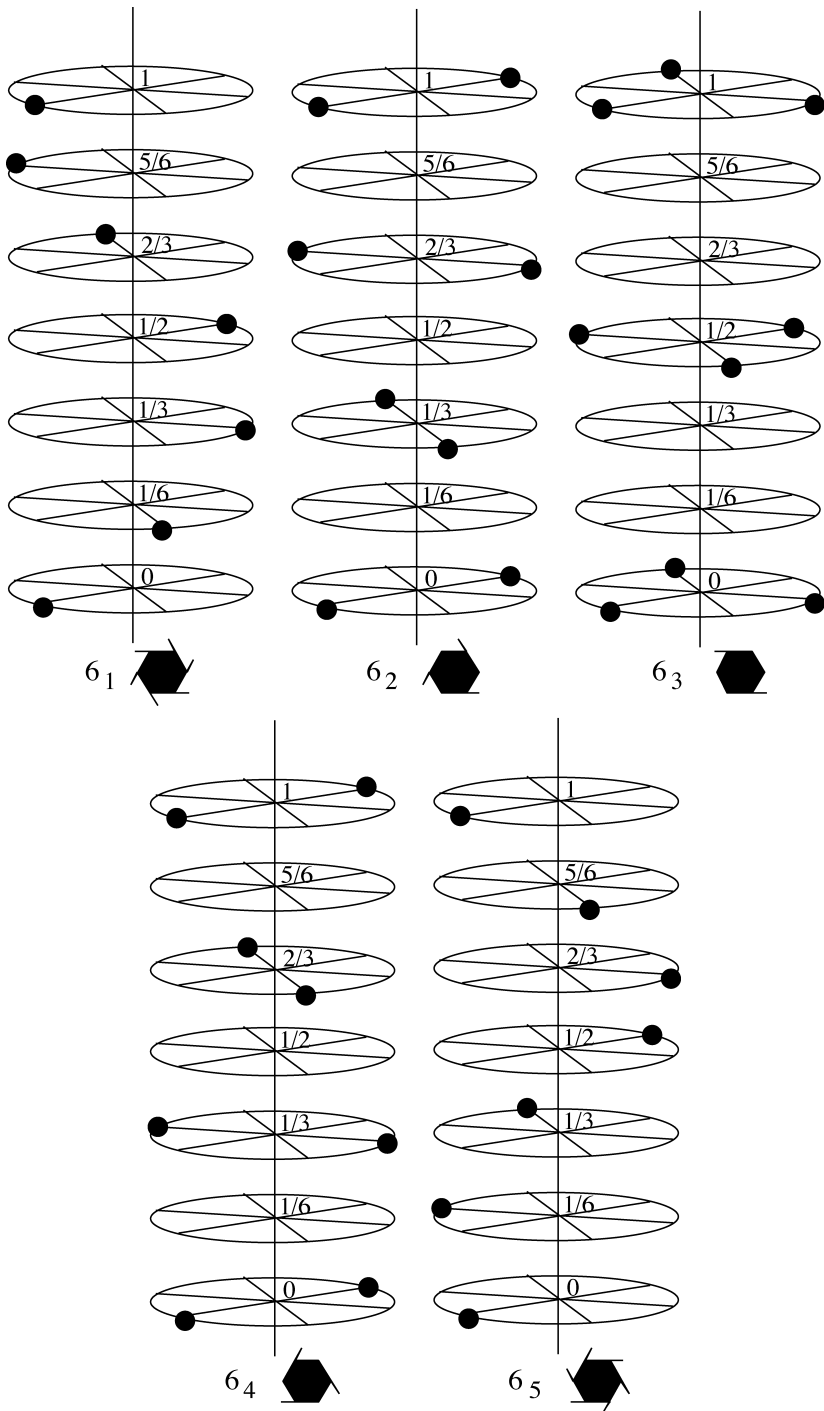


Fig. 2.10 Axes hélicoïdaux d'ordre 6.

les axes hélicoïdaux correspondants aux différentes valeurs n et m , ainsi que leurs symboles numériques n_m et graphiques.

- Pour l'opération $I_2 = S_1$ (correspondant au plan de réflexion m), deux des valeurs propres de R et de Ω valent 1. Les vecteurs propres correspondants sont parallèles au plan de réflexion. Si l'on place l'origine du système de coordonnées dans le plan, le vecteur t est réduit à:

$$t = \frac{1}{2}T_m, T_m \text{ étant la translation parallèle au plan de réflexion.} \quad (2.12)$$

Il s'agit d'un **plan de réflexion avec glissement** représenté à la figure 2.11 (le plan comprend l'ensemble des points fixes de I_2).

- R est égal à l'unité, $R = E = \Omega$, et $t = T$ est une translation quelconque.

Il s'ensuit que les seuls éléments de symétrie composés d'une rotation ou d'une roto-inversion et d'une translation sont les axes hélicoïdaux et les plans de réflexion avec glissement.

2.3.3 Symboles utilisés pour représenter les éléments de symétrie

Les symboles utilisés pour désigner les éléments de symétrie ponctuels et les éléments de symétrie avec glissement sont donnés dans les tableaux 2.12 et 2.13. Rappelons qu'il faut distinguer les opérations des éléments de symétrie, c'est-à-dire les opérations de rotation (A_n), de roto-inversion (I_n) ou de rotoréflexion (S_n) d'une part, et les axes de rotation (n), de roto-inversion (\bar{n}) ou de rotoréflexion (\tilde{n}) d'autre part.

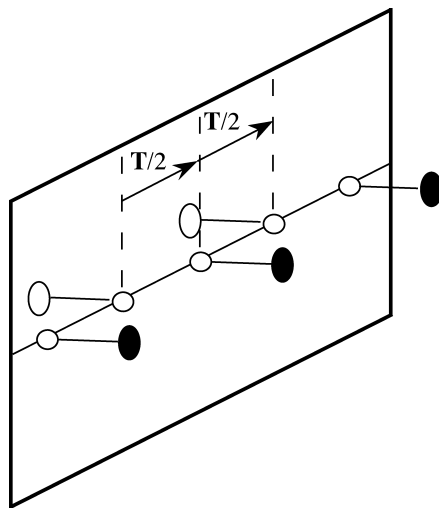





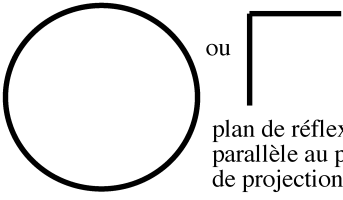






Fig. 2.11 Plan de réflexion avec glissement.

Tableau 2.12 Symboles des éléments de symétrie ponctuelle.

 <p>axe binaire (opération A_2) symbole 2</p> <p>axe 2 parallèle au plan de projection</p>	 <p>axe ternaire (opération A_3) symbole 3</p>
 <p>axe quaternaire (opération A_4) symbole 4</p>	 <p>axe sénaire (opération A_6) symbole 6</p>
<p>opération d'identité A_1 symbole 1</p>	<p>plan de réflexion perpendiculaire au plan de projection (opération I_2) symbole $m (= \bar{2})$</p>  <p>ou</p>  <p>plan de réflexion parallèle au plan de projection</p>
 <p>centre de symétrie (opération I_1) symbole $\bar{1}$</p>	
 <p>axe de roto-inversion d'ordre 4 (opération I_4), symbole $\bar{4}$</p>	
 <p>axe de roto-inversion d'ordre 3, équivalent à la combinaison d'un axe ternaire et d'un centre de symétrie (opération I_3), symbole $\bar{3}$</p>	 <p>axe de roto-inversion d'ordre 6, équivalent à la combinaison d'un axe ternaire et d'un plan de réflexion (opération I_6), symbole $\bar{6}$</p>

2.4 Symétries et métriques de réseaux


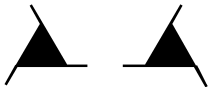



2.4.1 Éléments de symétrie compatibles avec les translations

Il existe un nombre infini, mais dénombrable, de groupes ponctuels (§ 2.2.3) composés d'opérations A_n et I_n , $1 \leq n < \infty$. Ils représentent les symétries d'objets macroscopiques. Par contre, les structures périodiques n'admettent pas toutes ces opérations de symétrie, et elles ne peuvent être invariantes que par rapport à un nombre très limité d'entre elles.

Dans une structure périodique, on trouve des séries d'éléments de symétrie, c'est-à-dire des séries d'axes de rotation et de roto-inversion, comme le montre la figure 2.14.

Soit \mathbf{x} un vecteur quelconque dans une structure périodique possédant les translations $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, $-\infty < u, v, w < +\infty$. Les extrémités de tous les vecteurs $\mathbf{x} + \mathbf{T}$ sont des points équivalents par translation. Soit (\mathbf{R}, \mathbf{t}) une opération

Tableau 2.13 Symboles des éléments de symétrie avec glissement.

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

REMARQUES (tab. 2.13). Les plans **e** peuvent exister parallèles à des plans réticulaires rectangulaires centrés, les plans **d** dans les réseaux de Bravais (§ 2.6.1) orthorhombique **F**, tétragonal **I**, cubique **I** et cubique **F**. Dans les systèmes tétragonal, trigonal, hexagonal et cubique (§ 2.5.8 et 2.5.9), on trouve des plans de réflexion qui ne sont pas parallèles aux plans (100), (010) ou (001): les composantes de glissement des plans **n**, **e** et **d** sont cependant toujours parallèles et perpendiculaires à un des axes **a** ou **b** ou **c**. Pour des renseignements plus détaillés, on se référera aux *Tables internationales de cristallographie*.

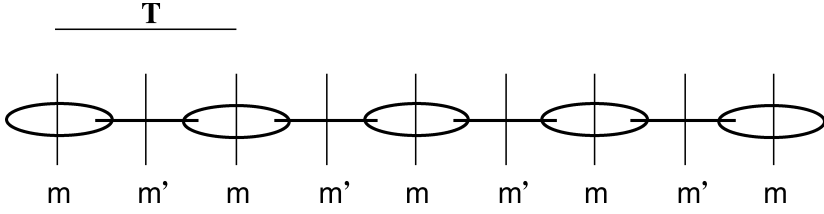


Fig. 2.14 Symétrie de la chaîne tendue de la figure 2.5 où T est la translation. On distingue deux types (ou classes) de lignes de réflexion, m et m' . Dans chacune des classes, les lignes sont équivalentes par translation.

de symétrie qui transforme x en x' , $Rx + t = x'$. Elle transforme donc $x + T$ en $x' + RT$: $R(x + T) + t = x' + RT$. Il s'ensuit que $RT = T'$ est également une translation du réseau.

Le réseau doit être invariant par rapport aux rotations A_n et aux roto-inversions I_n .

Nous avons montré que R est représenté par une matrice orthogonale, si l'on choisit un système de coordonnées unitaire. Les matrices (2.7), (2.8) et (2.9) sont des exemples de matrices orthogonales. Alternativement, on peut choisir comme axes de coordonnées une base de réseau a, b, c , c'est-à-dire trois translations simples et non coplanaires. Les coordonnées des nœuds du réseau u, v, w sont alors des nombres entiers et tous les termes de la représentation correspondante de R sont dans ce cas des nombres entiers. Désignons la représentation orthogonale par la matrice U , et la représentation à nombres entiers par la matrice N . Les matrices U et N sont semblables puisqu'elles représentent la même opération: il existe une matrice X tel que $N = X^{-1}UX$. La matrice X effectue la transformation du repère du réseau au repère unitaire. En plus, U est semblable à l'une des matrices (2.7), (2.8) ou (2.9). On sait que des matrices semblables possèdent les mêmes traces et mêmes déterminants. Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} \text{trace}(U) &= \pm(2 \cos \phi \pm 1) = \text{nombre entier, et donc} \\ \cos \phi &= \cos(2\pi/n) = \frac{1}{2}N, n \text{ et } N \text{ entiers.} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Les seules valeurs admissibles de n sont donc $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Les structures périodiques ne peuvent être invariantes que par rapport aux axes de rotation $1, 2, 3, 4, 6$ et aux axes de roto-inversion $\bar{1}, \bar{2} = m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ (ou aux axes de roto-réflexion correspondants).

Ce théorème important se réfère aux structures bi- et tridimensionnelles. Il exprime le fait que les seuls polygones réguliers capables de paver le plan

euclidien sont le triangle, le carré et l'hexagone. Une structure périodique à quatre dimensions peut admettre d'autres opérations de symétrie.

2.4.2 Métrique imposée par la symétrie

La figure 2.15 montre que *la présence d'axes de rotation ou de roto-inversion implique une métrique particulière du réseau*. Les axes binaires n'imposent aucune métrique particulière; les lignes de réflexion ne sont compatibles qu'avec un réseau rectangulaire ou losange; les axes quaternaires ne sont compatibles qu'avec un réseau carré (tétragonal); les axes ternaires et sénaires ne sont compatibles qu'avec un réseau triangulaire (hexagonal).

Soient \mathbf{T} une translation quelconque du réseau, \mathbf{S}_1 une réflexion par un plan quelconque du réseau et \mathbf{T}' la translation équivalente à \mathbf{T} par la réflexion \mathbf{S}_1 (fig. 2.16). Les translations $\mathbf{T} - \mathbf{T}'$ et $\mathbf{T} + \mathbf{T}'$ sont alors respectivement perpendiculaire et parallèle au plan. On démontre de manière analogue que

tous les axes de rotation et de roto-inversion (ou de rotoréflexion), éléments de symétrie d'un réseau, sont parallèles à des translations et perpendiculaires à des plans réticulaires.

Il en découle que tout élément de symétrie, à l'exception du centre de symétrie $\bar{1}$, engendre l'existence de translations mutuellement perpendiculaires.

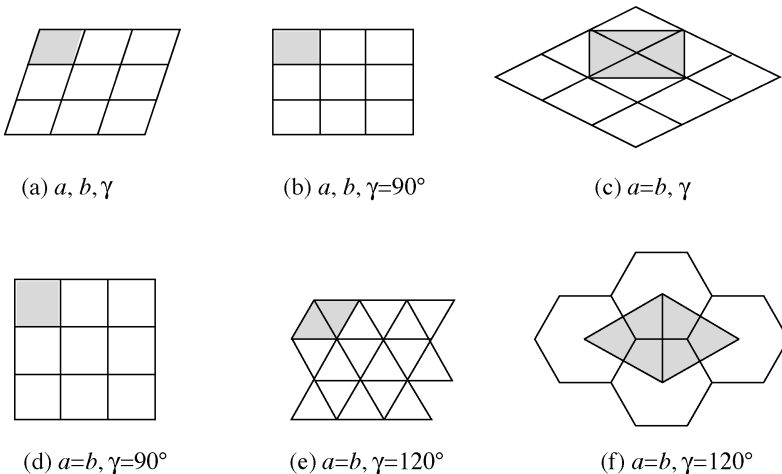


Fig. 2.15 Pavages du plan euclidien bidimensionnel: (a) réseau quelconque, axes binaires 2; (b) rectangles, lignes de réflexion m ; (c) losanges, maille rectangulaire centrée, lignes de réflexion m et lignes de réflexion avec glissement g ; (d) carrés, axes quaternaires 4; (e) triangles, axes ternaires 3; (f) hexagones, axes sénaires 6, même type de maille que (e).

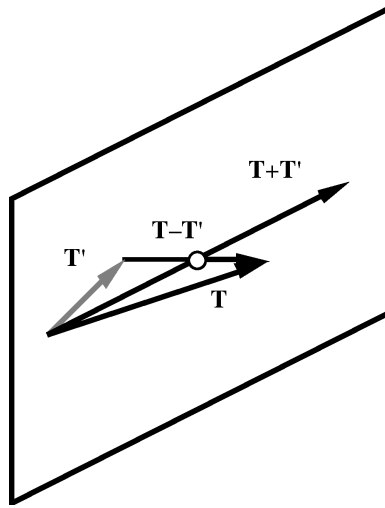


Fig. 2.16 Plan de réflexion et translation.

2.4.3 Groupes ponctuels et groupes d'espace

On appelle groupes ponctuels (§ 2.2.3) les groupes formés par des rotations et des roto-inversions:

Les groupes ponctuels décrivent la symétrie d'objets de dimensions finies.

Les groupes formés entièrement ou en partie par des translations sont d'ordre infini; ces groupes peuvent également comprendre des rotations et des réflexions avec ou sans glissement ainsi que des roto-inversions. Dans le plan euclidien, on les appelle *groupes plans*, dans l'espace tridimensionnel, *groupes d'espace*:

Les groupes d'espace décrivent la symétrie de structures périodiques.

Quelle est la relation entre le groupe d'espace décrivant la symétrie d'une structure cristalline à l'échelle atomique, et le groupe ponctuel décrivant la symétrie du cristal macroscopique correspondant? Par analogie au principe de Bernhardt (§ 1.3.1), un cristal est caractérisé par ses propriétés dans différentes *directions*. Mentionnons comme exemples la vitesse de croissance, les conductivités thermique et électrique, l'élasticité et la piézoélectricité. Considérons la structure périodique représentée dans la figure 2.17; de toute évidence, les propriétés macroscopiques dans les directions des deux grandes flèches sont identiques puisque celles-ci forment des angles égaux avec les flèches des briques. La symétrie de la structure est caractérisée par des séries de lignes de réflexion avec glissement \mathbf{g} et \mathbf{g}' . Le cristal macroscopique par contre possède

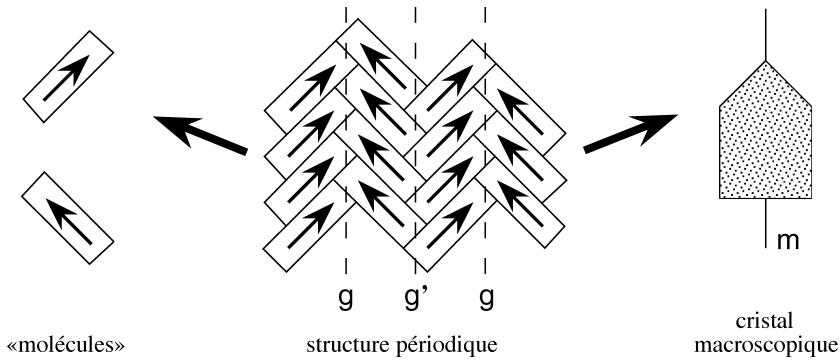


Fig. 2.17 Symétrie d'une structure périodique et du cristal macroscopique.

un plan de réflexion m . En toute généralité, une série d'axes de rotation ou d'axes de roto-inversion de la structure périodique se manifeste comme un seul axe de rotation ou de roto-inversion du cristal macroscopique.

On exprime cette idée de manière plus formelle par la notion de *groupe quotient*. Soit \mathcal{G} un groupe d'ordre m formé par les opérations g_k , $1 \leq k \leq m$, et \mathcal{S} un sous-groupe d'ordre s . L'ensemble $g_i\mathcal{S}$ obtenu en multipliant toutes les opérations de \mathcal{S} avec une opération g_i de \mathcal{G} est une *classe de gauche* de \mathcal{S} : $g_i\mathcal{S}$ est identique à \mathcal{S} si g_i est compris dans \mathcal{S} ; $g_i\mathcal{S}$ n'a pas d'opération en commun avec \mathcal{S} si g_i n'est pas compris dans \mathcal{S} . L'ensemble $\mathcal{S}g_i$ est une *classe de droite* de \mathcal{S} . Un *sous-groupe normal* \mathcal{N} d'ordre n est défini par $g_i^{-1}\mathcal{N}g_i = \mathcal{N}$ pour toute opération g_i , donc $g_i\mathcal{N} = \mathcal{N}g_i$. \mathcal{N} subdivise \mathcal{G} en m/n classes et chaque opération g_k appartient à une seule classe de \mathcal{N} . Les classes de \mathcal{N} forment un groupe d'ordre $q = m/n$ appelé *groupe quotient* de \mathcal{N} , $\mathcal{Q} = \mathcal{G}/\mathcal{N}$. \mathcal{N} correspond à l'opération unité de \mathcal{Q} ; q est l'index de \mathcal{N} dans \mathcal{G} .

Le groupe des translations \mathcal{T} est un sous-groupe normal et abélien du groupe d'espace \mathcal{E} . Les opérations de \mathcal{E} appartiennent chacune à une des q classes de \mathcal{T} , q étant l'index de \mathcal{T} dans \mathcal{E} . \mathcal{T} contient toutes les opérations (E, \mathbf{T}) (§ 2.2.4). Selon (2.2), $(R, \mathbf{t})(E, \mathbf{T}) = (R, R\mathbf{T} + \mathbf{t}) = (R, \mathbf{t}')$ puisque $R\mathbf{T}$ est une translation du réseau. La $k^{\text{ième}}$ classe de \mathcal{T} contient donc toutes les opérations $(R_k, \mathbf{t}_1), (R_k, \mathbf{t}_2), \dots$, avec la même rotation ou roto-inversion R_k et différentes translations. On trouve autant de classes que d'opérations R_k .

Le groupe ponctuel \mathcal{P} est isomorphe au groupe quotient du groupe des translations, à chaque élément de \mathcal{P} correspond un élément de \mathcal{E}/\mathcal{T} . \mathcal{P} comprend les opérations $R_1 = E, R_2, \dots, R_k, \dots, R_p$.

La structure de la figure 2.17 illustre ces considérations. Le groupe plan est composé de deux classes: les opérations (E, \mathbf{T}) qui génèrent à partir

d'une brique donnée (par exemple avec une flèche orientée vers la droite) toutes les briques avec la même orientation, et les opérations $(l_2, \mathbf{t} + \mathbf{T})$ qui génèrent toutes les briques avec l'autre orientation (avec une flèche orientée vers la gauche; \mathbf{t} est la demi-translation parallèle à \mathbf{g}). Le groupe ponctuel contient les opérations E et l_2 , c'est-à-dire qu'il est généré par un plan de réflexion m .

*On appelle **classes cristallines** les groupes ponctuels compatibles avec un réseau cristallin, et donc formés des opérations $A_1, A_2, A_3, A_4, A_6, l_1, l_2, l_3, l_4, l_6$ et de leurs puissances.*

2.5 Classes et systèmes cristallins

2.5.1 Notion de classe

Le mot *classe* est utilisé pour désigner des ensembles très divers. Il ne faut pas confondre la notion de classe d'un sous-groupe normal introduite ci-dessus, et la notion de classe d'équivalence. Une *classe d'équivalence* est formée par des *opérations semblables* (ou conjuguées). Soit \mathcal{G} un groupe d'ordre m formé par les opérations \mathbf{g}_k , $1 \leq k \leq m$. La classe d'équivalence de l'opération \mathbf{g}_x contient toutes les opérations $\mathbf{g}_k^{-1} \mathbf{g}_x \mathbf{g}_k$, $1 \leq k \leq m$. Le mot *classe* est donc généralement utilisé pour désigner des ensembles qui comprennent des objets d'un certain type: les classes d'un sous-groupe normal \mathcal{N} de \mathcal{G} regroupent les opérations $\mathbf{g}_i \mathcal{N}$; une classe d'équivalence est composée d'opérations semblables qui effectuent des transformations équivalentes; les classes cristallines classifient les cristaux selon leur symétrie; les classes de Laue regroupent les classes cristallines (§ 2.5.4, 2.5.5 et 2.5.7). On groupe également les éléments de symétrie en classes. Dans la figure 2.17 par exemple, les lignes de réflexion avec glissement \mathbf{g} forment une classe, les lignes \mathbf{g}' en forment une autre. Certaines classes, comme par exemple les classes cristallines, sont également des groupes.

2.5.2 Générateurs de groupes

Les groupes cristallographiques peuvent être générés par un nombre restreint d'opérations de symétrie. Un groupe cyclique, par exemple, est généré par une seule opération. Au lieu de générer un groupe par des opérations, on peut également le générer par des éléments de symétrie. Les figures 2.18 et 2.19 montrent les générateurs les plus utiles.

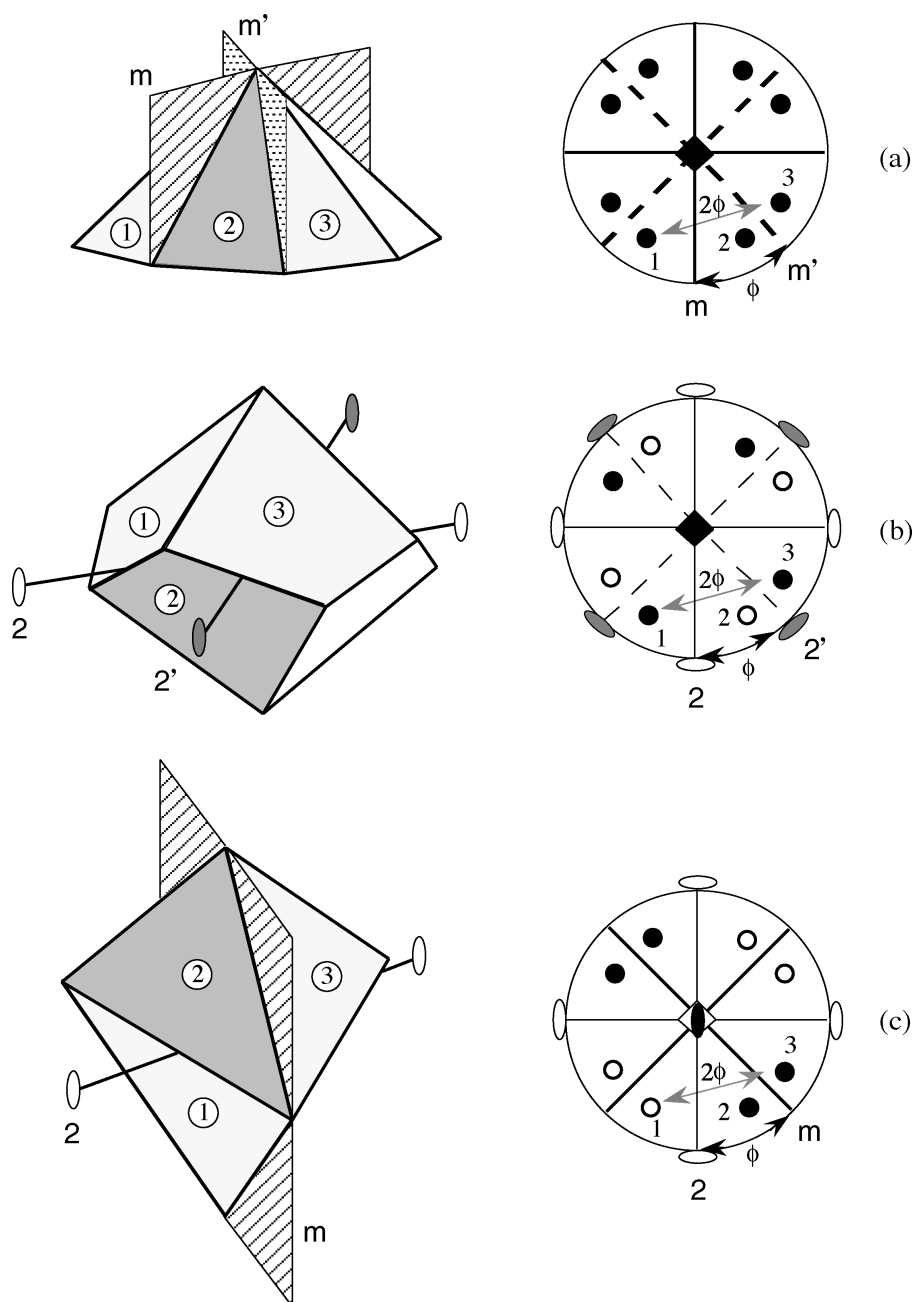


Fig. 2.18 Combinaison de deux plans de réflexion (a), de deux axes binaires (b), ainsi que d'un plan de réflexion et d'un axe binaire (c). Dans les projections stéréographiques, le symbole ● représente une face au-dessus et le symbole ○ une face en dessous du plan de projection.

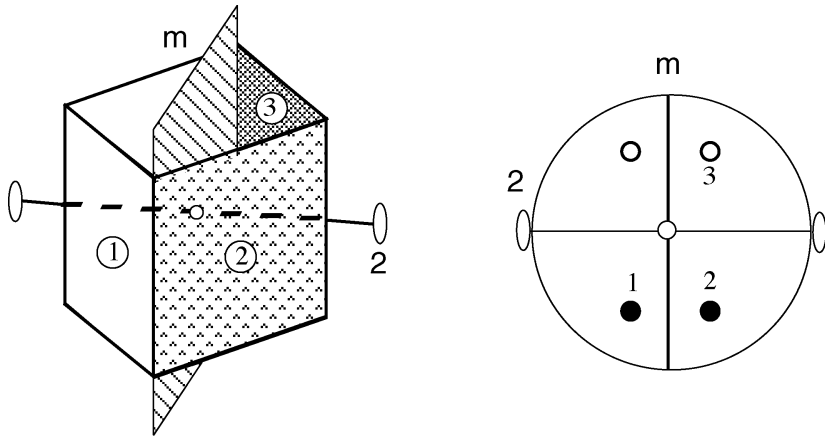


Fig. 2.19 Un plan de réflexion, un axe binaire et un centre de symétrie.

Deux plans de réflexion, dont l'intersection forme un angle ϕ , génèrent un axe de rotation de période 2ϕ . La figure 2.18(a) montre deux plans de réflexion qui forment un angle de 45° et créent une rotation par 90° . Les produits multiples des deux réflexions résultent en un axe quaternaire et un total de quatre plans de réflexion qui appartiennent à deux classes d'équivalence différentes. Pour tout n , deux plans formant un angle $\phi = \pi/n$ génèrent un axe n et un total de n plans qui appartiennent à deux classes si n est pair, et à une seule classe si n est impair.

Deux axes binaires, dont l'intersection forme un angle ϕ , génèrent un axe de rotation de période 2ϕ normal au plan des axes binaires. La figure 2.18(b) montre deux axes binaires qui forment un angle de 45° et créent une rotation par 90° . Les produits multiples des deux rotations de 180° résultent en un axe quaternaire et un total de quatre axes binaires qui appartiennent à deux classes d'équivalence différentes. Pour tout n , deux axes binaires formant un angle $\phi = \pi/n$ génèrent un axe n et un total de n axes binaires qui appartiennent à deux classes si n est pair, et à une seule classe si n est impair.

Un plan de réflexion et un axe binaire, dont l'intersection forme un angle ϕ , génèrent un axe de rotoréflexion de période 2ϕ (ou un axe de roto-inversion correspondant). La figure 2.18(c) montre un plan de réflexion et un axe binaire qui forment un angle de 45° et qui créent une rotoréflexion par 90° . Les produits multiples des deux opérations résultent en un axe $\bar{4}$, deux plans de réflexion et deux axes binaires.

Un plan de réflexion et un axe binaire (ou tout axe d'ordre pair) perpendiculaire au plan génèrent un centre d'inversion (fig. 2.19 ou fig. 2.18(c) avec $\phi = 90^\circ$). Deux de ces trois éléments génèrent le plus petit groupe non cyclique (mais abélien): il s'agit d'un groupe d'ordre 4 comprenant les opérations E , A_2 , I_1 et I_2 .

2.5.3 Génération de groupes ponctuels

Nous dérivons d'abord les quatre types de groupes ponctuels qui comprennent uniquement des rotations (opérations de première espèce). Ces groupes décrivent la symétrie d'objets *chiraux*. Un objet chiral n'est pas superposable avec son image obtenu par réflexion dans un miroir. Un objet chiral et son image par réflexion forment une *paire énantiomorphe*. Citons comme exemples les deux mains gauche et droite, ou deux vis dont l'une tourne dans le sens habituel et l'autre dans le sens opposé.

On déduit deux types de groupes de rotations des considérations des pages précédentes (§ 2.5.2):

- les groupes cycliques caractérisés par un axe p d'ordre p ;
- les groupes caractérisés par un axe p d'ordre p perpendiculaire à p axes binaires dont un exemple est donné dans la figure 2.18(b) (rappelons que ces axes binaires forment deux classes d'équivalence si p est pair et une seule classe si p est impair).

On dérive les autres groupes de rotations de la manière suivante. Deux axes de rotation p et q d'ordre p et q , dont l'intersection forme un angle quelconque, génèrent d'autres axes de rotation. Autour de p , on obtient p axes d'ordre q : $q, q', q'', \dots, q^{(p-1)}$ qui appartiennent à une même classe d'équivalence; autour de q , on obtient q axes d'ordre p : $p, p', p'', \dots, p^{(q-1)}$ qui appartiennent à une même classe d'équivalence. On trouve en plus des axes binaires, bissectrices des angles formés par les axes d'une même classe. La figure 2.20 montre la

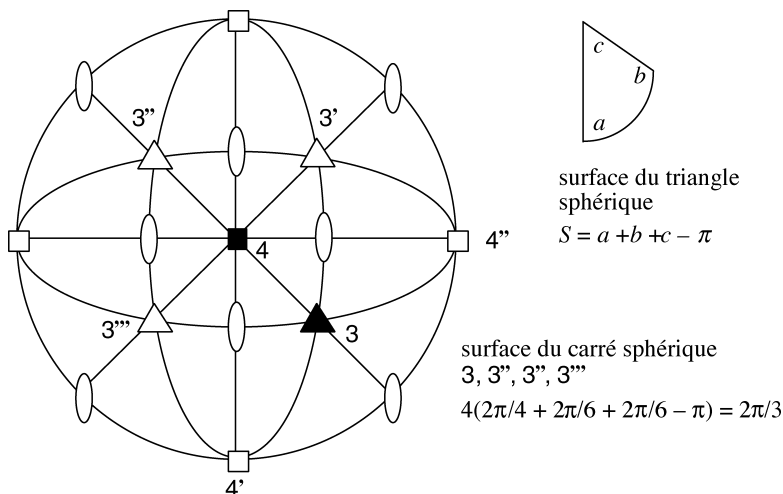


Fig. 2.20 Un axe 4 et un axe 3 génèrent les axes $3', 3'', 3''', 4', 4''$. Ils génèrent également des axes binaires.

combinaison d'un axe quaternaire $p = 4$ et d'un axe ternaire $q = 3$ en projection stéréographique. Les axes ainsi générés créent d'autres axes dont les pôles de la projection sphérique (§ 1.3.4) forment des polygones sphériques réguliers. Si le groupe résultant est d'ordre fini, un nombre fini de polygones de même type (carrés ou triangles dans la figure 2.20) pavent la sphère. Les formules de la trigonométrie sphérique donnent pour la surface d'un polygone régulier d'ordre p :

$$S_{\text{polygone}} = p(2\pi/p + 2\pi/q - \pi); \text{ surface de la sphère } S_{\text{sphère}} = 4\pi.$$

Le pavage par un nombre fini de polygones sphériques donne $P = S_{\text{sphère}}/S_{\text{polygone}} = \text{entier}$ d'où résultent les valeurs admissibles pour p et q :

$$P = 4q/(2q + 2p - pq) > 0 \text{ et entier, pavage de } p\text{-gones.}$$

$$Q = 4p/(2p + 2q - pq) > 0 \text{ et entier, pavage de } q\text{-gones.}$$

Un axe binaire et un axe d'ordre $p > 2$, dont l'intersection forme un angle différent de 90° , génèrent un axe d'ordre $q > 2$. Il suffit donc de considérer les solutions de ces équations en nombres entiers pour p et $q > 2$ (l'angle d'intersection de 90° ayant été discuté ci-dessus):

$$p = 3, q = 3: P = Q = 4 \quad \text{tétraèdre}$$

$$p = 3, q = 4: P = 8, Q = 6 \quad \text{octaèdre et cube}$$

$$p = 3, q = 5: P = 20, Q = 12 \quad \text{icosaèdre et dodécaèdre.}$$

Ces rotations forment les groupes qui décrivent les symétries des *polyèdres réguliers* ou *platoniciens*.

Finalement, le groupe de rotation continu d'ordre infini décrit la symétrie de la sphère (dans la littérature mathématique, on l'appelle SO_3).

A partir des groupes de rotation, on peut en obtenir d'autres en ajoutant des plans de réflexion parallèles ou perpendiculaires aux axes de rotation de telle manière qu'ils ne génèrent pas de nouveaux axes. Par ce procédé, on construit tous les groupes ponctuels. Nous décrivons par la suite en détail ceux qui sont compatibles avec un réseau de translation, c'est-à-dire les classes cristallines.

On trouve dans la littérature deux nomenclatures différentes pour les groupes ponctuels. La nomenclature de *Schoenflies*, traditionnelle, est la plus ancienne. Elle fait abstraction du système des coordonnées et est par ce fait préférée surtout en mathématiques et en chimie. Cependant elle exprime mal la relation entre classes cristallines et groupes d'espace. Elle admet comme éléments de symétrie

les axes de rotation et de rotoréflexion. La nomenclature selon *Hermann-Mauguin* (ou *internationale*) permet de caractériser les classes cristallines et les groupes d'espace de manière cohérente. Elle est utilisée aujourd'hui dans tous les travaux sur les structures cristallines. Elle admet comme éléments de symétrie les axes de rotation et de roto-inversion. Nous donnerons les symboles conventionnels de chacune des nomenclatures, mais dans la discussion nous utiliserons les symboles internationaux uniquement. Dans un premier temps, nous introduirons les symboles sans entrer dans tous les détails. La discussion complète (§ 2.5.9) ne pourra être donnée qu'après la présentation des systèmes cristallins. On trouve dans la figure 2.25 les représentations tridimensionnelles des éléments de symétrie et des exemples de cristaux polyédriques et dans la figure 2.28 les projections stéréographiques correspondantes.

2.5.4 Les 32 classes cristallines: groupes axiaux

Parmi les éléments de symétrie d'un groupe axial figure au maximum un seul axe d'ordre supérieur à 2. Le tableau 2.22 énumère ces groupes. Il est complété par les remarques suivantes:

- Les groupes du type $\frac{x}{m}$ et $\frac{x}{m}m$ ne sont définis que pour x pair. L'élément de symétrie \bar{x} avec $x = 4n + 2$ ($x = 2, 6, 10, \dots$) est équivalent à un axe de rotation d'ordre $2n + 1$ normal à un miroir m (tab. 2.7). $\frac{x}{m}$ avec x impair représente donc un groupe cyclique qui figure parmi les groupes \bar{x} . De même, $\frac{x}{m}m$ avec x impair figure parmi les groupes $\bar{x}m$.
- Les groupes xm comprennent les opérations correspondant à un axe x et x plans de réflexion m parallèles à l'axe (fig. 2.18(a)). Ces plans de réflexion sont tous équivalents (c'est-à-dire qu'ils appartiennent à une même classe d'équivalence) si x est impair, et ils forment deux classes si x est pair (fig. 2.21). Les symboles internationaux $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ énumèrent les différentes

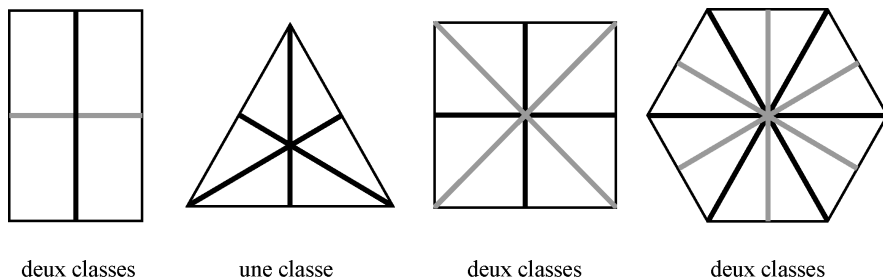


Fig. 2.21 Classes d'équivalence des plans de réflexion dans $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

Tableau 2.22 Les 7 types de classes cristallines axiaux.

Type de groupe	Groupe généré par	Ordre du groupe	Symboles internationaux
x	un seul axe de rotation	x	1, 2, 3, 4, 6
\bar{x}	un seul axe de roto-inversion	x (x pair) $2x$ (x impair)	$\bar{1}, m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
$\frac{x}{m}$	plan m <i>normal</i> à un axe x	$2x$ (x pair)	$\frac{2}{m}, \frac{4}{m}, \frac{6}{m}$ (2/m, 4/m, 6/m)
xm	plan m <i>parallèle</i> à un axe x	$2x$	$mm2, 3m, 4mm, 6mm$
$x2$	axe 2 <i>normal</i> à un axe x	$2x$	222, 32, 422, 622
$\bar{x}m$ ou $\bar{x}2$	plan m <i>parallèle</i> à un axe \bar{x} , ou axe 2 <i>normal</i> à un axe \bar{x}	$2x$ (x pair) $4x$ (x impair)	$\bar{3}\frac{2}{m}, \bar{4}2m, \bar{6}m2$ ($\bar{3}m, \bar{4}m2, \bar{6}2m$)
$\frac{x}{m}m$	plan m <i>parallèle</i> à un axe $\frac{x}{m}$, ou axe 2 <i>normal</i> à un axe $\frac{x}{m}$	$4x$ (x pair)	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}, \frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}, \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ ($mmm, 4/mmm, 6/mmm$)

classes d'éléments de symétrie. Le symbole de l'axe de rotation x occupe la première place sauf si $x = 2$ (§ 2.5.9).

- Les groupes $x2$ possèdent la même structure que les groupes xm (§ 2.5.11). Ils comprennent les opérations correspondant à un axe x et x axes binaires perpendiculaires à l'axe (fig. 2.18(b)). Ces axes binaires sont tous équivalents si x est impair, et ils forment deux classes si x est pair. Puisque ces groupes ne contiennent pas d'opérations de réflexion, ils décrivent des objets chiraux.
- Les groupes $\bar{x}m$, $\bar{x}2$ possèdent également la même structure que les groupes xm . La figure 2.18(c) montre un exemple. Si x est impair, les axes binaires sont normaux aux plans de réflexion; si x est pair, les axes binaires sont obliques par rapport aux plans de réflexion. $\bar{4}m2$ et $\bar{6}2m$ sont des symboles alternatifs pour $\bar{4}2m$ et $\bar{6}m2$ (§ 2.5.9).
- Un plan de réflexion normal à un axe d'ordre pair génère un centre de symétrie (fig. 2.19). Les groupes $\frac{2}{m}, \frac{4}{m}, \frac{6}{m}, \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}, \frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}, \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ et $\bar{3}\frac{2}{m}$ sont donc centrosymétriques. Les *symboles abrégés* pour ces groupes (2/m, 4/m, 6/m, mmm, 4/mmm, 6/mmm et $\bar{3}m$) se prêtent mieux aux systèmes de traitement de texte.
- Les types x , \bar{x} et x/m comprennent tous les groupes caractérisés par *une et une seule* direction de symétrie. Les autres groupes en possèdent plusieurs.

2.5.5 Les 32 classes cristallines: groupes tétraédriques et octaédriques

Les 5 *polyèdres réguliers* ou *platoniciens* (fig. 2.26) sont connus depuis l’Antiquité et ont joué un rôle important dans la philosophie aristotélicienne et médiévale. Ils symbolisent entre autres les éléments alchimiques (tab. 2.23). Les faces d’un polyèdre régulier sont des polygones réguliers. Il n’y a qu’un seul type de sommet, qu’un seul type d’arête, et qu’un seul type de face (les polyèdres sémi-réguliers ou archimédiens sont composés de faces régulières, mais inéquivalentes, par exemple des triangles et des carrés).

Si l’on remplace les sommets de l’octaèdre par des faces et les faces par des sommets, on obtient le cube. Partant du cube, on obtient l’octaèdre par la même méthode. Le cube et l’octaèdre sont des *polyèdres duals*. De même, le dodécaèdre et l’icosaèdre sont des polyèdres duals, tandis que le tétraèdre est le dual de lui-même. Il découle de ces propriétés que les 5 polyèdres réguliers représentent 3 types de symétrie: tétraédrique, octaédrique et icosaédrique (tab. 2.23). Les groupes icosaédriques comprennent des axes d’ordre 5 et ne sont donc pas cristallographiques.

Les éléments de symétrie des groupes *tétraédriques* et *octaédriques* sont orientés selon les *directions caractéristiques d’un cube* (fig. 2.25):

- arêtes 3 directions;
- diagonales spatiales 4 directions;
- diagonales des faces 6 directions.

En effet, le tétraèdre s’inscrit aisément dans le cube (sect. 5.4, fig. 5.12). Nous avons dérivé ci-dessus (§ 2.5.3) les deux groupes comprenant seulement des rotations, un groupe tétraédrique et un groupe octaédrique. En ajoutant des plans de réflexion perpendiculaires ou parallèles aux axes de rotation ou encore dans les positions bissectrices, on arrive aux 5 groupes du tableau 2.24.

Tableau 2.23 Caractéristiques des polyèdres réguliers.

Polyèdre	Alchimie	Nb. de faces à (x) arêtes	Nb. de sommets à (x) arêtes	Nombre d’arêtes
tétraèdre	feu	4 (3)	4 (3)	6
octaèdre	air	8 (3)	6 (4)	12
cube	terre	6 (4)	8 (3)	12
icosaèdre	eau	20 (3)	12 (5)	30
dodécaèdre	quintessence	12 (5)	20 (3)	30

Tableau 2.24 Les 5 groupes tétraédriques et octaédriques (*cubiques*).

Symbole	Arêtes	Diagonales spatiales	Diagonales des faces	Commentaires
23	2	3	-	tetraèdre chiral
$\frac{2}{m}\bar{3}$	$\frac{2}{m}$	$\bar{3}$	-	23 plus inversion
$\bar{4}3m$	$\bar{4}$	3	m	symétrie du tétraèdre
432	4	3	2	octaèdre chiral
$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}$	$\bar{3}$	$\frac{2}{m}$	symétrie de l'octaèdre

Pour les deux groupes centrosymétriques $\frac{2}{m}\bar{3}$ et $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, on utilise habituellement les symboles abrégés $m\bar{3}$ et $m\bar{3}m$. *On remarque que tous les 5 groupes sont caractérisés par des axes ternaires le long les diagonales spatiales du cube.*

2.5.6 Groupes ponctuels non cristallographiques

L'énumération des groupes ponctuels non cristallographiques est tout à fait analogue à celle des classes cristallines:

- type x: 5, 7, 8, 9, 10, , ∞
- type \bar{x} : $\bar{5}$, $\bar{7}$, $\bar{8}$, $\bar{9}$, $\bar{10}$,
- type x/m: 8/m, 10/m, , ∞/m (x pair)
- type xm: 5m, 7m, 8mm, 9m, 10mm, , ∞m
- type x2: 52, 72, 822, 92, 10 2 2, , $\infty 2$
- type $\bar{x}2$: $\bar{5}\frac{2}{m}$, $\bar{7}\frac{2}{m}$, $\bar{8}2m$, $\bar{9}\frac{2}{m}$, $\bar{10}m2$,
- type $\frac{x}{m}\frac{2}{m}$: $\frac{8}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$, $\frac{10}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$, , $\frac{\infty}{m}\frac{2}{m}$ (x pair)
- icosaédrique: 235 , $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$ (fig. 2.27)
- sphérique: $\infty\infty$, $\frac{\infty}{m}\frac{\infty}{m}$

Les groupes sphériques sont mieux connus par les symboles $\infty\infty = SO_3$ (groupe continu de toutes les rotations de l'espace euclidien tridimensionnel, représenté par toutes les matrices orthogonales avec déterminant + 1) et $\frac{\infty}{m}\frac{\infty}{m} = O_3$ (groupe représenté par toutes les matrices orthogonales tridimensionnelles).

Les cinq groupes continus possédant un axe de rotation unique peuvent être représentés par les objets suivants (fig. 2.29):

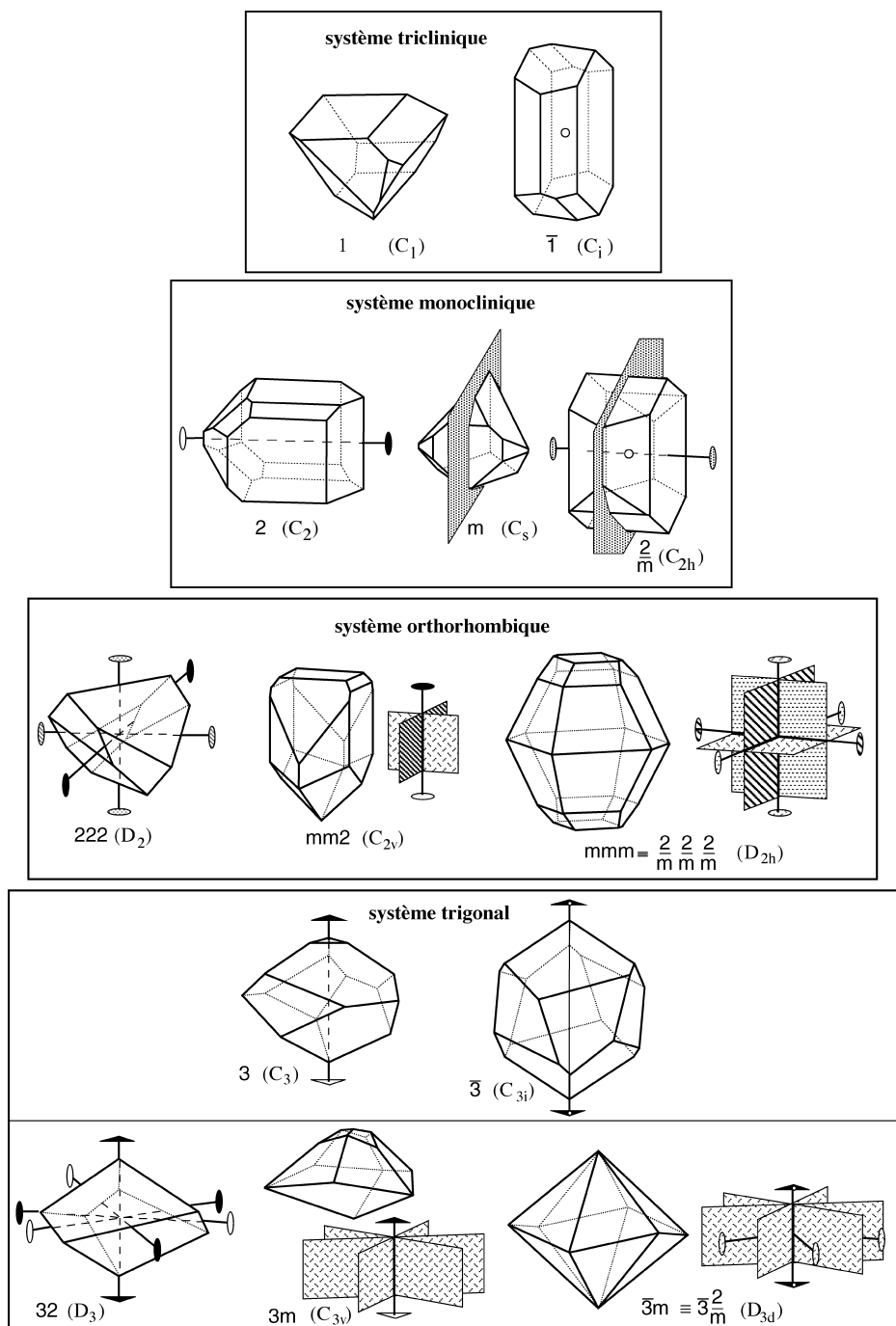


Fig. 2.25 Représentations tridimensionnelles des 32 classes cristallines.

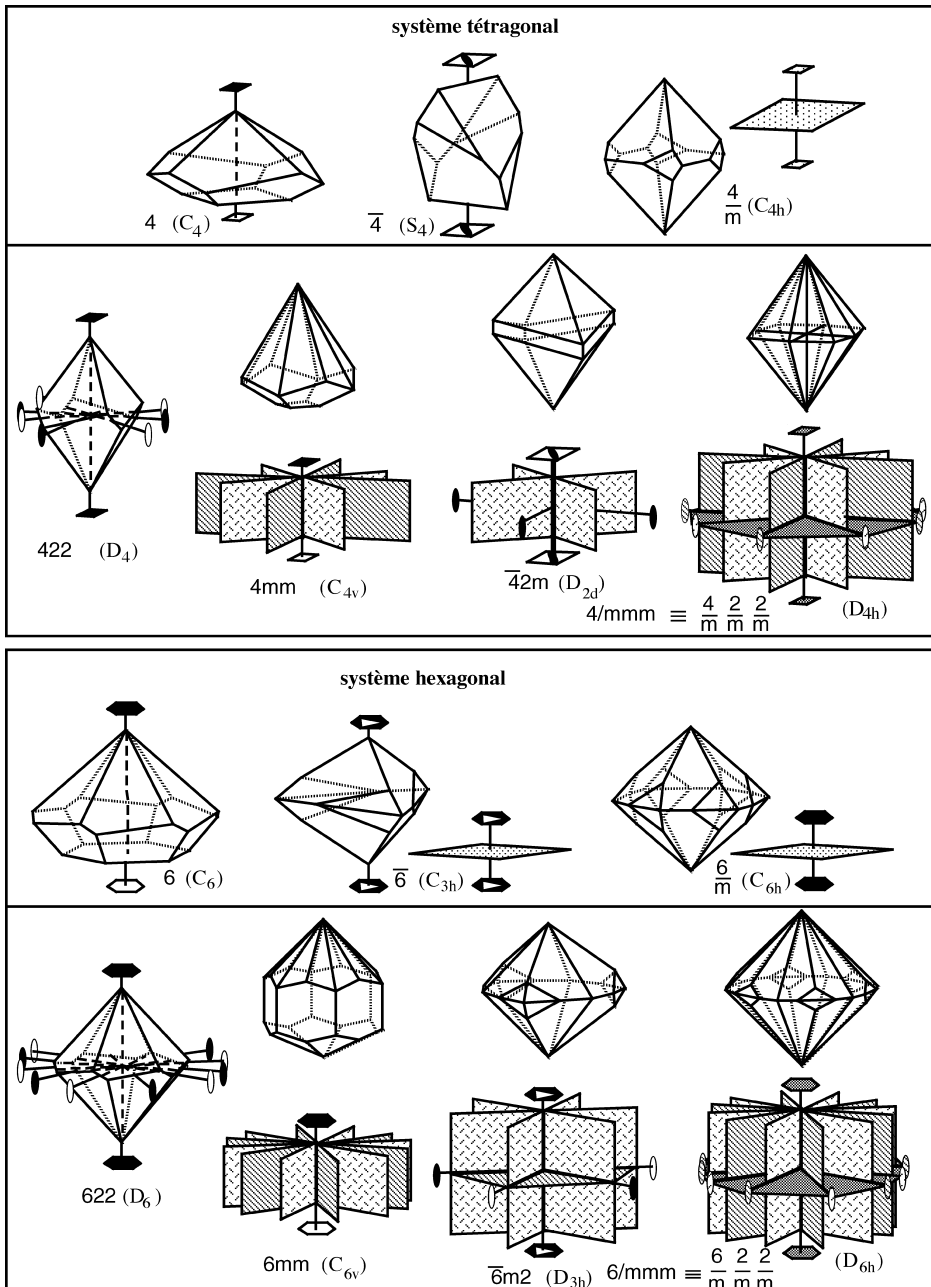


Fig. 2.25 (suite).

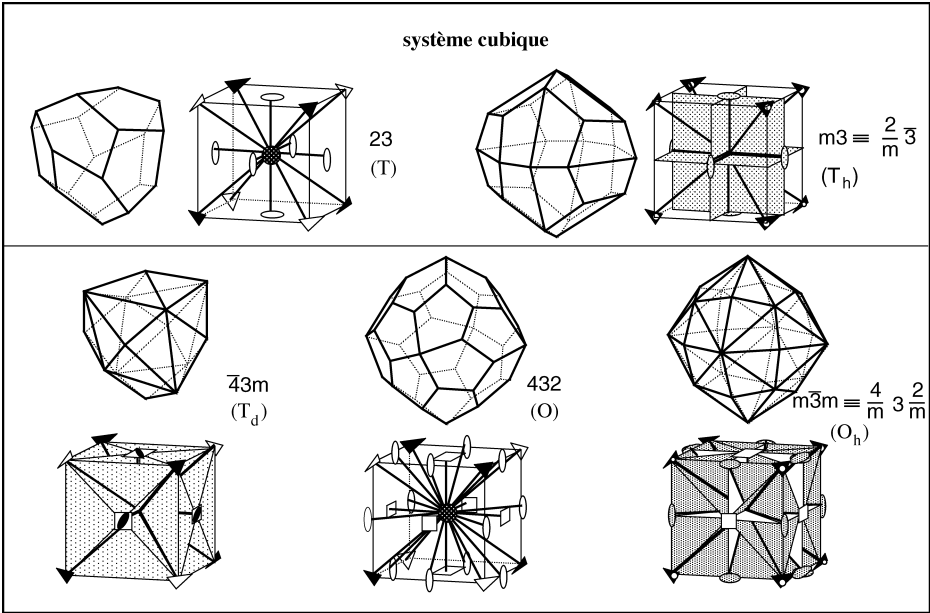


Fig. 2.25 (fin).

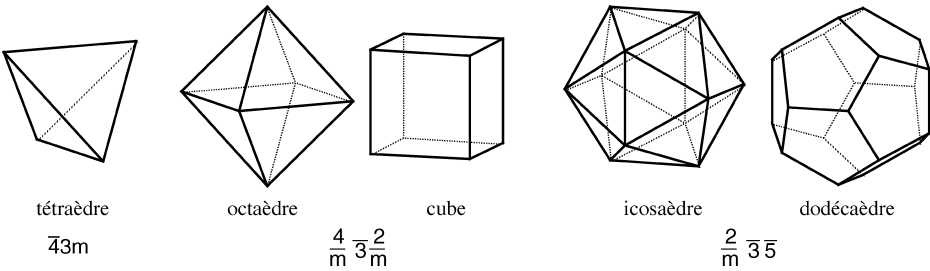


Fig. 2.26 Les 5 polyèdres platoniciens.

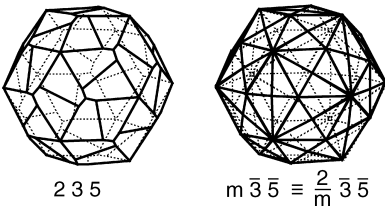


Fig. 2.27 Polyèdres à 60 et à 120 faces possédant les symétries non cristallographiques icosaédriques.

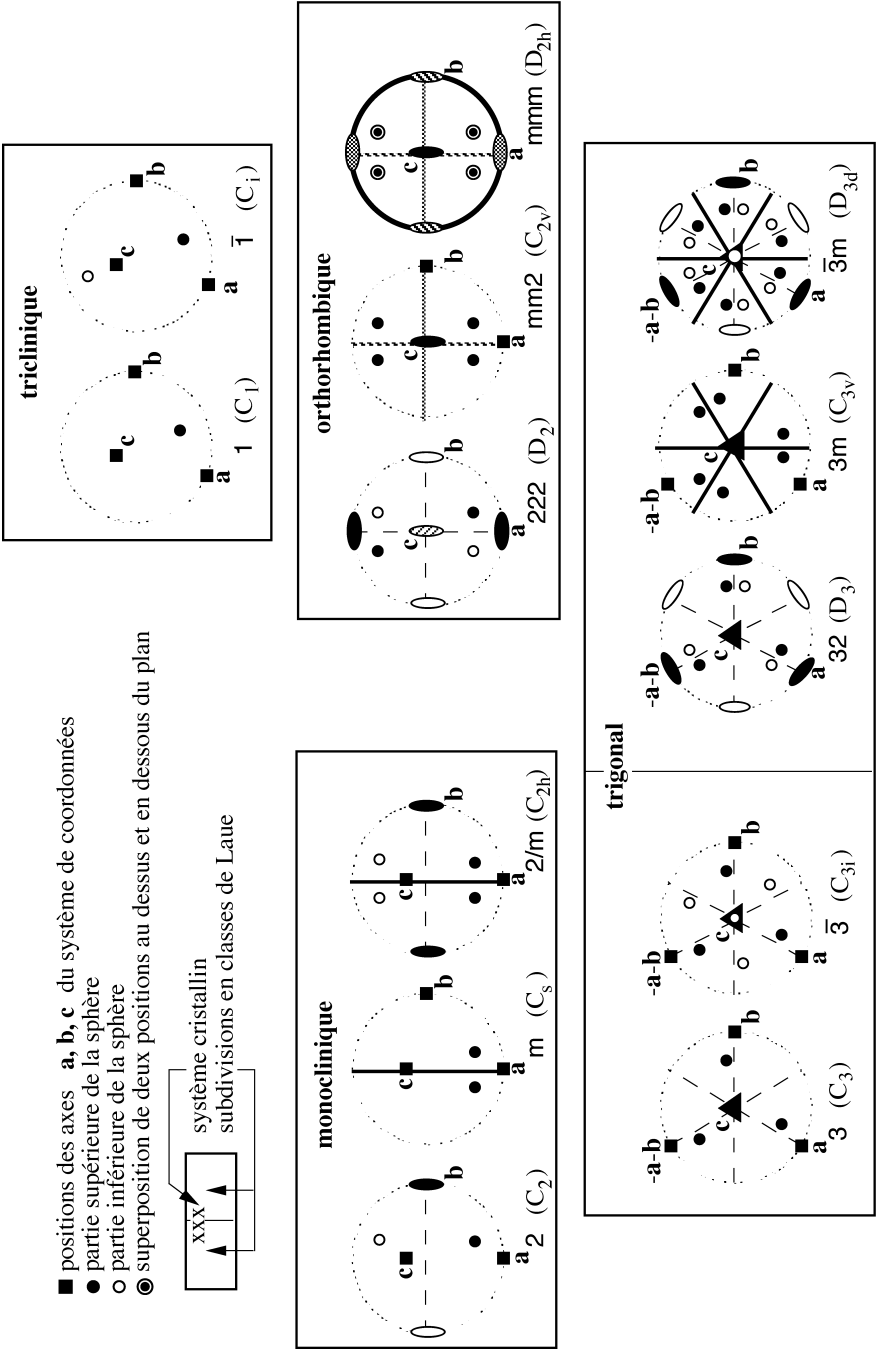


Fig. 2.28 Projections stéréographiques des éléments de symétrie et des positions équivalentes des 32 classes cristallines.

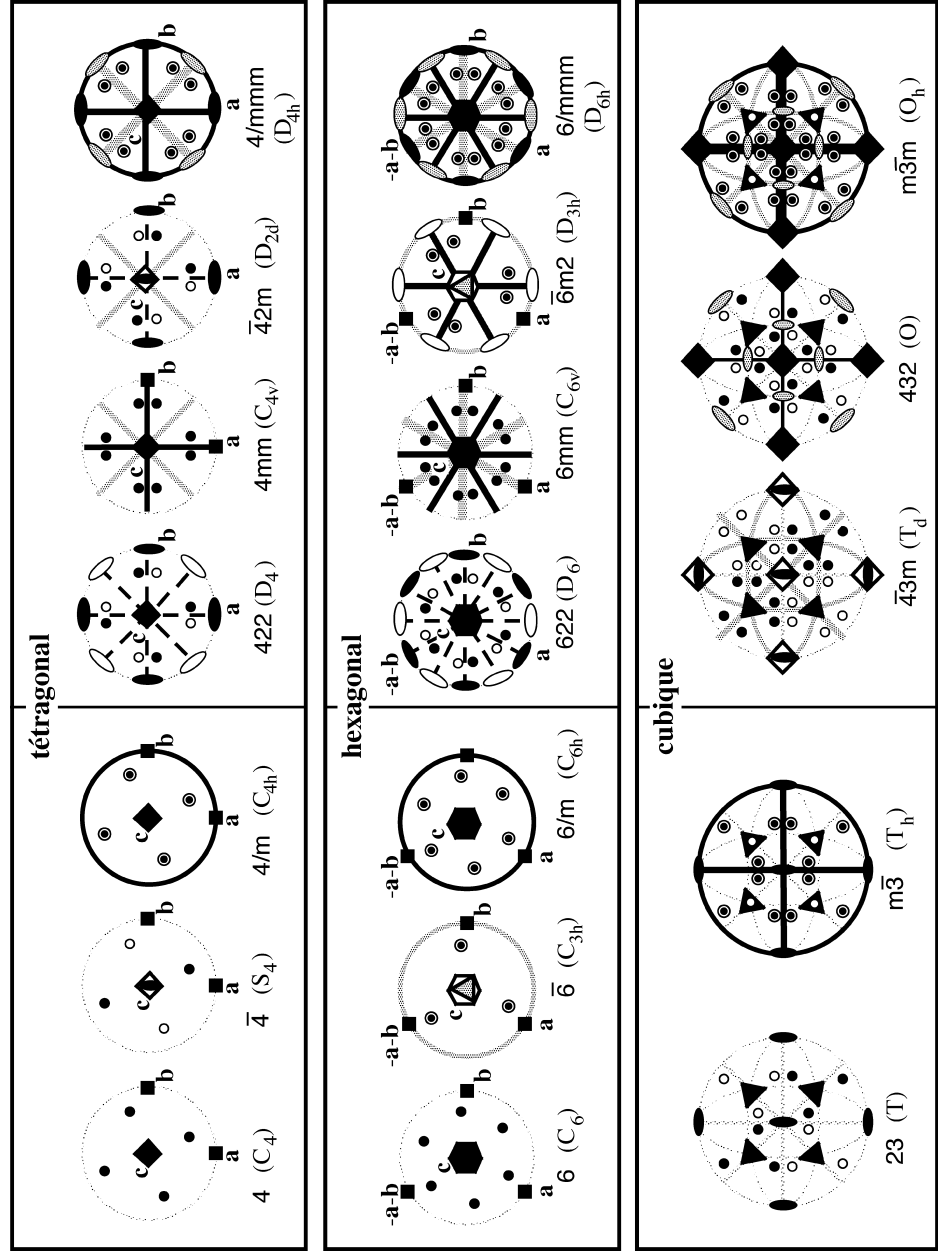


Fig. 2.28 (suite et fin).

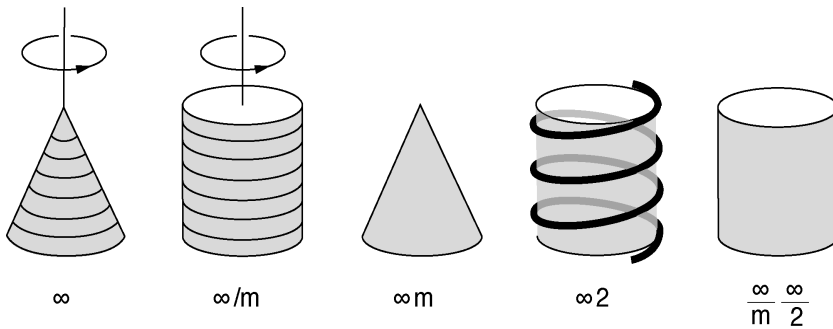


Fig. 2.29 Les cinq groupes continus possédant un axe de rotation unique.

- ∞ : cône de révolution tournant autour de son axe;
- ∞/m : cylindre de révolution tournant autour de son axe, vecteur axial (par exemple champ magnétique);
- ∞m : cône de révolution, vecteur polaire (par exemple champ électrique);
- $\infty 2$: vis cylindrique;
- $\frac{\infty}{m} \frac{2}{m}$: cylindre de révolution.

2.5.7 Les 11 classes de Laue

Le centre de symétrie joue un rôle particulier parmi tous les éléments de symétrie. Toutes les propriétés d'un cristal centrosymétrique sont représentées par des fonctions paires ce qui constitue un avantage mathématique incontestable. La détermination expérimentale de la présence d'un centre de symétrie n'est cependant pas toujours aisée. Beaucoup de propriétés anisotropes sont centrosymétriques même si le cristal ne l'est pas (par exemple conductibilités linéaires thermique et électrique, élasticité linéaire, § 6.4.2). La diffraction des rayons X produit souvent des diffractogrammes centrosymétriques indépendamment de la symétrie du cristal (loi de Friedel, § 3.7.3).

Une classe de Laue comprend toutes les classes cristallines (groupes ponctuels) qu'on ne peut distinguer par les méthodes insensibles à la présence d'un centre de symétrie. Les groupes appartenant à une même classe de Laue se distinguent donc surtout par la présence ou l'absence de l'inversion. Les figures 2.25 et 2.28 montrent cette classification des groupes par les encadrements. Les classes de Laue sont identifiées par les symboles des groupes centrosymétriques correspondants:

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

Les classes de Laue représentent une classification des classes cristallines. Les autres significations du mot *classe* ont été mentionnées dans le paragraphe 2.5.1.

2.5.8 Les 7 systèmes cristallins

Les systèmes cristallins représentent une autre classification des classes cristallines (fig. 2.25 et 2.28). Nous avons discuté dans les sections 2.4.1 et 2.4.2 les relations qui existent entre éléments de symétrie et réseaux de translation. En particulier, nous avons montré que (a) la présence d'axes de rotation et de roto-inversion implique une métrique particulière du réseau; et (b) les axes de rotation et de roto-inversion sont parallèles à des translations et perpendiculaires à des plans réticulaires. Si par exemple un cristal appartient à la classe cristalline 2, on peut choisir une base de réseau **a**, **b**, **c** avec deux angles droits: en choisissant **b** parallèle à l'axe binaire et **a** et **c** parallèles à deux translations appartenant au plan réticulaire normal à **b**, on obtient $\alpha = \gamma = 90^\circ$. La classe 2 ne permet en général pas de choisir un repère possédant une symétrie plus élevée: il s'agit donc d'une base de symétrie maximale. Pour un cristal de la classe **m**, on peut choisir une base analogue avec **b** perpendiculaire et **a** et **c** parallèles au plan de réflexion. On dérive aisément les types de métrique de symétrie maximale découlant des autres classes cristallines.

Un système cristallin comprend toutes les classes cristallines qui permettent de choisir le même type de repère de symétrie maximale.

*A chaque système cristallin correspond donc une base de réseau (c'est-à-dire un repère **a**, **b**, **c**) particulière dite canonique. La maille de la structure cristalline qui résulte d'un tel choix peut être simple ou multiple (§ 1.4.1).*

Dans les exemples ci-dessus, c'est la présence d'un axe binaire ou d'un plan de réflexion qui permet le choix d'un repère avec deux angles droits. Cependant, un cristal avec une telle métrique ne possède pas nécessairement une de ces symétries: une telle métrique, due non pas à la symétrie mais au hasard, n'existera qu'à une température et à une pression données, tandis que le type de métrique découlant de la symétrie n'est pas fonction des conditions ambiantes. *Il importe de distinguer entre la métrique imposée par la symétrie et la métrique due au hasard:*

Les systèmes cristallins sont une classification des groupes de symétrie. Ils ne sont pas une classification des différents types de métrique.

La symétrie détermine le type de métrique, mais la métrique ne détermine pas la symétrie.

Le tableau 2.30 des sept systèmes cristallins est complété par les remarques suivantes:

- $2/m$ ($= \frac{2}{m}$) définit *une seule direction* de symétrie binaire puisque la normale au plan de réflexion (axe $\bar{2}$) coïncide avec l'axe binaire 2; $2/m$ admet le même type de métrique que m et 2.
- Selon une ancienne tradition d'origine minéralogique, on identifie la direction unique de l'axe 2 ou de la normale à m du *système monoclinique* avec **b**; la valeur de β est donc quelconque tandis que $\alpha = \gamma = 90^\circ$. Dans les autres systèmes cristallins non cubiques, *on choisit toujours c parallèle à l'axe unique* (axe ternaire, quaternaire ou sénaire). Il serait logique d'abandonner la tradition pour le système monoclinique et d'identifier là aussi la direction unique avec **c**; dans ce cas γ est l'angle monoclinique tandis que $\alpha = \beta = 90^\circ$. On pourrait évidemment aussi choisir **a** parallèle à l'axe unique. On identifie

Tableau 2.30 Les sept systèmes cristallins.

Nom	Définition	Type de métrique
triclinique	classes 1 ou $\bar{1}$	a, b, c, α , β , γ quelconques
monoclinique	une seule direction binaire 2 ou $\bar{2} \equiv m$	a, b, c, β quelconques; $\alpha, \gamma = 90^\circ$
orthorhombique	3 directions binaires (perpendiculaires)	a, b, c quelconques; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tétragonal	une seule direction quaternaire 4 ou $\bar{4}$	a = b, c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	une seule direction ternaire 3 ou $\bar{3}$	a = b, c, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (ou a = b = c, $\alpha = \beta = \gamma$)
hexagonal	une direction sénaire 6 ou $\bar{6}$	a = b, c, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
cubique	4 directions ternaires 3 ou $\bar{3}$ (diag. du cube)	a = b = c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

facilement le choix d'un auteur particulier par le symbole β ou γ ou α attribué à l'angle monoclinique. Dans la littérature, on trouve principalement le choix traditionnel.

- On attribue le même type de repère aux systèmes trigonal et hexagonal: $a=b$, c , $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; on choisit c parallèle à l'axe ternaire ou à l'axe sénaire. Cependant, le système trigonal permet également le choix d'axes *rhomboédriques*, $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma$. Dans ce cas, les axes a , b et c sont équivalents par l'axe ternaire, mais ils ne sont ni parallèles ni perpendiculaires à des éléments de symétrie. Dans le cas du système hexagonal, un tel choix d'axes n'est pas du tout avantageux. On trouve dans la littérature une certaine confusion concernant les termes *trigonal* et *rhomboédrique*; en particulier, le système trigonal est souvent appelé système rhomboédrique. L'Union internationale de cristallographie recommande la terminologie suivante:

*Le terme **trigonal** désigne un système cristallin (défini par la présence d'un seul axe 3 ou $\bar{3}$); le terme **rhomboédrique** désigne un choix de repère a , b , c ainsi qu'un réseau de Bravais (§ 2.6.1).*

Mentionnons encore l'origine du terme *rhomboédrique*: on appelle rhomboèdre le polyèdre qu'on obtient en étirant ou en comprimant un cube selon une de ces diagonales spatiales (fig. 2.31). Il ne faut pas confondre les termes *rhomboédrique* et *orthorhombique*.

- Dans le système *hexagonal*, l'angle γ est par définition 120° , et non pas 60° .
- Dans le système *cubique*, les vecteurs a , b , c sont parallèles aux arêtes d'un cube (axes 2, $\bar{4}$ ou 4).

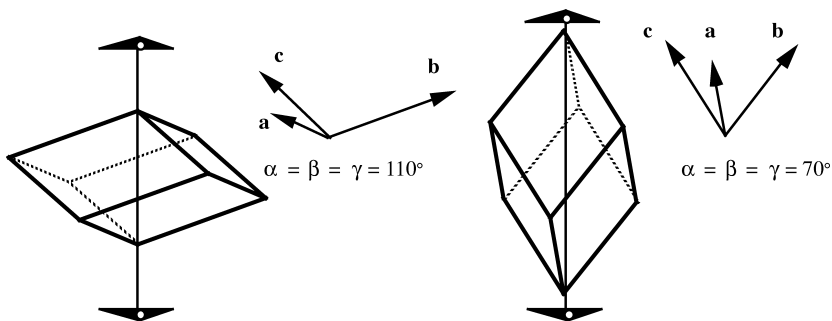


Fig. 2.31 Rhomboèdres comprimé et étiré.

2.5.9 Symboles internationaux des groupes ponctuels

Les symboles internationaux donnent une liste des éléments de symétrie inéquivalents, c'est-à-dire des différentes classes d'éléments de symétrie. Les éléments de symétrie sont désignés par les symboles 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, $\frac{2}{m}$, $\frac{4}{m}$, et $\frac{6}{m}$ (ou 2/m, 4/m et 6/m). Le centre de symétrie n'est pas mentionné explicitement, puisqu'on sait qu'il est impliqué par les symboles $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\frac{2}{m}$, $\frac{4}{m}$, et $\frac{6}{m}$. Les éléments de symétrie sont parallèles à des directions particulières de l'espace, définies relativement au système de coordonnées canonique **a**, **b**, **c** du système cristallin auquel le groupe appartient. On considère comme direction d'un plan de réflexion la direction perpendiculaire à ce plan. Le symbole international d'un groupe ponctuel est formé d'un à trois symboles d'éléments de symétrie. Ces symboles d'éléments de symétrie sont arrangés dans un ordre qui est particulier au système cristallin auquel le groupe appartient. Cet ordre est précisé dans le tableau 2.32 et la figure 2.33. Le tableau 2.34 donne la répartition des classes cristallines parmi les systèmes cristallins.

Les symboles peuvent au besoin être complétés par des axes d'ordre 1 pour spécifier une orientation particulière des éléments de symétrie par rapport aux repères. Ainsi, le symbole 121 désigne le groupe 2 avec l'axe **b** parallèle à l'axe binaire, c'est-à-dire le choix de repère habituel pour une classe monoclinique: il n'y a pas d'éléments de symétrie parallèles à **a** et à **c**. Le symbole 112 désigne le même groupe 2 avec **c** parallèle à l'axe binaire. Le symbole m11 désigne le groupe m avec **a** normal au plan de réflexion. Le symbole 3m1 indique que les axes **a**, **b** et **a + b** sont normaux aux plans de réflexion (comme c'est le cas dans la figure

Tableau 2.32 Ordre des symboles d'éléments de symétrie constituant le symbole d'un groupe ponctuel.

Système	1 ^{ère} place	2 ^e place	3 ^e place
triclinique	1 ou $\bar{1}$		
monoclinique	a	b	c
orthorhombique	a	b	c
tétragonal	c	a, b	a + b, a - b
trigonal	c	a, b, a + b	2a + b, a + 2b, -a + b
hexagonal	c	a, b, a + b	2a + b, a + 2b, -a + b
	axe unique	côtés d'un n-gone	diagonales entre côtés
cubique	a, b, c	a ± b ± c	a ± b, b ± c, c ± a
	arêtes du cube	4 diagonales spatiales	6 diagonales faces

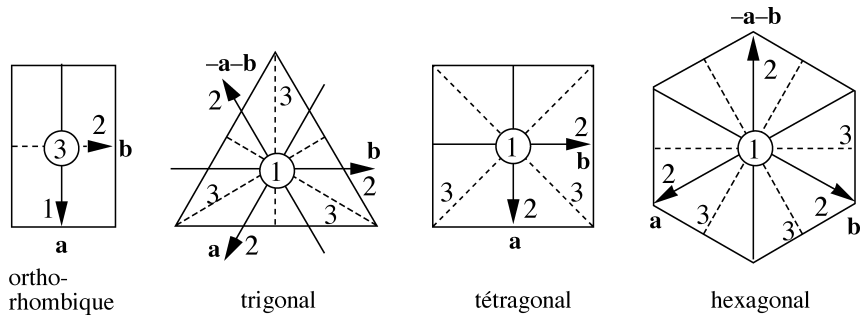


Fig. 2.33 Ordre des symboles des éléments de symétrie (à comparer avec la figure 2.21).

2.28); le symbole $31m$ par contre indique que les plans de réflexion sont parallèles à ces axes. De manière analogue, on peut faire la distinction entre 321 et 312 , et entre $\bar{3}m1$ et $\bar{3}1m$. Enfin, la figure 2.28 montre les projections stéréographiques de $\bar{4}2m$ et $\bar{6}2m$; le lecteur est invité de trouver l'orientation des vecteurs **a**, **b**, **c** pour les symboles $\bar{4}m2$ et $\bar{6}2m$.

Pour les groupes centrosymétriques $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, $\bar{3} \frac{2}{m}$, $\frac{2}{m} \bar{3}$ et $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$, on utilise les *symboles abrégés* mmm , $4/mmm$, $6/mmm$, $3m$, $m\bar{3}$ et $m\bar{3}m$. Dans chacun de ces symboles, on omet donc la mention des axes binaires (et quaternaires dans le cas de $m\bar{3}m$) et on ne mentionne que les plans de réflexion qui leur sont perpendiculaires. Les éléments de symétrie des symboles abrégés impliquent l'existence de ces axes binaires.

Le symbole international permet de déduire le système cristallin dont fait partie le groupe qu'il désigne:

Tableau 2.34 Répartition des symboles internationaux parmi les systèmes cristallins.

	triclinique	monoclinique	trigonal	tétragonal	hexagonal
x	1	2	3	4	6
\bar{x}	$\bar{1}$	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
x/m		2/m		4/m	6/m
x2		orthorhombique			
xm		222	32	422	622
$\bar{x}m$		mm2	3m	4mm	6mm
x/mmm		mmm	$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}m2$
				4/mmm	6/mmm
cubique	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$

- triclinique: 1 ou $\bar{1}$;
- monoclinique: un symbole 2 ou m, pas d'axe d'ordre supérieur;
- orthorhombique: trois symboles 2 ou m, pas d'axe d'ordre supérieur;
- trigonal: le symbole commence avec 3 ou $\bar{3}$;
- tétragonal: le symbole commence avec 4 ou $\bar{4}$;
- hexagonal: le symbole commence avec 6 ou $\bar{6}$;
- cubique: 3 ou $\bar{3}$ occupe la deuxième place.

2.5.10 Symboles de Schoenflies

On identifie les groupes de rotations non cubiques composés uniquement de rotations par les lettres C et D. C_x est un *groupe cyclique* d'ordre x , et D_x est un *groupe dièdre* généré par un axe d'ordre x et x axes binaires qui lui sont perpendiculaires. On obtient les autres groupes non cubiques en ajoutant des plans de réflexion au groupes de rotations. Ces plans sont indiqués dans le symbole de Schoenflies par les lettres h (*horizontal*, perpendiculaire à l'axe principal), v (*vertical*, parallèle à l'axe principal) ou d (*diagonal* entre les axes binaires d'un groupe dièdre). Si un groupe comprend un plan de réflexion horizontal aussi bien que des plans de réflexion verticaux, on utilise le symbole h . Par opposition à la notation internationale, celle de Schoenflies utilise les opérations de rotoréflexion qui sont en principe désignés par S_x . Cependant, la plupart des axes de rotoréflexion sont équivalents à des combinaisons d'un axe de rotation et d'un plan de réflexion horizontal, ou d'un axe de rotation et d'un centre de symétrie. On utilise dans ces cas les symboles C_s (s pour *Spiegel*, miroir en allemand), C_{3h} (h pour plan *horizontal*), C_i et C_{3i} (i pour *inversion*) au lieu de S_1 (m), S_3 ($\bar{6}$), S_2 ($\bar{1}$) et S_6 ($\bar{3}$). Par analogie avec $\bar{6} \equiv C_{3h}$, $\bar{6}m2$ devient D_{3h} . Les groupes cubiques de rotations sont désignés par T (*tétraédrique*) et O (*octaédrique*); pour désigner les autres groupes cubiques, on ajoute les lettres h et d . Les symboles de Schoenflies des classes cristallines sont donnés dans le tableau 2.35.

2.5.11 Groupes abstraits

On obtient le groupe abstrait d'un groupe ponctuel en faisant abstraction de la signification géométrique des opérations de symétrie. Le *groupe abstrait* est donc *isomorphe* au groupe ponctuel, c'est-à-dire qu'il possède le même tableau de multiplication que celui-ci. Le groupe abstrait cyclique d'ordre 4, par exemple, comprend les objets $R, R^2, R^3, R^4 = E$ (nous n'utilisons pas le terme *élément* pour ces objets pour ne pas introduire une confusion avec les *éléments de symétrie*). Il est isomorphe aux groupes ponctuels 4 et $\bar{4}$. Les groupes

Tableau 2.35 Répartition des symboles de Schoenflies parmi les systèmes cristallins. Ce tableau est arrangé de la même manière que celui des symboles internationaux (tab. 2.34).

$C_x (x)$ $S_x (\bar{x})$ $C_{xh} (x/m)$	triclinique C_1 C_i	monoclinique C_2 C_s C_{2h}	trigonal C_3 C_{3i}	tétragonal C_4 S_4 C_{4h}	hexagonal C_6 \downarrow C_{3h}, C_{6h}
$D_x (x2)$ $C_{xv} (xm)$ $D_{xd} (\bar{x}m)$ $D_{xh} (x/mmm)$		orthorhombique D_2 C_{2v} D_{2h}	D_3 C_{3v} D_{3d}	D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	D_6 C_{6v} \downarrow D_{3h}, D_{6h}
cubique	T	T_h	T_d	O	O_h

ponctuels sont des *réalisations* des groupes abstraits. Les 32 classes cristallines sont isomorphes aux 18 groupes abstraits du tableau 2.36.

On peut *représenter* les opérations de symétrie par des matrices. Si l’on choisit un système de coordonnées tridimensionnel, les relations entre les coordonnées des points équivalents sont données par des matrices de dimension (3×3) dont les déterminants sont égaux à ± 1 . Chacune de ces matrices est équivalente à une matrice orthogonale (§ 2.2.3). L’ensemble des matrices décrivant les opérations de symétrie d’un groupe ponctuel est un groupe matriciel qui est isomorphe

Tableau 2.36 Les dix-huit groupes abstraits. Les accolades $\{ \}$ réunissent les classes cristallines isomorphes.

Ordre	cyclique	abélien non cyclique	non abélien
1	$\{1\}$		
2	$\{\bar{1}, 2, m\}$		
3	$\{3\}$		
4	$\{4, \bar{4}\}$	$\{2/m, 222, mm2\}$	
6	$\{\bar{3}, 6, \bar{6}\}$		$\{32, 3m\}$
8		$\{4/m\}, \{mmm\}$	$\{422, 4mm, \bar{4}2m\}$
12		$\{6/m\}$	$\{\bar{3}m, 622, 6mm, \bar{6}m2\}$
16			$\{23\}$
24			$\{4/mmm\}$ $\{6/mmm\}$
48			$\{m\bar{3}\}, \{\bar{4}3m, 432\}$ $\{m\bar{3}m\}$

au groupe ponctuel: le groupe matriciel *représente* le groupe ponctuel. Deux représentations d'un groupe basées sur deux systèmes de coordonnées différents sont *équivalentes*. Soient R_1, R_2, \dots, R_n les matrices pour le repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, et R'_1, R'_2, \dots, R'_n les matrices pour le repère $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$; soit de plus T la matrice qui transforme les coordonnées d'un point (x, y, z) dans le repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ en coordonnées (x', y', z') dans le repère $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$. La relation entre les matrices R_i et les R'_i est alors:

$$R'_i = T R_i T^{-1} \quad (2.14)$$

Les classes cristallines sont les groupes ponctuels compatibles avec un réseau (§ 2.4.3): pour chaque classe cristalline, il existe un type de réseau qui est invariant par rapport à toutes les opérations de symétrie de cette classe. Une classe cristalline tridimensionnelle est donc un groupe ponctuel qui peut être représenté par des matrices de dimension (3×3) dont tous les éléments sont des nombres entiers (§ 2.4.1). Les représentations de deux classes cristallines différentes ne peuvent pas être transformées l'une dans l'autre par un changement de repère selon (2.14).

2.6 Classification des réseaux

2.6.1 Les 14 réseaux de Bravais

Les réseaux de Bravais (ou classes de Bravais) représentent une *classification des réseaux de translation selon la métrique* imposée par la symétrie. Ils ont été dérivés pour la première fois par l'abbé M. A. Bravais [*Journal de l'École polytechnique*, Paris, 1850]. Dans le paragraphe 2.4.2, nous avons montré que la symétrie impose un type de métrique au réseau; la figure 2.15 montre les pavages réguliers correspondants du plan euclidien. Cette observation mène au choix du repère habituel (ou canonique) selon le système cristallin (§ 2.5.8). Si l'on choisit une telle base de réseau, on n'obtient cependant pas nécessairement une maille simple. Nous illustrons ce fait d'abord à l'aide des réseaux bidimensionnels.

Dans la figure 2.37, m représente une ligne de réflexion. Soit T une translation simple et T' l'image de T par le plan de réflexion. (Une translation T est *simple* si T/n , où n est un entier, n'est pas une translation.) $T + T'$ et $T - T'$ sont perpendiculaires et définissent une maille rectangulaire. Si $T + T'$ et $T - T'$ sont des translations simples, la maille rectangulaire est centrée parce qu'il existe un nœud du réseau en son centre. On choisirait le losange (T, T') comme maille simple. Si par contre $\frac{1}{2}(T + T')$ et $\frac{1}{2}(T - T')$ sont des translations, on obtient une maille rectangulaire simple. Les deux réseaux rectangulaires plans, simple d'une part et

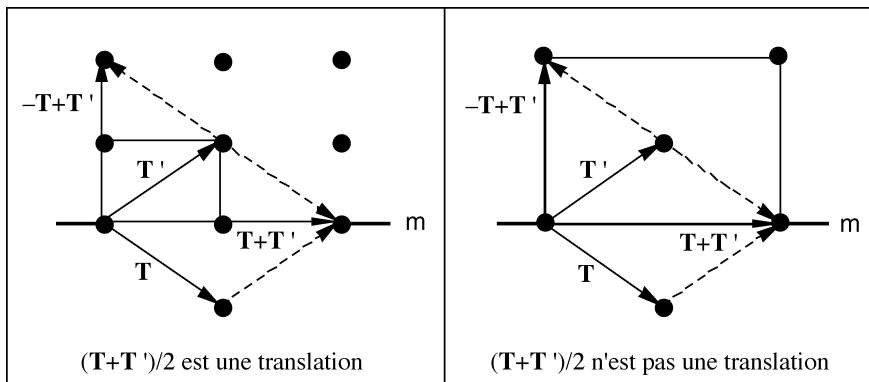


Fig. 2.37 Réseau rectangulaire simple et centré.

centré ou losange d'autre part, représentent deux types de réseau qu'il convient de distinguer. Il est impossible de trouver une maille simple de forme losange pour le premier, ou une maille simple rectangulaire pour le deuxième. Ces considérations nous amènent à une définition *opérationnelle* des réseaux (ou classes) de Bravais. Une **classe de Bravais** est caractérisée par:

- la métrique de la maille (voir *systèmes cristallins*, § 2.5.8);
- le type de la maille (simple P, multiple A, B, C, F, I, R, comme détaillé dans le tableau 1.9, § 1.4.1).

La classe de Bravais d'un réseau est indiquée par la métrique et le type de la maille la plus petite qu'on obtient en choisissant une base canonique en accord avec le système cristallin.

Notons que la métrique doit être imposée par la symétrie du cristal: un réseau triclinique pourrait par hasard et à une température et une pression données avoir une métrique monoclinique sans qu'il soit pour autant monoclinique.

Rappelons qu'il y a cinq réseaux de Bravais bidimensionnels (fig. 2.15, § 2.4.2): oblique **p**, rectangulaire **p** et **c**, carré **p** et hexagonal **p**. En deux dimensions, on symbolise le type de maille par les lettres minuscules **p** (simple) et **c** (centré). Par contre, on utilise les lettres majuscules **P, A, B, C, F, I, R** pour les quatorze réseaux tridimensionnels (fig. 2.38). La figure 2.39 montre que le réseau oblique **c** appartient à la même classe de Bravais que le réseau oblique **p**: les deux réseaux possèdent la même sorte de métrique, et un changement de repère transforme l'un dans l'autre. Les réseaux carrés **c** et **p** appartiennent à la même classe de Bravais pour la même raison. Par contre, le réseau rectangulaire **c** ne peut être transformé en un réseau rectangulaire **p** (fig. 2.37).

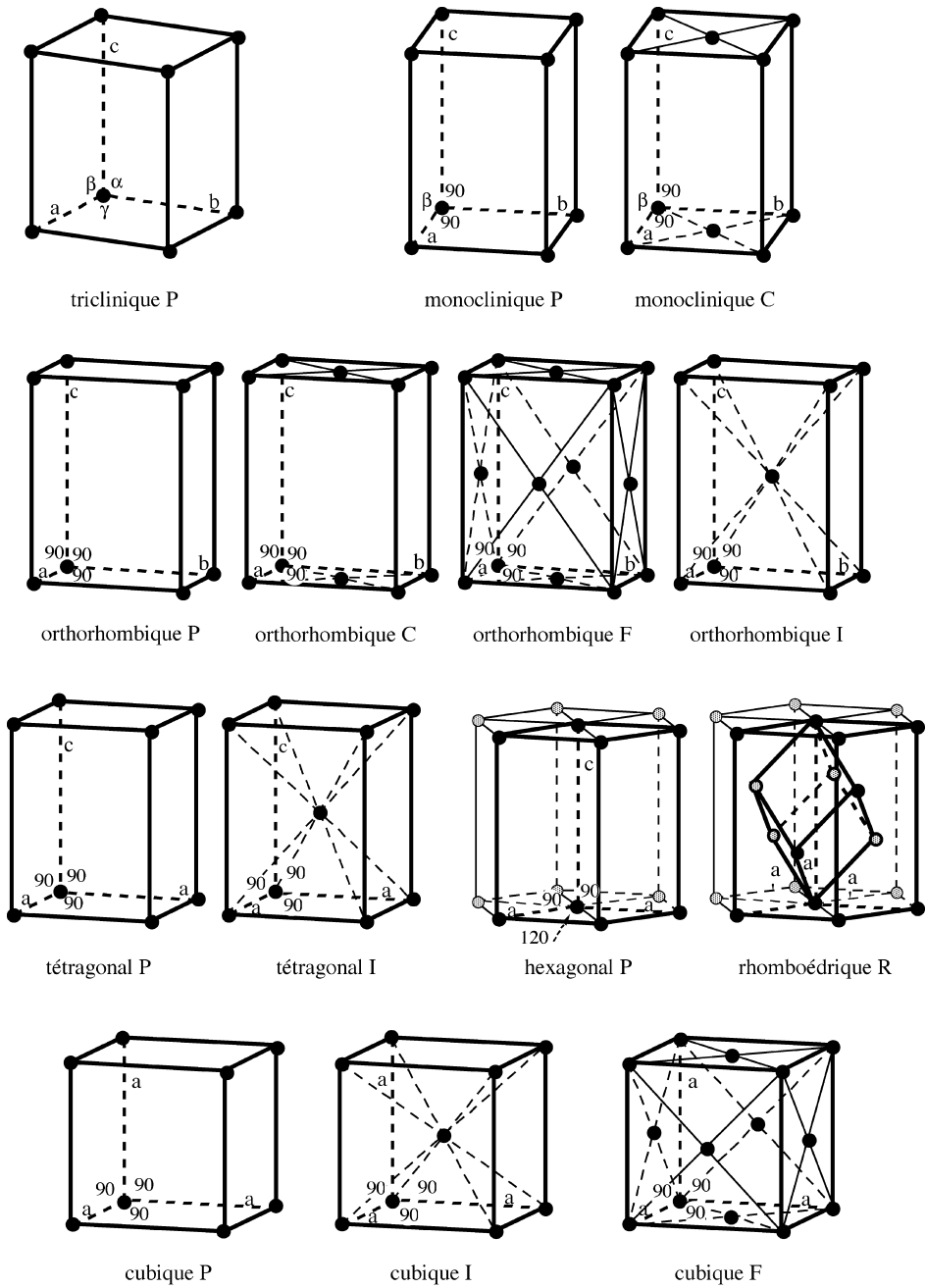


Fig. 2.38 Les 14 réseaux de Bravais.

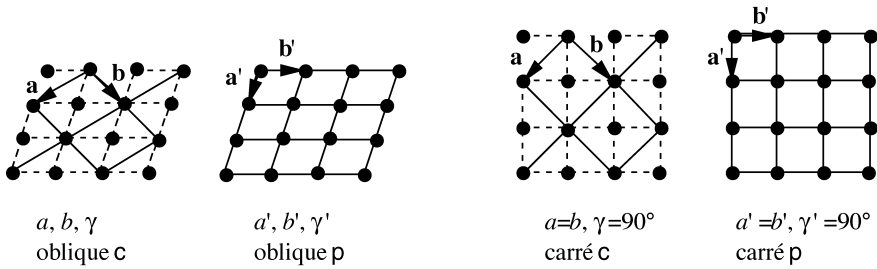


Fig. 2.39 Equivalence des réseaux obliques c et p, et des réseaux carrés c et p.

Les mailles habituelles des quatorze réseaux de Bravais tridimensionnels sont représentées dans la figure 2.38. Chacune de ces mailles représente une classe de réseaux. *La section 1.4.1 fournit d'importants renseignements supplémentaires.* Ajoutons les commentaires suivants:

- *Réseaux monocliniques.* La figure 2.38 montre l'orientation habituelle avec **b** comme direction unique (symbole international $1\ 2/m\ 1$, § 2.5.8 et 2.5.9). Tous les plans réticulaires ($h\ 0\ l$) sont rectangulaires. Dans le réseau **C**, un de ces plans rectangulaires est centré et donc du type *losange*. Les réseaux monocliniques **A**, **C**, **I** et **F** appartiennent à la classe de Bravais symbolisée par **C**, parce qu'on peut transformer l'un dans l'autre par un changement de base sans changer le type de métrique: la transformation $\mathbf{a}' = -\mathbf{c}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{a}$ change **A** en **C**; $\mathbf{a}'' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$, $\mathbf{c}'' = \mathbf{c}$ change **I** en **C**; $\mathbf{a}''' = \mathbf{a}$, $\mathbf{c}''' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ change **F** en **C**. Le réseau **B** est équivalent au réseau **P**. Dans le cas de l'orientation alternative avec **c** selon l'axe unique (symbole international $1\ 1\ 2/m$), il est coutume de représenter les deux classes de Bravais monocliniques par **P** et **B**.
- *Réseaux orthorhombiques.* Les réseaux **A** et **B** sont évidemment équivalents au réseau **C**.
- *Réseaux tétragonaux.* **C** est équivalent à **P** (fig. 2.39), et **F** est équivalent à **I**. L'axe quaternaire interdit l'existence de réseaux **A** ou **B**.
- *Réseaux hexagonal et rhomboédrique.* La classification de ces réseaux ne coïncide pas avec la classification des systèmes cristallins.

*Le réseau hexagonal **P** est compatible avec tous les groupes trigonaux et hexagonaux.*

La figure 2.38 montre la maille de ce réseau inscrit dans un prisme hexagonal. Notez que ce prisme ne représente pas une maille, la maille étant toujours un parallélépipède. Nous avons déjà remarqué ailleurs que l'angle hexagonal est par définition de 120° et non pas de 60° .

*Le réseau **R** n'est compatible qu'avec les groupes trigonaux.*

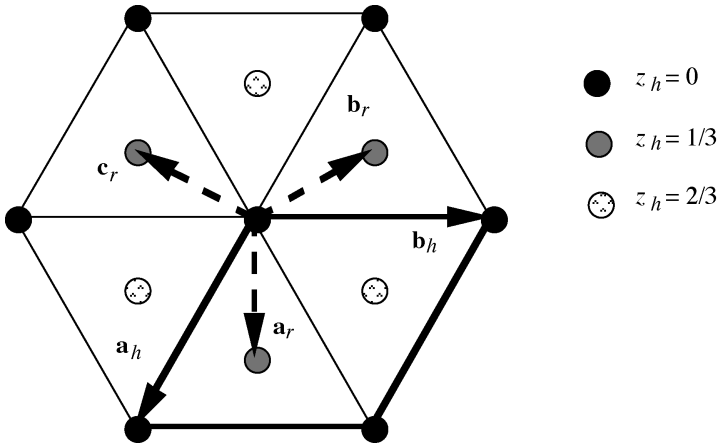


Fig. 2.40 Réseau R avec repères hexagonaux et rhomboédriques.

La figure 2.40 montre une projection selon l'axe ternaire. On peut choisir une maille hexagonale centrée à $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ avec les translations \mathbf{a}_h , \mathbf{b}_h , \mathbf{c}_h (\mathbf{c}_h selon l'axe ternaire), ou bien une maille simple de forme rhomboédrique (fig. 2.31) avec les translations symétriquement équivalentes:

$$\mathbf{a}_r = \frac{1}{3}(2\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h + \mathbf{c}_h), \mathbf{b}_r = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h + \mathbf{c}_h), \mathbf{c}_r = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_h - 2\mathbf{b}_h + \mathbf{c}_h). \quad (2.15)$$

En pratique, on choisit souvent la maille hexagonale centrée \mathbf{a}_h , \mathbf{b}_h , \mathbf{c}_h parce que les axes sont orientés selon les directions de haute symétrie.

Le fait que le réseau hexagonal **P** soit compatible avec les groupes de deux systèmes cristallins a causé des malentendus fréquents dans la littérature. Ainsi, le système cristallin trigonal a été appelé rhomboédrique par certains auteurs, tandis que d'autres ont tenté de réunir les systèmes cristallins trigonal et hexagonal en un seul système hexagonal. Il importe de suivre l'usage recommandé par l'*Union internationale de cristallographie*:

- les trente-deux classes cristallines sont réparties en sept *systèmes cristallins* qui sont dénommés *triclinique*, *monoclinique*, *orthorhombique*, *tétragonal*, *trigonal*, *hexagonal*, *cubique*;
- les quatorze réseaux (ou classes) de Bravais sont répartis en sept *systèmes de Bravais* qui sont dénommés *triclinique*, *monoclinique*, *orthorhombique*, *tétragonal*, *rhomboédrique*, *hexagonal*, *cubique*;
- on peut définir six *familles cristallines* qui regroupent classes cristallines et réseaux de Bravais: *triclinique*, *monoclinique*, *orthorhombique*, *tétragonal*, *hexagonal*, *cubique*.

Le terme trigonal identifie un ensemble de groupes de symétrie; le terme rhomboédrique identifie un type de réseau.

2.6.2 Holoédrie et mériédrie

A chaque système de Bravais correspondent des symétries minimales et une symétrie maximale. Ainsi, le réseau de Bravais *doit* être monoclinique (P ou C) si le cristal possède un seul plan de symétrie ou un seul axe binaire (classes cristallines m ou 2); la maille monoclinique admet cependant la symétrie 2/m. En effet, la symétrie du contenu de la maille (le motif) peut être inférieure à celle de la maille vide. On parle dans ce cas de **mériédrie**. L'apparition de macles est relativement fréquente pour les cristaux mériédriques. Un **macle** (fig. 2.41) est une interpénétration ou un accolement de plusieurs cristaux de même espèce orientés les uns par rapport aux autres suivant des lois bien déterminées: ces orientations sont reliées par des opérations de symétrie qui ne font pas partie de la classe cristalline du cristal non maculé, soit par une rotation autour d'une translation $[u\ v\ w]$, soit par une réflexion par un plan réticulaire $(h\ k\ l)$. La symétrie du macle est en général supérieure à la symétrie du cristal non maculé.

On appelle la symétrie maximale d'un système de Bravais **holoédrie**; la holoédrie est représentée par le groupe ponctuel de la maille vide. Un groupe mériédrique dont l'ordre est la moitié de celui du groupe holoédrique est appelé **hémiédrique**; il est appelé **tétartoédrique** si son ordre est le quart, et **ogdoédrique** si son ordre est le huitième de celui du groupe holoédrique. Le tableau 2.42 donne la classification des classes cristallines en holoédries et méroédries.

Les groupes trigonaux sont à la fois des holoédries et mériédries rhomboédriques, et des mériédries hexagonales. En effet, les groupes trigonaux sont à la fois des sous-groupes de $m\bar{3}m$ et de $6/mmm$: la déformation trigonale

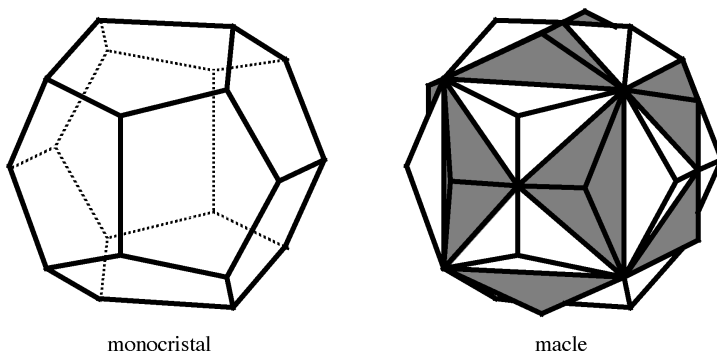


Fig. 2.41 Macle méroédrique d'interpénétration de pyrite, FeS_2 , classe $m\bar{3}$.

Tableau 2.42 Classification des classes cristallines en holoédries et méroédries.

Système de Bravais	<i>Holoédrie</i>	<i>Mériédries</i> Hémiédries	Tétartoédries	Ogdoédrie
triclinique	$\bar{1}$	1		
monoclinique	2/m	2, m		
orthorhombique	mmm	222, mm2		
tétragonal	4/mmm	422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/m	4, $\bar{4}$	
rhomboédrique	$\bar{3}m$	32, 3m, $\bar{3}$	3	
hexagonal	6/mmm	622, 6mm, $\bar{6}m2$, 6/m	6, $\bar{6}$	
		$\bar{3}m$	32, 3m, $\bar{3}$	3
cubique	$m\bar{3}m$	432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$	23	

d’une structure cubique (étirement ou compression le long d’une diagonale spatiale du cube) donne un réseau R; la déformation trigonale d’une structure hexagonale donne un réseau hexagonal P.

2.7 Symétries de structures périodiques

2.7.1 Les 17 groupes plans

Nous décrivons dans cette section les groupes d’espace bidimensionnels, ou groupes plans, dans le *but purement didactique* d’une introduction aux 230 groupes d’espace. Dans le plan euclidien, les éléments de symétrie sont:

- les points de rotation 1, 2, 3, 4, 6;
- la ligne de réflexion (miroir) m;
- les translations;
- la ligne de réflexion avec glissement qu’on symbolise par la lettre g.

Avec ces éléments de symétrie, on trouve:

- 10 classes cristallines: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm (on interprète les symboles internationaux de la même manière que ceux pour les groupes tridimensionnels (tab. 2.32 et fig. 2.33), sauf que la première place indique toujours l’ordre du point de rotation);
- 4 systèmes cristallins: oblique, rectangulaire, carré, hexagonal;
- 5 réseaux de Bravais: oblique p, rectangulaires p et c, carré p, hexagonal p;
- 17 groupes plans.

Les systèmes bidimensionnels de Bravais sont identiques aux systèmes cristallins; dans l’espace à deux dimensions, on ne trouve pas les complications

trigonal - hexagonal - rhomboédrique décrites ci-dessus. La figure 2.43 montre les représentations graphiques des 17 groupes plans. Les symboles graphiques sont expliqués dans les tableaux 2.12 et 2.13 (§ 2.3.3); les flèches illustrent les positions équivalentes dans une maille. On rencontre la symétrie des dessins périodiques dans la vie de tous les jours; les intéressés sont invités à identifier les groupes correspondant aux papiers peints, aux papiers d'emballage de cadeaux, aux carrelages de murs, aux pavages de routes et de places, aux draps, aux nappes et aux rideaux.

Rappelons que dans une structure périodique, on trouve des *séries d'éléments de symétrie* (§ 2.4.1). Ainsi, un élément de symétrie donné est répété avec la périodicité du réseau. En plus, on obtient plusieurs classes d'éléments de symétrie, c'est-à-dire des séries inéquivalentes d'éléments. La figure 2.14 montre dans un dessin périodique unidimensionnel deux classes d'équivalence m et m' de lignes de réflexion: le produit d'une réflexion par une ligne m et d'une translation simple est une réflexion par une ligne m' . En général, on trouve les classes d'équivalence suivantes:

- à mi-distance entre deux points binaires équivalents par translation, on trouve un point binaire d'une autre classe; le groupe $p2$ comprend donc 4 classes de points binaires;
- au milieu d'un triangle défini par trois points ternaires équivalents par translation, on trouve un point ternaire d'une autre classe; le groupe $p3$ comprend donc 3 classes de points ternaires;
- au milieu d'un carré défini par quatre points quaternaires équivalents par translation, on trouve un point quaternaire d'une autre classe; le groupe $p4$ comprend donc 2 classes de points quaternaires; à mi-distance entre deux points quaternaires équivalents par translation on trouve un point binaire puisqu'un point quaternaire est également un point binaire;
- on ne trouve qu'une seule classe de points ternaires dans le groupe $p6$, mais ce groupe comprend également une classe de points ternaires et une classe de points binaires;
- à mi-distance entre deux lignes de réflexion équivalentes par translation, on trouve dans un réseau rectangulaire p une ligne de réflexion d'une autre classe; le groupe pm comprend donc deux classes de lignes de réflexion;
- à mi-distance entre deux lignes de réflexion avec glissement, équivalentes par translation, on trouve dans un réseau rectangulaire p une ligne de réflexion avec glissement d'une autre classe; le groupe pg comprend donc deux classes de lignes de réflexion avec glissement;
- à mi-distance entre deux lignes de réflexion équivalentes par translation, on trouve dans un réseau rectangulaire c (réseau *losange*) une ligne de réflexion

avec glissement; le groupe **cm** comprend donc une classe de lignes de réflexion et une classe de lignes de réflexion avec glissement.

On identifie les groupes plans par des *symboles internationaux* dont la signification est évidente:

- *première place*
lettre **p** ou **c** caractérisant le type de maille;
- *deuxième place*
symbole international modifié de la classe cristalline correspondante: la lettre **m** est remplacée par la lettre **g** si, dans la direction impliquée par le symbole, on trouve des séries de lignes de réflexion avec glissement au lieu de lignes de réflexion.

On dérive le symbole de la classe cristalline à partir du symbole d'un groupe plan en enlevant toute mention de translation (voir § 2.4.3 pour la relation entre groupe plan et classe cristalline):

<i>symbole du groupe plan</i>	→	<i>symbole de la classe cristalline</i>
type de réseau (p ou c)	→	enlever le symbole
1, 2, 3, 4, 6	→	1, 2, 3, 4, 6
m	→	m
g	→	m

Le symbole du groupe plan contient bien toutes les informations sur le système cristallin et le réseau de Bravais.

En remplaçant systématiquement les points de rotation et lignes de réflexion des 10 classes cristallines par des séries de points de rotation, des séries de lignes de réflexion et des séries de lignes de réflexion avec glissement, et en tenant compte de la métrique des réseaux de Bravais, on peut énumérer tous les groupes plans. Des classes cristallines 1, 2, 3, 4 et 6, on obtient les groupes **p1**, **p2**, **p3**, **p4** et **p6**. A la classe **m** appartiennent les groupes **pm**, **pg** et **cm**; **cg** est un symbole alternatif (et non utilisé) pour **cm** puisque ce groupe contient une succession de lignes de réflexion avec et sans glissement. On obtient les groupes plans appartenant à **2mm** en remplaçant aucun, un seul, ou les deux **m** par **g**. Le symbole **p2mg** indique que l'axe **a** est perpendiculaire à la série de lignes **m** et l'axe **b** perpendiculaire à la série de lignes **g**; le symbole **p2gm** désigne le même groupe avec **a** et **b** interchangés. **c2mg**, **c2gm** et **c2gg** sont des symboles alternatifs (mais non utilisés) pour **c2mm**. Pour dériver les groupes plans de **4mm**, on se rappelle que le *carré* est un *losange* particulier: parallèle aux diagonales du carré, on trouve une succession de lignes **m** et **g** comme c'est le cas pour le groupe **c2mm**. Pour cette raison, **p4mg** et **p4gg** sont des symboles alternatifs

respectivement de $p4mm$ et $p4gm$. La maille du système hexagonal est également un losange particulier, et toutes les lignes de réflexion alternent avec des lignes de réflexion avec glissement. Il faut distinguer entre $p3m1$ et $p31m$: dans $p3m1$, les lignes de réflexion sont perpendiculaires aux translations les plus courtes du réseau; dans $p31m$, les lignes de réflexion sont perpendiculaires à la longue diagonale de la maille et les translations qui en sont équivalentes.

2.7.2 Positions équivalentes

On appelle *orbite* un ensemble de points équivalents par rapport à un groupe de symétrie. Les polyèdres de la figure 2.25 représentent des orbites de groupes ponctuels; les flèches de la figure 2.43 représentent des orbites de groupes plans. Pour la plupart des groupes, il y a plusieurs types d'orbites qu'on appelle *positions générales* et *positions spéciales*. Nous illustrons ce concept important à l'aide du groupe plan $p2mg$ (fig. 2.44).

Positions générales

Si l'on place un objet dans la maille rectangulaire, les opérations de symétrie de $p2mg$ génèrent un nombre infini d'objets semblables. En position générale (x, y) , on trouve quatre de ces objets par maille avec les coordonnées $x, y; -x, -y; \frac{1}{2} - x, y; \frac{1}{2} + x, -y$; on dit que la *multiplicité* est 4. *Chacune de ces 4 coordonnées indique la position d'un objet ainsi que celles qui lui sont équivalentes par translation.* Chacun de ces 4 ensembles de points équivalents par translation est généré par les opérations de symétrie d'une des classes du sous-groupe normal des translations \mathbf{T} (§ 2.4.3). *Notons que l'objet lui-même peut être asymétrique, groupe 1.*

Positions spéciales

Si $x = 1/4$, les deux coordonnées x, y et $\frac{1}{2} - x, y$ coïncident. Il s'agit d'un point sur la ligne de réflexion. L'orbite ne comprend plus que deux objets par maille, mais ceux-ci sont invariants par rapport à la réflexion. La multiplicité est donc 2, mais la *symétrie du site* est m . Les deux points (.) du symbole «.m.» (fig. 2.44) marquent les positions dans le symbole international (§ 2.7.1) qui représentent dans ce cas successivement le point de rotation et les directions de **a** et de **b**: .m. indique que la ligne de réflexion est perpendiculaire à **a**.

Il y a deux autres positions spéciales sur les points binaires avec multiplicité 2 et symétrie du site $2..$; un objet qui occupe cette position doit donc être invariant par rapport à une rotation binaire. La figure 2.44 montre que la symétrie ponctuelle de l'objet peut être supérieure, mais pas inférieure, à la symétrie du site: l'objet

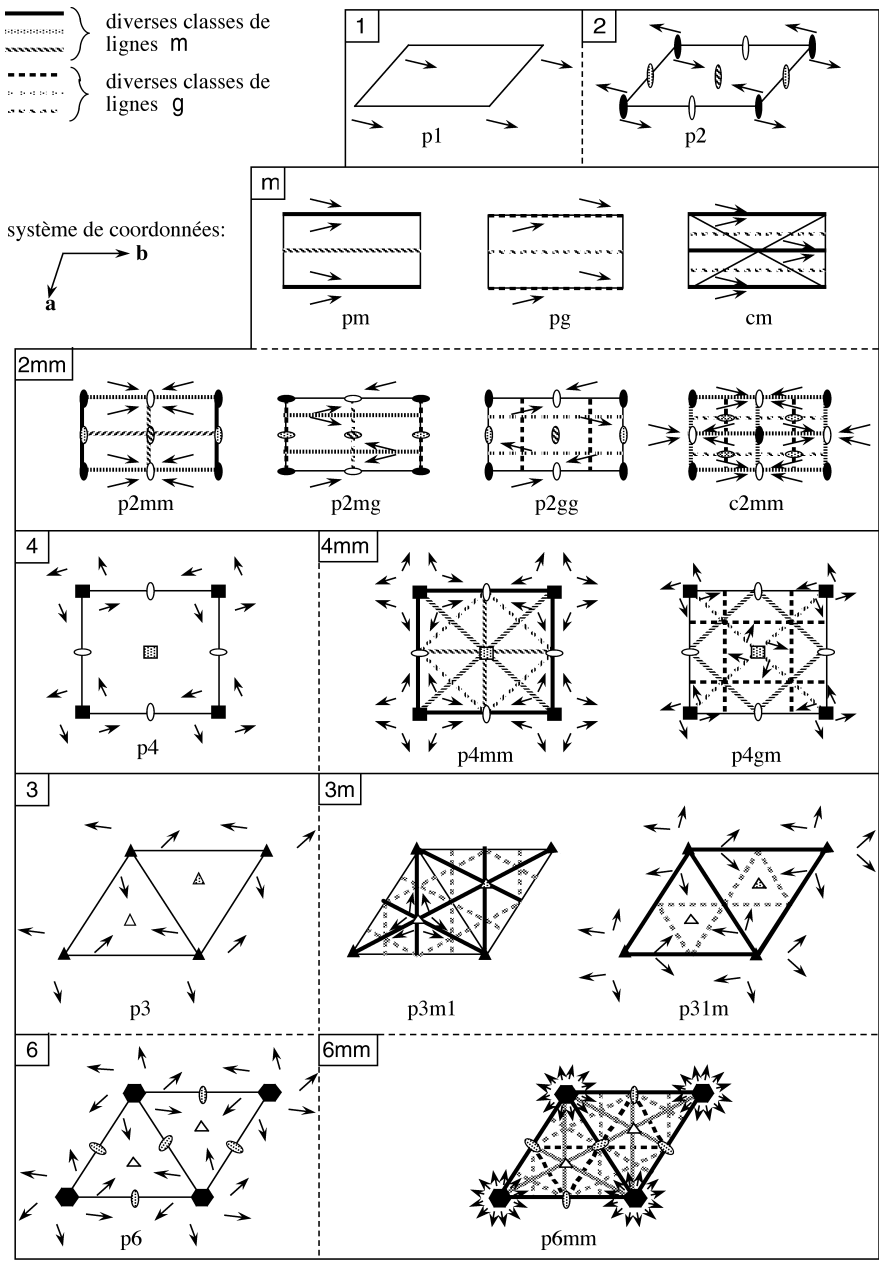


Fig. 2.43 Les 17 groupes plans.

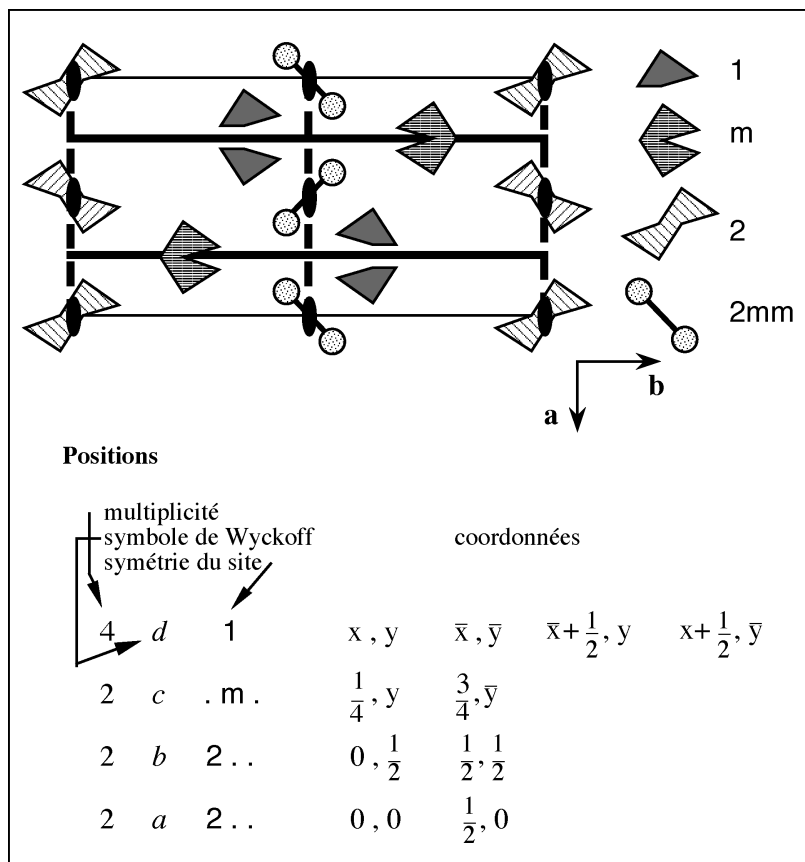


Fig. 2.44 Orbites de $p2mg$, positions générales et spéciales.

placé en $(0, 0)$ possède la symétrie 2, tandis que la symétrie $2mm$ de l'objet placé en $(0, \frac{1}{2})$ est supérieure à la symétrie du site (plans de réflexion parallèle et normal à l'axe de l'altère).

Les lettres a, b, c, d de la figure 2.44 sont appelées *symboles de Wyckoff*; ne possédant pas de signification particulière, elles permettent une référence rapide aux différents sites.

Toutes les positions générales et spéciales de tous les groupes plans sont répertoriées dans les *Tables internationales de cristallographie*.

2.7.3 Les 230 groupes d'espace

La discussion des groupes plans des paragraphes 2.7.1 et 2.7.2 contient toutes les notions nécessaires à la compréhension des groupes d'espace. Le passage du

plan euclidien à l'espace tridimensionnel n'en ajoute pas de nouvelles. Cependant, vu le nombre important de groupes d'espace, on ne présentera qu'un nombre très restreint d'exemples. Les *Tables internationales de cristallographie* réunissent toutes les informations sur ces groupes. Il importe donc de savoir utiliser cet ouvrage de manière efficace et sûre.

Rappelons qu'un axe de rotation de la classe cristalline correspond à une série d'axes de rotation ou d'axes hélicoïdaux du groupe d'espace; un plan de réflexion de la classe cristalline correspond à une série de plans de réflexion avec ou sans glissement du groupe d'espace (§ 2.4.3):

<i>classe cristalline</i>		<i>groupe d'espace</i>
2	→	2, 2 ₁
3	→	3, 3 ₁ , 3 ₂
4	→	4, 4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃
6	→	6, 6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅
m	→	m, a, b, c, n, e, d

Une description de ces éléments de symétrie et de leurs symboles se trouve dans les figures 2.9, 2.10 et 2.11 et dans les tableaux 2.12 et 2.13. Cette correspondance permet de caractériser les groupes d'espace par des symboles analogues à ceux des groupes plans (§ 2.7.1). Le *symbole international d'un groupe d'espace* est composé:

- d'une des lettres P, A, B, C, F, I ou R indiquant le type de maille,
- du symbole international modifié de la classe cristalline.

Enumérons comme exemples quelques groupes d'espace de la classe cristalline mmm : Pmmm, Pmma, Pbcm, Pbca, Pnnm, Ccce, Fmmm, Ibca, etc. En se rappelant la façon dont le symbole international de la classe cristalline est composé (§ 2.5.9), on interprète aisément les symboles des groupes d'espace. Puisque mmm appartient au système orthorhombique, le premier m est un plan de réflexion normal à **a**, le deuxième m est normal à **b**, et le troisième m est normal à **c**. Par exemple la maille du groupe Pbca est simple; normal à **a**, on trouve des plans de réflexion avec glissement de $\frac{1}{2}\mathbf{b}$; normal à **b**, on trouve des plans de réflexion avec glissement de $\frac{1}{2}\mathbf{c}$; normal à **c**, on trouve des plans de réflexion avec glissement de $\frac{1}{2}\mathbf{a}$. On peut en effet dériver tous les groupes de mmm avec maille P en remplaçant systématiquement le premier m par m, b, c, ou n, le deuxième m par m, a, c, ou n, et le troisième m par m, a, b, ou n; de toute évidence, on ne peut pas trouver un plan **a** normal à **a**, on ne peut pas trouver un plan **b** normal à **b**, et on ne peut pas trouver un plan **c** normal à **c**. (Les plans d et e sont toujours parallèles à des plans réticulaires centrés; parmi

les groupes orthorhombiques, on ne rencontre d que pour la maille F et e pour les mailles A et C . L'utilisation courante des *Tables internationales* ne nécessite pas nécessairement une connaissance approfondie des propriétés géométriques de ces plans). On dérive le groupe $lbca$ à partir de $Pbca$ en ajoutant la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Mentionnons encore que les symboles obtenus par le procédé décrit ci-dessus ne désignent pas tous des groupes distincts. Par exemple, $Pmmb$ et $Pmma$ désignent le même groupe avec des repères différents: on passe de $Pmma$ à $Pmmb$ par la transformation $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = -\mathbf{a}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$. Les *Tables internationales* énumèrent tous les symboles alternatifs. Quelques autres exemples de symboles de groupes d'espace sont $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P2_12_12$, $I\bar{4}c2$, $I42d$, $P\bar{3}1c$, $P6_3/mcm$, $Pn\bar{3}n$, etc.

De ces symboles, on dérive facilement la *classe cristalline*, le *réseau de Bravais* et le *système cristallin* en enlevant toute mention de translations:

La classe cristalline s'obtient en enlevant la lettre qui désigne le type de maille, et en remplaçant les axes hélicoïdaux éventuels par des axes de rotation ainsi que les lettres a, b, c, n, e, d par m.

Par exemple, la classe cristalline de $I\bar{4}c2$ est $\bar{4}m2$, symbole alternatif pour $\bar{4}2m$; le système cristallin est tétragonal et le réseau de Bravais est tétragonal I .

Dans la plupart des cas, le symbole international contient toutes les informations nécessaires pour dériver l'ensemble des propriétés du groupe, et en particulier toutes les orbites (positions générales et spéciales). Prenons comme exemple $Pnma$. Les pages correspondantes des *Tables Internationales* sont reproduites ci-dessous. En remplaçant n et a par m , on obtient le symbole mmm de la classe cristalline; le système cristallin est donc orthorhombique, et la maille est rectangulaire et simple. Plaçons un plan n perpendiculaire à \mathbf{a} passant par $x = 0$ (le lecteur est invité à compléter ces explications par une esquisse). Il transforme un point en position générale x, y, z en $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ (réflexion suivie d'une translation de $\frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$). Plaçons ensuite un plan m normal à \mathbf{b} passant par $y = 0$. Celui-ci transforme les deux points ci-dessus en x, \bar{y}, z et $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$. Plaçons finalement un plan a normal à \mathbf{c} passant par $z = 0$. Ce dernier transforme les quatre points en $\frac{1}{2} + x, y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}$ et $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$. Ces 8 points et leurs équivalents par translation constituent une orbite générale de multiplicité 8. Le symbole complet de la classe cristalline mmm est $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$: le groupe comprend donc des axes binaires et des centres de symétrie. On retrouve les positions des séries correspondantes de centres de symétrie, d'axes binaires et/ou d'axes hélicoïdaux à l'aide d'une

esquisse. Finalement, on déplace l'origine dans un des centres de symétrie (il y a 8 classes d'équivalence). On trouve ainsi les coordonnées des *Tables internationales*. On peut aussi obtenir ces informations directement par des opérations algébriques sur les coordonnées dérivées ci-dessus. Ainsi, l'opération qui transforme x, y, z en $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ est un centre de symétrie avec point fixe à $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Pour le groupe $P\bar{4}2_1c$, on peut générer les orbites en plaçant dans une maille tétragonale un axe binaire 2_1 parallèle à l'axe a et un plan de réflexion m à 45° le long d'une diagonale du carré; par une application successive des opérations de symétrie correspondantes, on construit une orbite de $P\bar{4}2_1c$ à partir d'un point quelconque, et on en dérive les coordonnées des *Tables Internationales* dont les pages de $P\bar{4}2_1c$ sont reproduites ci-dessous. On ne peut pas générer sans autre les orbites des groupes appartenant à $\bar{4}2m$ à partir d'un axe $\bar{4}$, en combinant celui-ci avec un plan de réflexion ou avec un axe binaire, parce que ces éléments de symétrie ne sont pas nécessairement intersectés.

Le volume A des *Tables internationales* donne une information très complète sur tous les groupes d'espace. Quelques exemples sont donnés dans les pages suivantes (§ 2.7.4). Le lecteur se référera aux articles explicatifs des Tables pour des informations supplémentaires.

2.7.4 Exemples de pages des Tables internationales

Les besoins usuels se limitent à connaître les symboles du groupe d'espace, de la classe cristalline et du système cristallin; les diagrammes; les positions équivalentes et les conditions de réflexion. Ces exemples figurent aux huit pages suivantes (fig. 2.45 à 2.48).

2.7.5 Classification des cristaux selon leur symétrie

Les notions de groupe d'espace, classe cristalline, classe de Laue, système cristallin, réseau de Bravais, système de Bravais et famille cristalline servent à classer les cristaux selon une caractéristique qui est relativement facile à établir expérimentalement, la symétrie. Chaque structure cristalline possède son propre réseau de translation avec sa propre métrique à température et pression données. Chaque cristal possède donc son propre groupe de symétrie. Les 230 groupes d'espace font abstraction de la métrique particulière des espèces cristallines; pour cette raison, on les appelle *types de groupe d'espace* [*Tables internationales*, vol. A, p. 726]. On subdivise ces types de groupes d'espace d'après les symétries macroscopiques en classes cristallines et systèmes cristallins d'une part, et d'après le type de réseau en réseaux (classes) de Bravais et systèmes de Bravais d'autre

part. Les familles cristallines représentent la classification la plus sommaire. Une classification simplifiée et traditionnelle (mais moins satisfaisante) comprend les groupes d'espace, les réseaux de Bravais, les classes cristallines et les systèmes cristallins (fig. 2.49).

Commentaires:

C_s^4 : symbole de Schoenflies

Patterson symmetry: § 4.2.2

b unique: correspond à $C1c1$

4 projections de la maille: le long de **b**, **a**, **c** (éléments de symétrie), et le long de **b** (orbite générale)

a_p : projection de **a**

c_p : projection de **c**

○ ⊙ position générale

⊙ généré à partir de ○ par une opération de 2ème espèce

+, -: coordonnée le long de l'axe de projection; ici +y, -y, $1/2+y$, $1/2-y$

Origine du système de coordonnées

Numérotation () des opérations et positions des plans c, n:

identité, plans c à $y = 0, 1/2$

translation, plans n à $y = 1/4, 3/4$

Cc	C_s^4	m	Monoclinic
No. 9	C1c1	Patterson symmetry C1 2/m 1	
UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1			
Origin on glide plane c			
Asymetric unit $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq z \leq 1$			
Symmetry operations			
For (0, 0, 0)+ set			
(1) 1 (2) c x, 0, z			
For $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$ set			
(1) t $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (2) n $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ x, $\frac{1}{4}$, z			

Fig. 2.45 Groupe Cc, explication des symboles des *Tables internationales*.

identité, 4 translations,
réflexion avec glissement

Positions: fig. 2.44
reflection conditions:
absences
systématiques (sect. 3.8)
(0,0,0)+,(1/2,1/2,0)+:
translations, voir § 1.4.1
4 points équiv. par maille:
x,y,z; x,-y,z+1/2;
x+1/2,y+1/2,z;
x+1/2,1/2-y,z+1/2
(voir projection de la
maille); (1), (2) identifient
les opérations de symétrie

groupes plans et trans-
lations des projections
le long de **c**, **a** et **b**

sous-groupes d'ordre ma-
ximal: **I** même translations,
IIa même classe cristalline,
(**a** même base; **b**, **c** maille
plus grande); [| ... () ... =
[indice du sous-groupe]
symbole international com-
plet et base du réseau
(symbole international
conventionnel) opérations

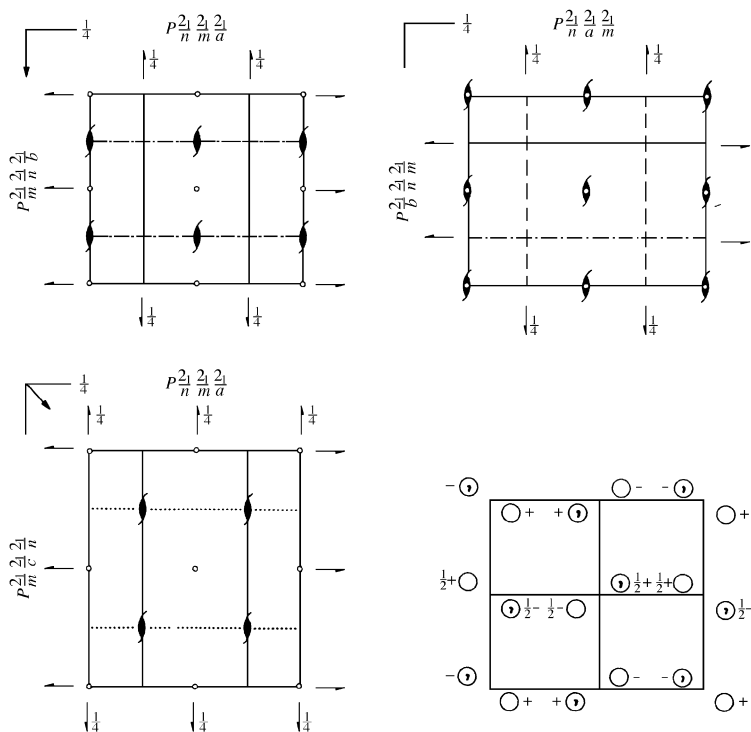
Super-groupes d'ordre
minimal : même code que
ci-dessus.
Voir *Tables internationales*
pour des renseignements
détaillés si nécessaire

CONTINUED	No. 9	Cc
Generators selected (1); t(1,0,0); t(0,1,0); t(0,0,1); t($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$); (2)		
Positions	Coordinates	Reflection conditions
Multiplicity Wyckoff letter		
Site symmetry	(0, 0, 0)+ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)+	General:
4 a 1	(1) x, y, z (2) x, -y, z+ $\frac{1}{2}$	<i>hkl</i> : $h+k=2n$ <i>h0l</i> : $h, l=2n$ <i>0kl</i> : $k=2n$ <i>hk0</i> : $h+k=2n$ <i>0k0</i> : $k=2n$ <i>h00</i> : $h=2n$ <i>00l</i> : $l=2n$
Symmetry of special projections		
Along [001] c11m a' = a_p , b' = b Origin at 0,0,z	Along [100] p1g1 a' = $\frac{1}{2}$ b , b' = c_p Origin at x,0,0	Along [010] p1 a' = $\frac{1}{2}$ c , b' = $\frac{1}{2}$ a Origin at 0,y,0
Maximal non-isomorphic subgroups		
I	[2]C1(P1) 1+	
IIa	[2]P1c1(Pc) 1; 2 [2]P1n1(Pc) 1; 2+($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)	
IIb	none	
Maximal isomorphic subgroups of lowest index		
IIc	[3]C1c1(b' =3 b)(Cc); [3]C1c1(c' =3 c)(Cc); [3]C1c1(a' =3 a or a' =3 a , c' =- a + c or a' =3 a , c' = a + c)(Cc)	
Minimal non-isomorphic supergroups		
I	[2]C2/c; [2]Cmc ₂ ; [2]Ccc ₂ [2]Ama ₂ ; [2]Aba ₂ ; [2]Fdd ₂ [2]Iba ₂ ; [2]Ima ₂ ; [3]P3c ₁ ; [3]P31c [3]R3c	
II	[2]F1m1(Cm); [2]C1m1(2 c' = c)(Cm); [2]P1c1(2 a' = a ,2 b' = b)(Pc)	

Fig. 2.45 (suite et fin).

P n m a***D*_{2h}¹⁶*****m m m*****Orthorhombic**

No. 62

P 2₁/n 2₁/m 2₁/aPatterson symmetry ***P m m m***Origin at $\bar{1}$ on 12,1Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- | | | | |
|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| (1) $\bar{1}$ | (2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ | (3) $2(0,\frac{1}{2},0)$ | (4) $2(\frac{1}{2},0,0)$ |
| (5) $\bar{1}$ | (6) a | (7) m | (8) n |

Fig. 2.46 Groupe d'espace $Pnma$, copie autorisée des *Tables internationales*.

CONTINUED

No. 62

*Pnm*a

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8 *d* 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

$0kl: k+l=2n$
 $hk0: h=2n$
 $h00: h=2n$
 $0k0: k=2n$
 $00l: l=2n$

Special: as above, plus

4 *c* .*m*. $x, \frac{1}{2}, z$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$

no extra conditions

4 *b* $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

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

4 *a* $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

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

Symmetry of special projections

Along [001] *p* 2*g* *m*

$a' = \frac{1}{2}a$ $b' = b$

Origin at $0, 0, z$

Along [100] *c* 2*m* *m*

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

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

Along [010] *p* 2*g* *g*

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

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]*P* 2₁ 2₁ 2₁ 1; 2; 3; 4
[2]*P* 1 1 2₁/a (*P* 2₁/c) 1; 2; 5; 6
[2]*P* 1 2₁/m 1 (*P* 2₁/m) 1; 3; 5; 7
[2]*P* 2₁/n 1 1 (*P* 2₁/c) 1; 4; 5; 8
[2]*Pnm* 2₁ (*Pmn* 2₁) 1; 2; 7; 8
[2]*Pn* 2₁a (*Pna* 2₁) 1; 3; 6; 8
[2]*P* 2₁m a (*Pmc* 2₁) 1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]*Pnm* a ($a' = 3a$); [3]*Pnm* a ($b' = 3b$); [3]*Pnm* a ($c' = 3c$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2]*Amma* (*Cmcm*); [2]*Bbmm* (*Cmcm*); [2]*Ccmb* (*Cmca*); [2]*Imma*; [2]*Pnmm* ($2a' = a$) (*Pmnn*);
[2]*Pcma* ($2b' = b$) (*Pbam*); [2]*Pbma* ($2c' = c$) (*Pbcm*)

Fig. 2.46 (suite et fin).

2.8 Structures cristallines

Nous verrons (chap. 3) que les méthodes de diffraction des rayons X permettent de mesurer les constantes du réseau a , b , c , α , β , γ d'un cristal. Elles permettent également d'obtenir des informations sur le groupe d'espace du cristal (classe de Laue, absences systématiques). A l'aide de la stœchiométrie de la substance déterminée par les méthodes de la chimie et de la masse volumique, on peut aisément calculer le nombre d'atomes par maille. Soit M la masse moléculaire (ou formulaire) de la substance:

$$M = \sum_{\text{unité formulaire}} M_A; \quad M_A = \text{masse atomique en grammes,}$$

$P\bar{4}2_1c$

No. 114

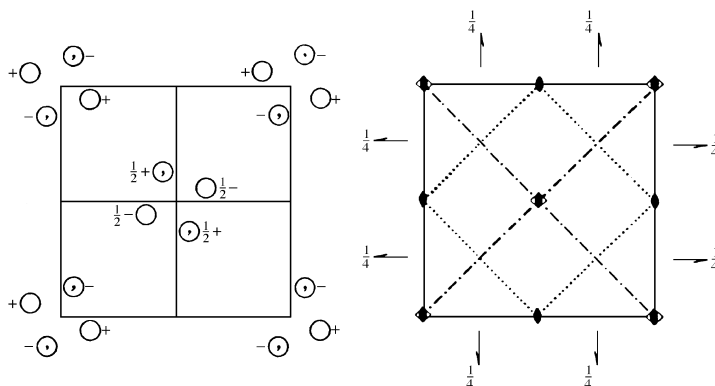
D_{2d}^4

$P\bar{4}2_1c$

$\bar{4}2m$

Tetragonal

Patterson symmetry $P4/mmm$



Origin at $\bar{4}1n$

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

Symmetry operations

- | | | | |
|--|--|---------------------------------------|--|
| (1) 1 | (2) $2 \quad 0,0,z$ | (3) $\bar{4}^+ \quad 0,0,z; 0,0,0$ | (4) $\bar{4}^- \quad 0,0,z; 0,0,0$ |
| (5) $2(0,\frac{1}{2},0) \quad \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ | (6) $2(\frac{1}{2},0,0) \quad x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (7) $c \quad x+\frac{1}{2},\bar{x},z$ | (8) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad x,x,z$ |

Fig. 2.47 Groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$, copie autorisée des *Tables internationales* (Suite p. 89).

CONTINUED

No. 114

$P\bar{4}2_1c$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates				Reflection conditions
						General:
8	e 1	(1) x, y, z (5) $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$	(2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	(3) y, \bar{x}, \bar{z} (7) $\bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	(4) \bar{y}, x, \bar{z} (8) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$hkl: l=2n$ $00l: l=2n$ $h00: h=2n$
						Special: as above, plus
4	d 2..	0, $\frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, z+\frac{1}{2}$	0, $\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$hkl: l=2n$ $hk0: h+k=2n$
4	c 2..	0, 0, z	0, 0, \bar{z}	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$hkl: h+k+l=2n$
2	b $\bar{4}$..	0, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			$hkl: h+k+l=2n$
2	a $\bar{4}$..	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl: h+k+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p4gm$ $a'=a$ $b'=b$ Origin at 0,0,z	Along [100] $p2mg$ $a'=b$ $b'=c$ Origin at $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	Along [110] $p1m1$ $a'=\frac{1}{2}(-a+b)$ $b'=\frac{1}{2}c$ Origin at $x, x, 0$
--	--	---

Maximal non-isomorphic subgroups

I	$[2]P\bar{4}11(P\bar{4})$	1; 2; 3; 4
	$[2]P22_11(P2_12_12)$	1; 2; 5; 6
	$[2]P21c(Ccc2)$	1; 2; 7; 8

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[3]P\bar{4}2_1c(c'=3c)$; $[9]P\bar{4}2_1c(a'=3a, b'=3b)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I	$[2]P4/mnc$; $[2]P4/nc$; $[2]P4_2/mbc$; $[2]P4_2/nmc$
II	$[2]I\bar{4}2m$; $[2]C\bar{4}2c(P\bar{4}c2)$; $[2]P\bar{4}2_m(2c'=c)$

Fig. 2.47 (suite et fin).

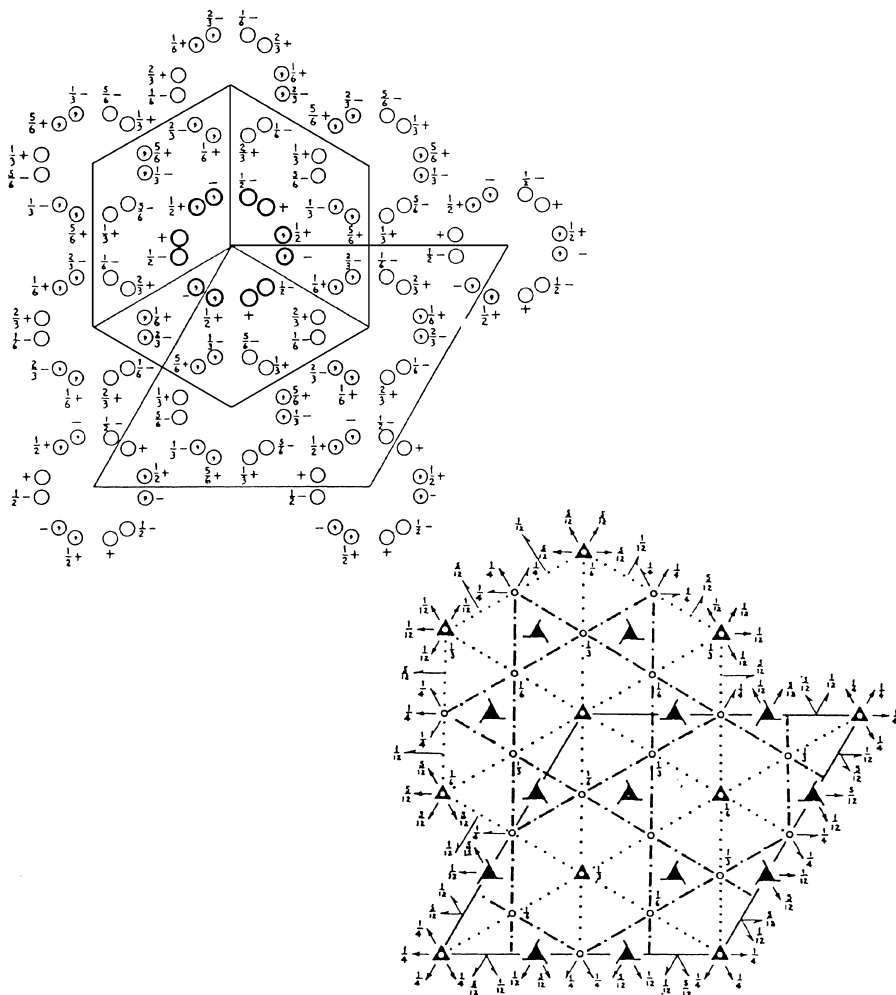
avec $A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ le nombre d'Avogadro, V_{maille} le volume de la maille en $\text{cm}^3 = 10^{24} \text{ \AA}^3$, et Z le nombre de molécules ou d'unités formulaires par maille. A partir de ces grandeurs, on obtient pour la masse volumique d en g cm^{-3} :

$$d = \frac{ZM}{AV_{\text{maille}}}, \quad Z = \frac{dAV_{\text{maille}}}{M}; \quad Z \text{ entier.} \quad (2.16)$$

$R\bar{3}c$ D_{3d}^6 $\bar{3}m$

Trigonal

No. 167

 $R\bar{3}2/c$ Patterson symmetry $R\bar{3}m$ Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}c$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{3}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq (1+y)/2$; $y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},0,0$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Fig. 2.48 Groupe d'espace $R\bar{3}c$, copie autorisée des *Tables internationales*.

CONTINUED

No. 167

$R\bar{3}c$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| (1) 1 | (2) 3^- 0,0,z | (3) 3^- 0,0,z |
| (4) 2 x,x, $\frac{1}{2}$ | (5) 2 x,0, $\frac{1}{2}$ | (6) 2 0,y, $\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ 0,0,0 | (8) $\bar{3}^+$ 0,0,z; 0,0,0 | (9) $\bar{3}^-$ 0,0,z; 0,0,0 |
| (10) c x, \bar{x} ,z | (11) c x,2x,z | (12) c 2x,x,z |

For ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ set

- | | | |
|---|---|---|
| (1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | (2) $3^+(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{2},0,z$ |
| (4) $2(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,x $-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (5) $2(\frac{1}{2},0,0)$ x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) 2 $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (8) $\bar{3}^+$ $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}^-$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (10) $g(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $+\frac{1}{2},\bar{x},z$ | (11) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,2x $-\frac{1}{2},z$ | (12) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ 2x,x,z |

For ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ set

- | | | |
|---|---|---|
| (1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | (2) $3^+(0,0,\frac{1}{2})$ 0, $\frac{1}{2},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ |
| (4) $2(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,x $+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (5) 2 x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (8) $\bar{3}^+$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}^-$ $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (10) $g(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $+\frac{1}{2},\bar{x},z$ | (11) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,2x,z | (12) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ 2x $-\frac{1}{2},x,z$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

- | | | | |
|--------|--------------------------------------|--|---|
| | (0,0,0)+ | ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ | ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ |
| 36 f 1 | (1) x,y,z | (2) $\bar{y},x-y,z$ | (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ |
| | (4) y,x, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (5) x-y, $\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | (7) \bar{x},\bar{y},\bar{z} | (8) y, $\bar{x}+y,\bar{z}$ | (9) x-y,x, \bar{z} |
| | (10) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ | (11) $\bar{x}+y,y,z+\frac{1}{2}$ | (12) x,x-y,z $+\frac{1}{2}$ |

General:

- $hkil : -h+k+l=3n$
 $hki0 : -h+k=3n$
 $hh2hl : l=3n$
 $h\bar{h}0l : h+l=3n, l=2n$
 $000l : l=6n$
 $h\bar{h}00 : h=3n$

Special: as above, plus

- 18 e .2 x,0, $\frac{1}{2}$ 0,x, $\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},0,\frac{1}{2}$ 0, $\bar{x},\frac{1}{2}$ x,x, $\frac{1}{2}$

no extra conditions

- 18 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2},0,0$ 0, $\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ 0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkil : l=2n$

- 12 c 3. 0,0,z 0,0, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ 0,0, \bar{z} 0,0,z $+\frac{1}{2}$

$hkil : l=2n$

- 6 b $\bar{3}$. 0,0,0 0,0, $\frac{1}{2}$

$hkil : l=2n$

- 6 a 32 0,0, $\frac{1}{2}$ 0,0, $\frac{1}{2}$

$hkil : l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\bar{6}mm$

$a'=\frac{1}{2}(2a+b)$ $b'=\frac{1}{2}(-a+b)$

Origin at 0,0,z

Along [100] $p2$

$a'=\frac{1}{2}(2a+4b+c)$

Origin at x,0,0

$b'=\frac{1}{2}(-a-2b+c)$

Along [210] $p2gm$

$a'=\frac{1}{2}b$ $b'=\frac{1}{2}c$

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

Fig. 2.48 (suite et fin).

En général, on trouve dans la littérature les renseignements suivants sur les structure cristallines:

- symétrie (groupe d'espace, éventuellement classe cristalline et système cristallin);
- constantes du réseau; nombre de molécules ou d'unités formulaires par maille;
- coordonnées des atomes inéquivalents par symétrie.

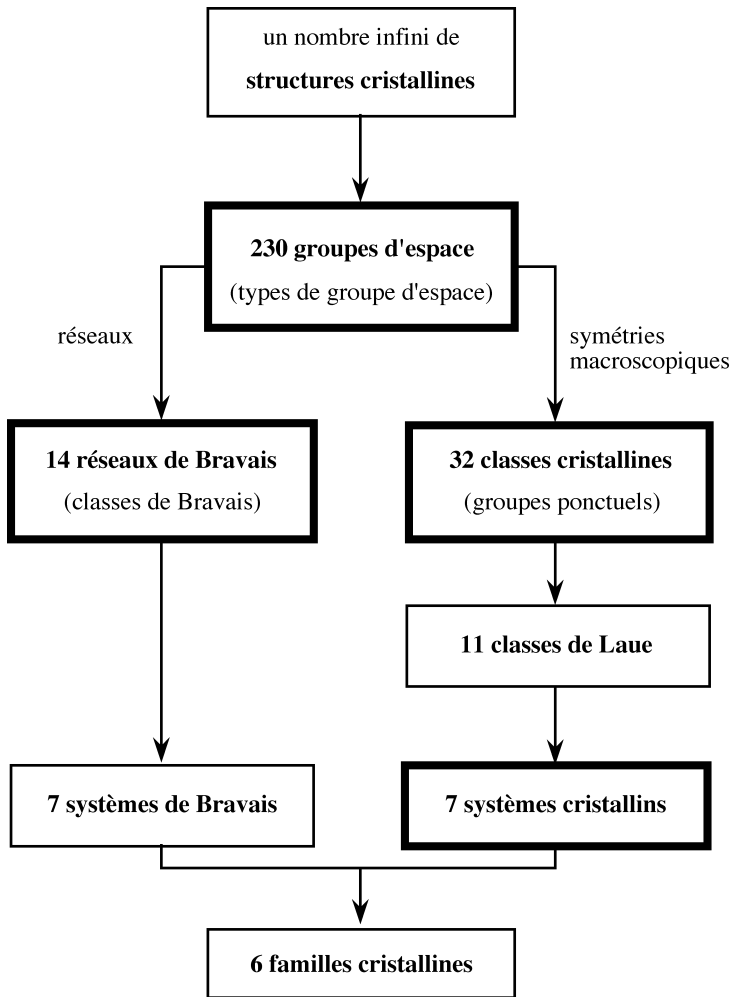


Fig. 2.49 Classification des cristaux.

Comme exemple, décrivons les données de la structure de Fe_3C ; ce composé est un des constituants de l'acier:

- groupe d'espace Pnma ;
- $a = 5,08$; $b = 6,73$; $c = 4,51 \text{ \AA}$; $Z = 4$;
- 4 Fe à c : $x = 0,040$; $z = 0,667$;
- 8 Fe à d : $x = 0,183$; $y = 0,065$; $z = 0,167$;
- 4 C à c : $x = 0,36$; $z = 0,47$.

Du symbole **Pnma**, on déduit que la classe cristalline est **mmm** et le système cristallin orthorhombique. Les angles de la maille sont donc $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Puisque $Z = 4$, la maille contient 12 atomes de Fe et 4 atomes de C. Des *Tables internationales*, on apprend que la multiplicité de la position générale (symbole de Wyckoff *d*) est égale à 8; il y a 3 positions spéciales *a*, *b* et *c* avec multiplicité 4:

multiplicité, symbole de Wyckoff, symétrie du site		coordonnées		
8	<i>d</i> 1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$ $x, \frac{1}{2} - y, z;$
4	<i>c</i> m	$x, \frac{1}{4}, z;$ $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$
4	<i>b</i> $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z.$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
4	<i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0;$ $0, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

On sait donc a priori que les 12 atomes de Fe doivent occuper la position *d* et une des positions *c*, *b* ou *a*, ou bien trois positions de multiplicité 4; les 4 atomes de C doivent occuper *a* ou *b* ou *c*. Les données ci-dessus montrent les résultats d'une analyse structurale: les atomes de Fe occupent *d* et *c*, et les atomes de C occupent également *c* avec d'autres coordonnées que Fe. La symétrie ponctuelle du site *c* est *m*. Les positions équivalentes sont représentées par les coordonnées du premier point des *Tables internationales*. A l'aide des Tables, on obtient les coordonnées de tous les points équivalents des sites *d* et *c*, et la coordonnée $y = 1/4$ du point qui représente *c*. On possède donc toutes les informations nécessaires pour la préparation d'une esquisse de la structure de Fe_3C et pour le calcul de distances interatomiques et angles entre liaisons chimiques.

Citons comme autre exemple les données de la structure de la *calcite*, CaCO_3 , le constituant principal des roches calcaires:

- groupe d'espace $R\bar{3}c$;
- $a = 4,990$; $c = 17,002 \text{ \AA}$; $Z = 6$;
- 6 Ca à *b*
6 C à *a*
18 O à *e*: $x = 0,257$

La figure 2.50 montre une projection de la structure selon **c**.

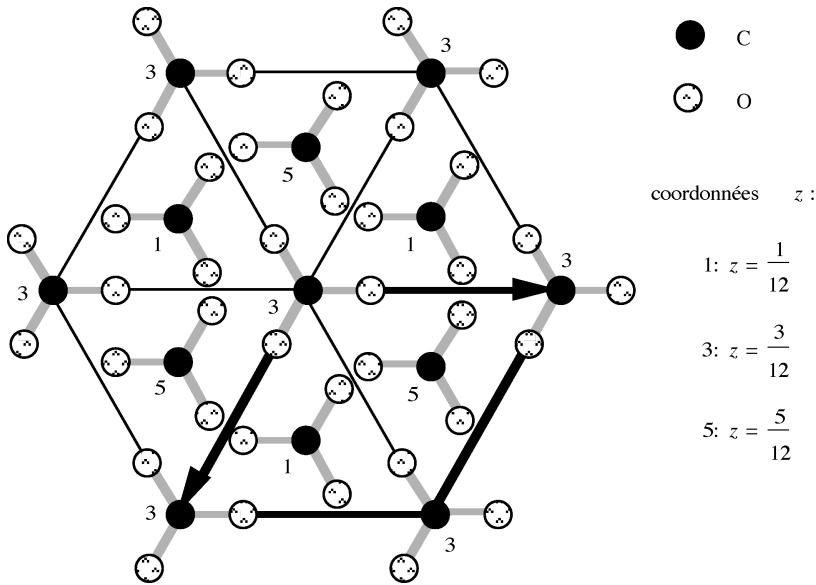


Fig. 2.50 Projection des ions CO_3^{2-} de la structure de calcite entre $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, sur le plan a/b .

2.9 Indices de Miller-Bravais pour repère hexagonal

On dérive les indices de Miller des faces équivalentes par les opérations de symétrie d'une classe cristalline en appliquant l'équation (1.21) du paragraphe 1.2.4. Dans la plupart des cas, on les obtient par simple inspection. On vérifie aisément les exemples suivants à l'aide des stéréogrammes de la figure 2.28:

classe 222: (hkl) , $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}l)$;

classe 4: (hkl) , $(\bar{k}hl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(k\bar{h}l)$;

classe 23: (hkl) , $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, (klh) , $(k\bar{l}\bar{h})$, $(\bar{k}l\bar{h})$, $(\bar{k}\bar{l}h)$, $(l hk)$, $(l\bar{h}\bar{k})$, $(\bar{l}h\bar{k})$, $(\bar{l}\bar{h}k)$; l'axe ternaire parallèle à $[111]$ permute les indices.

Seule l'action d'un axe ternaire décrit dans un repère hexagonal présente une légère complication. Dans ce cas, les indices des faces équivalentes ne s'obtiennent pas par des permutations et changements de signes de (hkl) . Pour remédier à cette situation, on utilise quatre indices $(hkil)$ définis par rapport aux vecteurs \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 perpendiculaires à l'axe ternaire (fig. 2.51), et \mathbf{c} parallèle à l'axe ternaire. Puisque pour $h, k > 0$ la longueur coupée par le plan sur \mathbf{a}_3 est négative, on obtient:

$$i = -(h + k); h + k + i = 0 \quad (2.17)$$

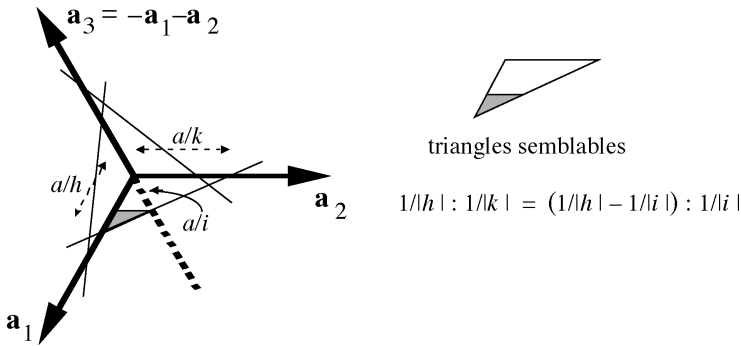


Fig. 2.51 Indices $(h k l)$ relatives à un repère hexagonal: faces $(3 2 \bar{5} l)$, $(\bar{5} 3 2 l)$, $(2 \bar{5} 3 l)$.

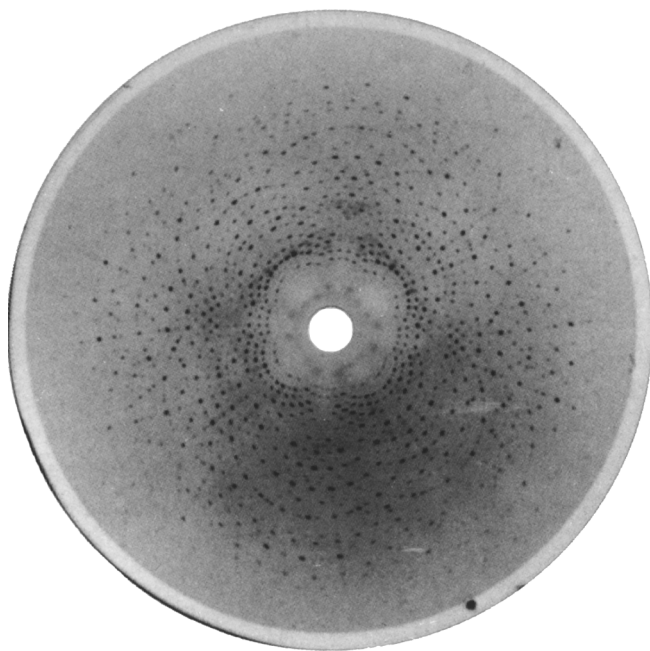
Puisque l'axe ternaire permute les vecteurs \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 , on obtient la recette suivante pour générer les indices des faces équivalentes par un axe ternaire:

- on ajoute un 4^{ème} indice $i = -(h + k)$ aux indices habituels $h k l$;
- les faces équivalentes $h k i l$, $i h k l$, $k i h l$ s'obtiennent par permutation cyclique de $h k i$;
- puisque le 4^{ème} indice est évidemment redondant, on l'élimine pour tous les calculs ultérieurs;
- les indices habituels des trois faces sont donc $h k l$, $-(h + k) h l$, $k -(h + k) l$.

On ne peut pas appliquer la même recette pour les indices $[u v w]$ des translations (zones, arêtes). Une méthode permettant de définir quatre indices $[u v \omega w]$ a été publiée [D. Schwarzenbach, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1270-1271, 2003]; cependant, elle semble être peu connue et mal utilisée. *Nous déconseillons d'utiliser quatre indices pour les translations.* Rappelons encore (§ 1.2.4) que les $(h k l)$ et les $[u v w]$ ne se transforment pas de la même manière, les uns étant covariants et les autres contravariants. Les indices $[u v w]$, $[\bar{v}(u - v)w]$, $[(v - u)\bar{u}w]$ sont équivalents par un axe ternaire.

CHAPITRE 3

DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX



3.1 Introduction

3.1.1 Microscope à rayons X

Le développement de microscopes et de télescopes permettant l'étude d'objets petits et d'objets lointains a été d'une importance cruciale dans le développement des sciences exactes. Les théories atomistiques du XIX^e siècle ont naturellement posé le problème de la construction d'un microscope permettant l'observation directe des atomes constituant la matière. On sait que le pouvoir de résolution d'un système optique est limité par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Deux points distants de moins de $0,36 \lambda$ approximativement sont confondus dans l'image produite par un microscope, λ étant la longueur d'onde [A.J.C. Wilson, *Acta Crystallogr.* A35, 122–130, 1979]. Par analogie, avec une règle graduée, il est difficile de mesurer une distance beaucoup plus petite que la plus petite des graduations.

Dans un solide, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$). A titre d'exemple, la distance interatomique est de $1,08 \text{ \AA}$ pour une liaison C–H, de $1,54 \text{ \AA}$ pour une liaison simple C–C, et d'environ 2 \AA pour une liaison métal-oxygène. Pour distinguer deux atomes voisins, un microscope doit donc utiliser un rayonnement d'une longueur d'onde d'environ 1 \AA . L'image obtenue avec un tel microscope dépend évidemment de l'interaction du rayonnement avec la matière.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, comme la lumière visible. Ils interagissent avec les électrons de la matière. Par conséquent, l'image obtenue par un «microscope à rayons X» révèle la répartition des électrons, répartition dont les maxima coïncident avec les centres atomiques. En cristallographie, on utilise des rayons X de longueur d'onde de l'ordre de $0,5$ à 2 \AA .

Selon la théorie ondulatoire des particules élémentaires, une particule de masse m et vitesse v possède la longueur d'onde $\lambda = h/mv$, h étant la constante de Planck. Les neutrons de longueur d'onde d'environ 1 \AA sont appelés «thermiques» (ni «chauds», ni «froids»). D'une part, ils interagissent avec les noyaux atomiques: l'image produite avec un «microscope neutronique» révèle donc la répartition des noyaux. D'autre part, les neutrons interagissent avec les électrons non appariés et permettent de déterminer les structures magnétiques (répartitions de spin).

Les faisceaux d'électrons interagissent avec le potentiel électrostatique de la matière, donc avec la répartition des noyaux et des électrons. Ils sont utilisés dans le microscope électronique. Récemment, la *cristallographie aux rayons électroniques*, en analogie à celle des rayons X traitée dans cet ouvrage, est devenue une méthode importante pour l'étude de cristaux de très petite taille.

Selon Abbe, la formation de l'image d'un objet par une ou plusieurs lentilles consiste en deux étapes: diffraction du rayonnement par l'objet et

Pour les neutrons et les rayons X, on ne connaît pas de lentilles: l'indice de réfraction des rayons X dans la matière est de l'ordre de $1-10^{-5}$, celui des neutrons $1-10^{-6}$. Un microscope à rayons X ou à neutrons analogue au microscope optique n'existe donc pas. Pour reconstruire une image, il faut procéder en deux étapes. Dans la première étape, on mesure le rayonnement diffracté par l'échantillon. Grâce à leurs *propriétés de symétrie* et en particulier la *périodicité* de leurs structures, les cristaux produisent des figures de diffraction particulièrement simples. En fait, *seuls les cristaux permettent une étude détaillée de la structure de la matière à l'échelle atomique*. Dans la deuxième étape, on simule la fonction des lentilles par des calculs numériques effectués à l'aide d'un ordinateur. Alors qu'une lentille recombine les *ondes* diffractées, chaque onde étant caractérisée par une amplitude et une phase, la figure de diffraction par un cristal ne nous donne que des *intensités* proportionnelles aux carrés des amplitudes des ondes diffractées. Cette perte d'information est à l'origine du *problème des phases*, à savoir que les phases des ondes sont inconnues. La reconstruction de l'image ne peut se faire qu'avec l'aide de modèles permettant de recréer l'information manquante: on définit a priori le type d'image que l'on désire obtenir. En particulier, on suppose que l'échantillon est composé d'atomes dont la forme est connue grâce à des calculs de mécanique quantique. Notons que les travaux modernes visant à déterminer expérimentalement les phases ont remporté de beaux succès, mais les mesures sont exigeantes, tandis que la détermination structurale à partir des seules intensités est devenue très efficace.

Dans cet ouvrage, on parlera de la *diffraction des rayons X par les cristaux* et de la détermination des propriétés de symétrie. On présentera également les fondements de la solution du problème des phases et de la détermination structurale. Il existe une littérature très abondante sur ce sujet qui comprend des aperçus fondamentaux aussi bien que des manuels d'application. On n'étudiera que la *diffraction élastique*: les rayons diffractés ont alors la même longueur d'onde que les rayons primaires. Les interactions des rayons avec les vibrations thermiques produisent la diffusion inélastique. Dans la détermination de structures cristallines, cet effet est considéré comme un parasite limitant la précision des mesures. Il est cependant très important dans la diffusion neutronique et il constitue la technique principale permettant l'étude des vibrations thermiques (ondes phononiques) des cristaux. Quant au microscope électronique, les intéressés se référeront à des ouvrages spécialisés dans ce domaine. Notons que la théorie élémentaire géométrique, en particulier la loi de Bragg (§ 3.4.2) et la construction d'Ewald (§ 3.4.3), est valable pour les trois types de rayonnement.

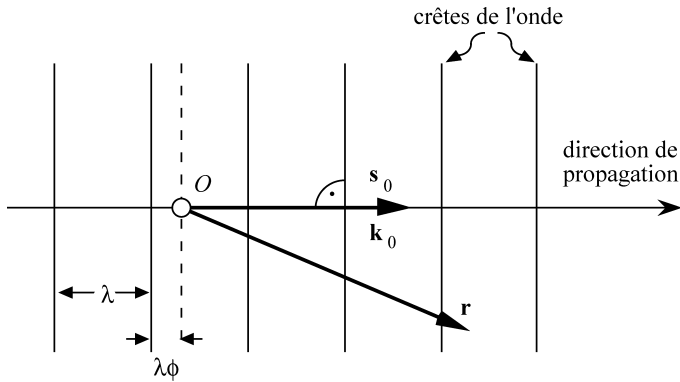


Fig. 3.2 Définition d'une onde plane.

3.1.2 Interférences d'ondes planes

Une onde plane (fig. 3.2) est décrite par l'excitation ψ à l'endroit \mathbf{r} et au temps t

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= A \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi') \\ &= A \cos 2\pi(\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu t + \phi),\end{aligned}\quad (3.2)$$

où A est l'amplitude, \mathbf{k}_0 le vecteur d'onde avec $\|\mathbf{k}_0\| = 2\pi/\lambda$, λ la longueur d'onde, $\|\mathbf{s}_0\| = 1/\lambda$, ν la fréquence, $\omega = 2\pi\nu$, et ϕ la phase à l'origine O , $\mathbf{r} = 0$ et $t = 0$. Dans les ouvrages de physique du solide, on utilise en général les quantités \mathbf{k}_0 et ω ; les cristallographes préfèrent utiliser \mathbf{s}_0 et ν . Cette convention complique l'équation (3.2), mais en revanche elle élimine le facteur 2π des équations de Laue (§ 3.4.1). La superposition de deux ondes planes de même longueur d'onde, fréquence et direction de propagation donne, en utilisant la relation $\cos(x + y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y$,

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_1 + \psi_2 = A_1 \cos 2\pi(\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu t + \phi_1) + A_2 \cos 2\pi(\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu t + \phi_2) \\ &= A \cos 2\pi(\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu t + \phi),\end{aligned}\quad (3.3)$$

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos 2\pi(\phi_1 - \phi_2), \quad (3.4)$$

$$\text{tg } 2\pi\phi = \frac{A_1 \sin 2\pi\phi_1 + A_2 \sin 2\pi\phi_2}{A_1 \cos 2\pi\phi_1 + A_2 \cos 2\pi\phi_2}. \quad (3.5)$$

Ces équations représentent une somme de deux vecteurs de longueur A_1 et A_2 , et d'azimut $2\pi\phi_1$ et $2\pi\phi_2$, $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$ (fig. 3.3).

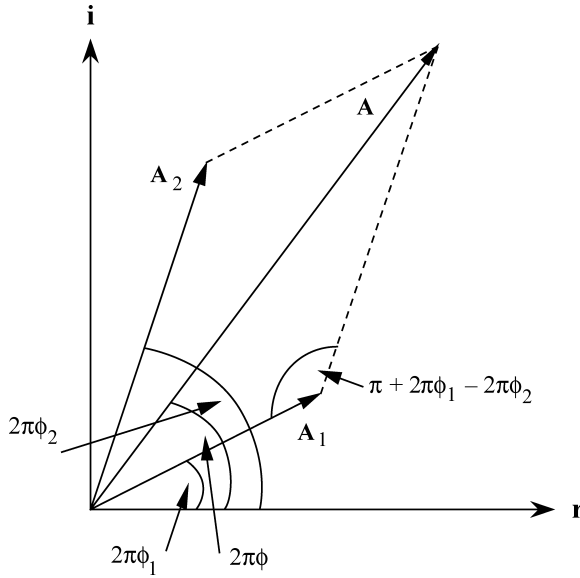


Fig. 3.3 Somme de deux vecteurs dans le plan complexe.

Si \mathbf{r} et \mathbf{i} représentent les axes réel et imaginaire du plan complexe, on s'aperçoit que l'onde plane est représentée de manière plus élégante par la fonction complexe

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{2\pi i(s_0 \cdot \mathbf{r} - \nu t + \phi)} \quad (3.6)$$

Les vecteurs de la figure 3.3 sont alors représentés par

$$\zeta = A e^{2\pi i\phi} = A_1 e^{2\pi i\phi_1} + A_2 e^{2\pi i\phi_2}. \quad (3.7)$$

3.1.3 Le réseau optique

Considérons une onde plane dont la direction de propagation est perpendiculaire à une paroi munie de deux petits trous (fig. 3.4). D'après le principe d'Huygens, ces trous deviennent à leur tour des sources d'ondes sphériques interférant entre elles. A une distance grande par rapport à λ et à d , l'onde sphérique dans la direction d'observation \mathbf{s} peut être traitée comme une onde plane (approximation de Fraunhofer). La différence de parcours Δ des deux ondes ξ_1 et ξ_2 dans la direction \mathbf{s} est la projection de \mathbf{d} sur \mathbf{s} :

$$\Delta = d \sin\theta = \lambda \mathbf{d} \cdot \mathbf{s}.$$

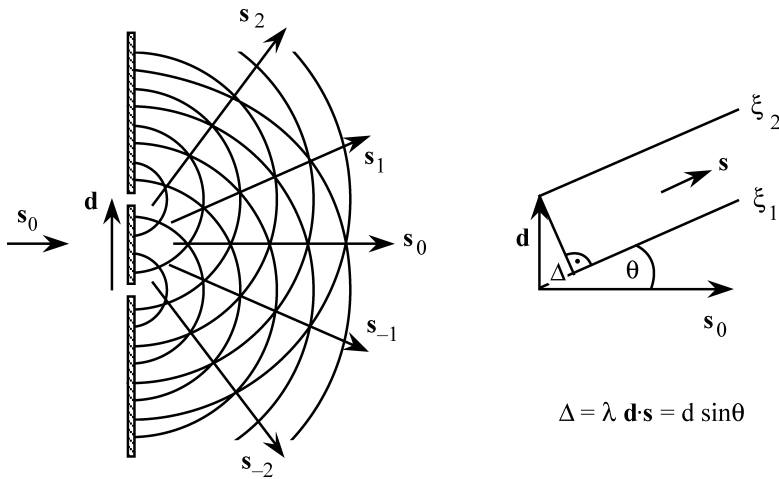


Fig. 3.4 Interférence des ondes transmises par deux trous séparés par une distance $d = \|\mathbf{d}\|$. \mathbf{s}_0 et \mathbf{s} sont les vecteurs d'onde des ondes incidentes et diffractées, $\|\mathbf{s}_0\| = \|\mathbf{s}\| = 1/\lambda$, λ est la longueur d'onde, Δ est la différence de parcours des ondes dans la direction \mathbf{s} . La figure est construite de sorte que $\lambda = 0,4d$; les \mathbf{s}_i sont les directions des maxima de diffraction.

En posant la phase de ξ_1 égale à zéro, la résultante ξ devient d'après (3.7)

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = A(e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i \Delta/\lambda}) = A(1 + e^{2\pi i \mathbf{d} \cdot \mathbf{s}}). \quad (3.8)$$

L'intensité I est proportionnelle au carré de l'amplitude A ,

$$I \approx |\xi|^2 = 4A^2 \cos^2(\pi \mathbf{d} \cdot \mathbf{s}) = 4A^2 \cos^2\left(\pi \frac{d}{\lambda} \sin\theta\right). \quad (3.9)$$

Elle est constante pour toute direction \mathbf{s} située sur un cône d'axe \mathbf{d} . En plaçant un écran perpendiculaire à \mathbf{s}_0 , on observe des bandes diffuses d'intensité.

Pour une paroi munie de N trous supposés ponctuels et régulièrement espacés, c'est-à-dire percés aux points $0, \mathbf{d}, 2\mathbf{d}, 3\mathbf{d}, \dots, (N-1)\mathbf{d}$, on calcule la figure de diffraction de manière analogue. Il faut évaluer la somme de N ondes planes ξ_n avec des phases décalées de $\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}, 2\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}, \dots, (N-1)\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}$. En appliquant la formule de la somme d'une progression géométrique, la résultante ξ devient

$$\xi = \sum_{n=1}^N \xi_n = A \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i n \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}} = A \frac{1 - e^{2\pi i N \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}}{1 - e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}} \quad (3.10)$$

$$I \approx |\xi|^2 = \xi \xi^* = A^2 \frac{1 - \cos 2\pi N \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}{1 - \cos 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}} = A^2 \frac{\sin^2 \pi N \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}} = A^2 J_N^2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}), \quad (3.11)$$

$$J_N^2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}) = \frac{\sin^2 \pi N \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}}, \quad \mathbf{s} \cdot \mathbf{d} = \frac{d}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.12)$$

J_N^2 est la *fonction d'interférence* d'un cristal unidimensionnel avec N mailles, la période du réseau étant \mathbf{d} . Il s'agit d'une fonction périodique,

$$\begin{aligned} J_N^2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{d}) &= J_N^2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{d} + n), \quad n \text{ entier,} \\ J_N^2(\sin \theta) &= J_N^2(\sin \theta'), \quad \sin \theta' = \sin \theta + n \frac{\lambda}{d} \leq 1. \end{aligned} \quad (3.13)$$

A l'aide de la règle d'Hospital, $\lim[\phi(x)/\psi(x)] = \lim[\phi'(x)/\psi'(x)]$ si $\lim[\phi(x)] = \lim[\psi(x)] = 0$ ou ∞ , on montre que J_N^2 a des maxima principaux (3.1) de hauteur

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} = N \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin 2Nx}{\sin 2x} = N^2 \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\cos 2Nx}{\cos 2x} = N^2.$$

$$J_N^2 = N^2 \text{ pour } \mathbf{s} \cdot \mathbf{d} = n, \quad d \sin \theta = n\lambda, \quad n \text{ entier: maxima principaux.} \quad (3.14)$$

On trouve les minima en posant $J_N^2 = 0$,

$$J_N^2 = 0 \text{ pour } \mathbf{s} \cdot \mathbf{d} = m/N, \quad m \neq nN, \quad m \text{ et } n \text{ entier: minima.} \quad (3.15)$$

Il y a donc $N - 1$ minima entre deux maxima principaux. Ceci implique $N - 2$ maxima secondaires. La figure 3.5 montre J_{11}^2 pour $N = 11$.

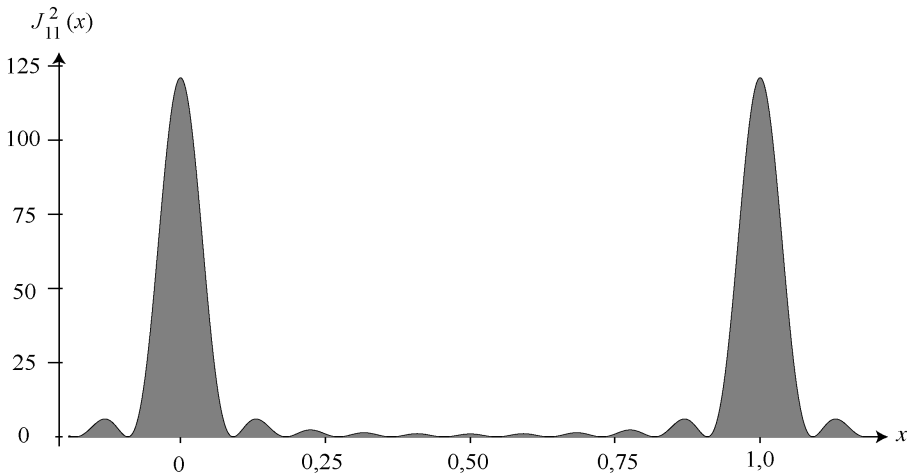
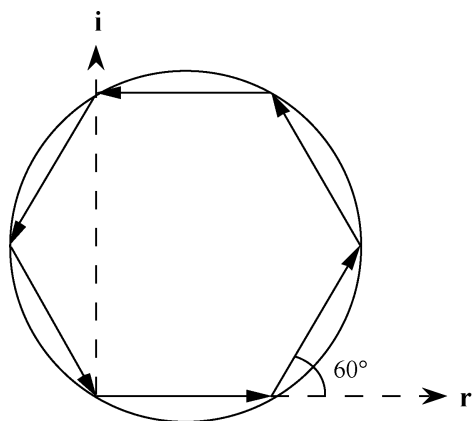
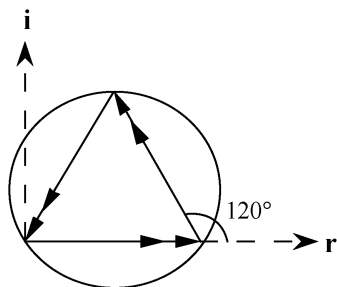
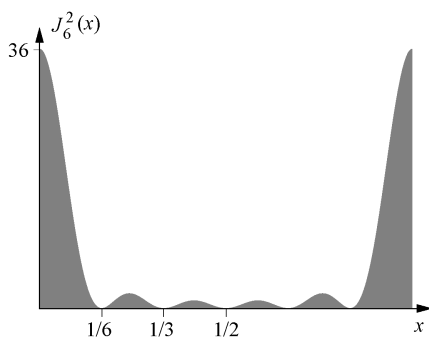


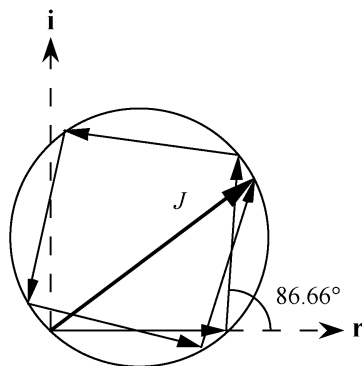
Fig. 3.5 Fonction d'interférence $J_{11}^2(x)$, $x = \mathbf{s} \cdot \mathbf{d}$.



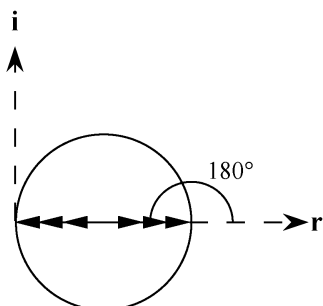
1^{er} minimum, $x = 1/6$, 1 révolution, $J = 0$



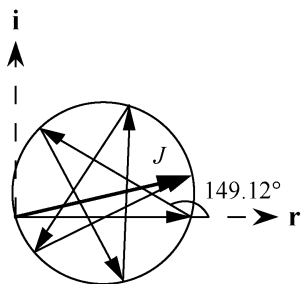
2^e minimum, $x = 1/3$, 2 révolutions, $J = 0$



1^{er} maximum secondaire, $x \approx 1/4$,
1,5 révolutions, $J = 1,43507$



3^e minimum, $x = 1/2$, 3 révolutions, $J = 0$



2^e maximum secondaire, $x \approx 5/12$,
2,5 révolutions, $J = 1,03634$

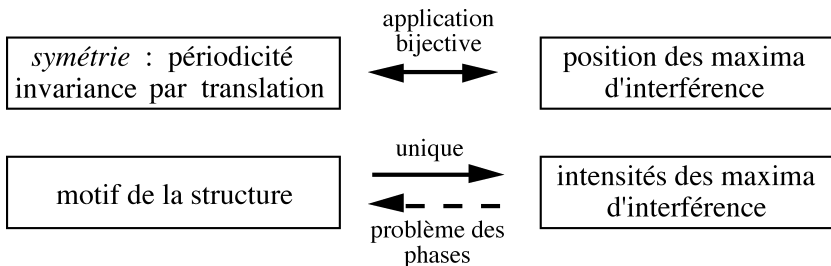
Fig. 3.6 Diagrammes vectoriels (fig. 3.3) illustrant la fonction $J = \sin \pi 6x / \sin \pi x$ par des sommes de six vecteurs. On obtient les autres minima et maxima secondaires par une réflexion par rapport à l'axe r .

J_N^2 est constant pour toute direction \mathbf{s} située sur un cône d'axe \mathbf{d} . La figure 3.6 illustre pour $N = 6$ le fait que l'on peut construire les minima et maxima de J_N^2 dans le plan complexe (fig. 3.3), en additionnant N vecteurs de longueurs égales représentant les ondes des N trous. L'angle indique le décalage de $(360\mathbf{s} \cdot \mathbf{d})^\circ$ entre deux ondes provenant de deux trous voisins.

*On appelle **diffraction** la diffusion du rayonnement par une structure périodique.*

En réalité, on observe que les intensités des maxima varient avec $\sin\theta$. Ceci est dû au fait que les trous dans la paroi ont une largeur finie et qu'ils ne sont pas des diffuseurs ponctuels. On démontrera dans le paragraphe 3.4.1 ((3.36) – (3.37)) le théorème fondamental suivant:

La figure de diffraction d'une structure périodique est le produit de la figure de diffraction d'une seule maille avec la fonction J_N^2 caractéristique de la périodicité.



Les diagrammes de la figure 3.8 illustrent ce théorème. La figure 3.7 montre les figures de diffraction par 2 ou 3 trous circulaires. Il est aisé de déterminer le pas d du réseau en repérant les maxima de J_N^2 . La détermination de la grandeur et de la forme du trou, et donc de la structure complète, est plus difficile puisqu'on retombe sur le problème des phases.

3.2 Diffusion des rayons X par un électron

3.2.1 Electron classique selon Thomson

L'interaction des ondes électromagnétiques, et en particulier des rayons X, avec les électrons de la matière produit deux effets:

- L'absorption du rayonnement provoque des changements de niveaux énergétiques d'électrons (sect. 3.6).

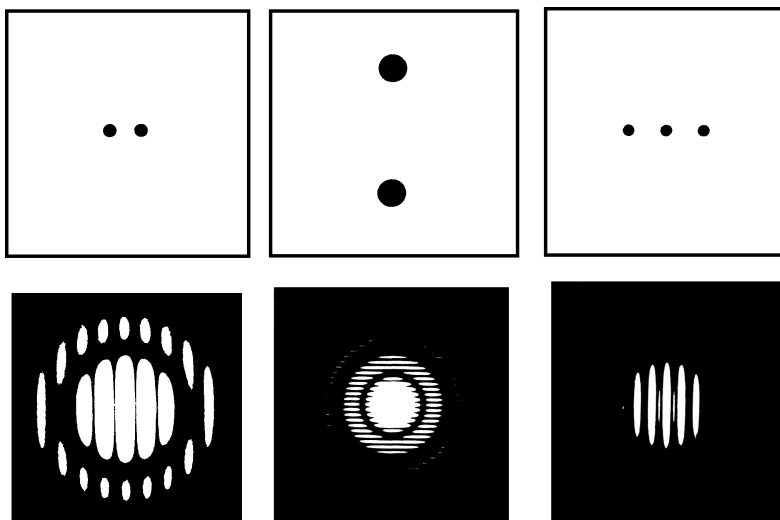


Fig. 3.7 Figures de diffraction obtenues par des trous circulaires [G. Harburn, C. A. Taylor & T. R. Welbury, *An Atlas of Optical Transforms*. London: Bell, 1975].

- La diffusion du rayonnement, c'est-à-dire sa dispersion dans différentes directions, consiste en une partie cohérente avec l'onde incidente (diffusion de *Thomson*) et une partie incohérente d'une longueur d'onde plus grande (diffusion de *Compton*). Le terme *cohérent* désigne une relation définie entre les phases des ondes incidente et diffusée. On appelle *diffraction* la diffusion cohérente par une structure périodique, donc par un cristal. Celle-ci peut être élastique ou inélastique (§ 3.1.1).

La théorie de la diffusion cohérente par un *électron classique libre* a été élaborée par J. J. Thomson en 1898. L'électron est considéré comme une particule classique libre, de charge $-e$ et de masse m accélérée par le champ électrique alternant du rayonnement. Par conséquent, il émet un rayonnement secondaire similaire à celui d'une antenne (fig. 3.9). Les résultats de la théorie classique sont essentiellement les mêmes que ceux obtenus par la mécanique quantique.

Au point P , l'onde diffusée par l'électron libre est polarisée dans le plan \mathbf{E}_0/s . Son amplitude est proportionnelle à la composante perpendiculaire à s de l'accélération de l'électron,

$$\|\mathbf{E}(\phi)\| = \|\mathbf{E}_0\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \sin\phi, \quad (3.16)$$

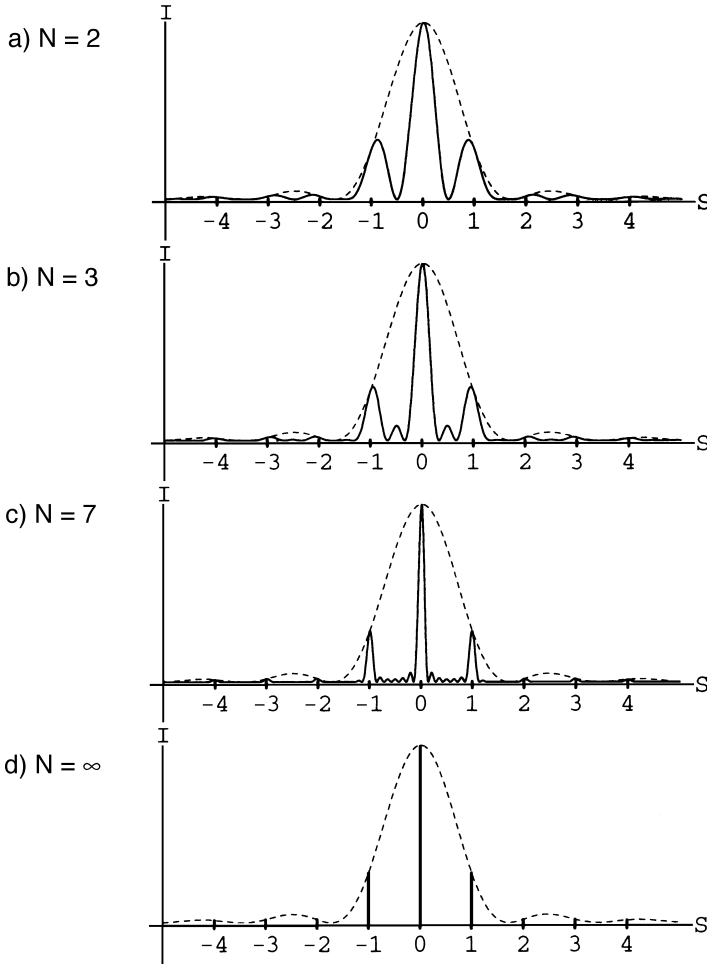


Fig. 3.8 Courbes donnant l'intensité $I(S) = I(\sin\theta/\lambda)$ de la lumière diffractée par un réseau optique linéaire formé de N trous circulaires identiques. $I(S) = |F(S)|^2 |J_N(S)|^2$. La courbe en pointillé montre l'intensité $|F(S)|^2$ due à la diffraction par un seul trou; l'espacement de ses maxima et minima est une fonction de la largeur du trou. La position des maxima de $|J_N(S)|^2$ dépend du pas du réseau.

c étant la vitesse de la lumière et ϵ_0 la constante diélectrique du vide (unités SI). $\|\mathbf{E}(\phi)\|$ est indépendant de la longueur d'onde. On appelle la *longueur de diffusion* $e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2 = d_e = 2,818 \times 10^{-15} \text{m}$ le *diamètre classique de l'électron*. On obtient cette formule pour d_e en supposant que l'électron soit une sphère conductrice de diamètre d_e portant la charge $-e$ distribuée de manière uniforme sur la surface, et que son énergie électrostatique $e^2/4\pi\epsilon_0 d_e$ soit égale à l'énergie mc^2 . L'amplitude $\|\mathbf{E}(\phi)\|$ est maximale pour toute direction d'observation \mathbf{s} perpendiculaire à \mathbf{E}_0 . Elle est nulle dans la direction de \mathbf{E}_0 .

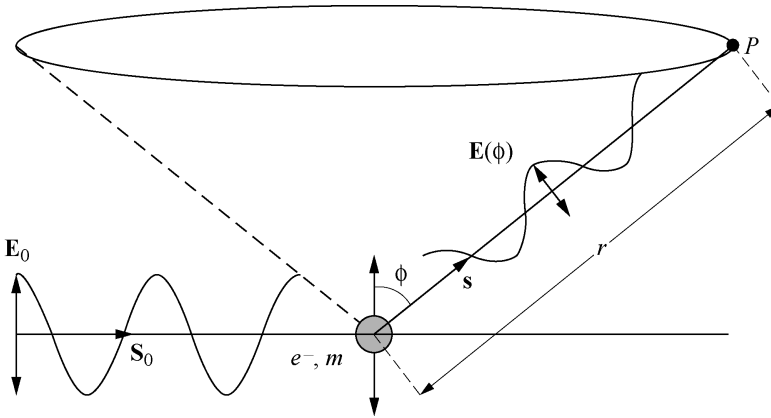


Fig. 3.9 Diffusion d'une onde électromagnétique polarisée d'amplitude \mathbf{E}_0 et d'intensité I_0 par un électron libre de charge $-e$ et masse m . L'électron accéléré émet une onde secondaire $\mathbf{E}(\phi)$ d'intensité $I(\phi)$.

3.2.2 Facteur de polarisation

La figure 3.10 montre le cas d'une onde primaire \mathbf{s}_0 avec une polarisation \mathbf{E}_0 oblique par rapport au plan $(\mathbf{s}_0, \mathbf{s})$. L'amplitude \mathbf{E} de l'onde diffusée dans la direction \mathbf{s} est donnée par l'angle ϕ et par (3.16). Nous exprimons par la suite ϕ par les angles μ et 2θ . L'amplitude de la composante de \mathbf{E}_0 perpendiculaire au plan $(\mathbf{s}_0, \mathbf{s})$ est $\|\mathbf{E}_{0,n}\| = \|\mathbf{E}_0\| \cos\mu$. $\mathbf{E}_{0,n}$ est perpendiculaire à \mathbf{s} et l'amplitude diffusée

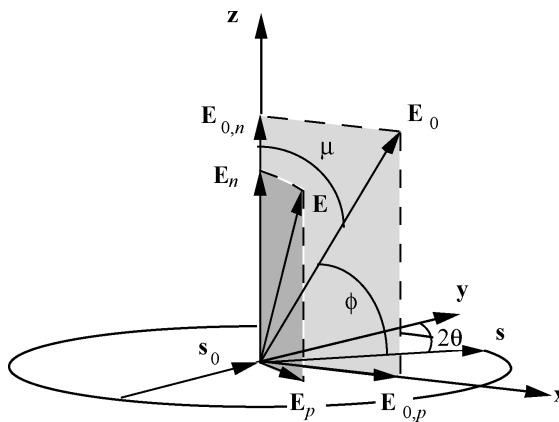


Fig. 3.10 Dérivation du facteur de polarisation. Le plan $\mathbf{E}_{0,n}/\mathbf{E}_{0,p}$ est normal à \mathbf{s}_0 ; le plan $\mathbf{E}_p/\mathbf{E}_n$ est normal à \mathbf{s} ; \mathbf{E} , \mathbf{E}_0 , \mathbf{s} sont coplanaires; 2θ est l'angle entre \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 ; μ est l'angle de polarisation.

$\|\mathbf{E}_n\|$ est donc

$$\|\mathbf{E}_n\| = \|\mathbf{E}_{0,n}\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} = \|\mathbf{E}_0\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \cos\mu.$$

La composante de \mathbf{E}_0 parallèle au plan $(\mathbf{s}_0, \mathbf{s})$, d'amplitude $\|\mathbf{E}_{0,p}\| = \|\mathbf{E}_0\| \sin\mu$, forme avec \mathbf{s} un angle de $\pi/2 - 2\theta$, 2θ étant l'angle entre \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 . L'amplitude $\|\mathbf{E}_p\|$ est donc

$$\|\mathbf{E}_p\| = \|\mathbf{E}_{0,p}\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \cos 2\theta = \|\mathbf{E}_0\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \sin\mu \cos 2\theta.$$

L'amplitude totale diffusée est

$$\|\mathbf{E}(\mu)\| = \|\mathbf{E}_n + \mathbf{E}_p\| = \|\mathbf{E}_0\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \{\cos^2\mu + \sin^2\mu \cos^2 2\theta\}^{1/2}. \quad (3.17)$$

On peut obtenir (3.17) également par trigonométrie sphérique: $\cos\phi = \sin\mu \sin 2\theta$, donc $\sin^2\phi = 1 - \sin^2\mu \sin^2 2\theta = \cos^2\mu + \sin^2\mu \cos^2 2\theta$.

L'intensité du rayonnement est proportionnelle au carré de l'amplitude, d'où

$$I(\phi) = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2\phi,$$

et

$$I(\mu, \theta) = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \{\cos^2\mu + \sin^2\mu \cos^2 2\theta\}. \quad (3.18)$$

Un rayon non polarisé comprend des trains d'onde incohérents caractérisés par une répartition uniforme des angles de polarisation μ . La somme d'un grand nombre d'ondes incohérentes s'obtient par addition du carré de leurs amplitudes, c'est-à-dire de leurs intensités. En introduisant dans l'équation (3.18) les valeurs moyennes de $\cos^2\mu$ et $\sin^2\mu$, $\langle \cos^2\mu \rangle = \langle \sin^2\mu \rangle = 1/2$, on obtient la diffusion d'un rayon non polarisé

$$I_e = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = I_0 \left(\frac{d_e}{r} \right)^2 P. \quad (3.19)$$

L'expression $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ est appelée **facteur de polarisation**. Pour un rayon primaire partiellement polarisé, les moyennes $\langle \cos^2 \mu \rangle$ et $\langle \sin^2 \mu \rangle$ prennent d'autres valeurs que 1/2. 2θ est l'angle formé par s_0 et s , donc par la direction du rayon primaire et celle du rayon diffusé ou direction d'observation. Il faut noter que les rayons diffusés sont partiellement polarisés. Pour un angle $2\theta = 90^\circ$, la polarisation est totale. Ceci correspond à la *loi de Brewster*: la réflexion d'un miroir est totalement polarisée si les rayons réfractés et réfléchis sont perpendiculaires. Selon la loi de réfraction de Descartes, la moitié de l'angle entre les rayons incident et réfléchi est alors donné par $\text{ctg} \theta = n$ où n est l'indice de réfraction. Pour les rayons X, $n = 1$ et donc $2\theta = 90^\circ$. Toute réflexion de la lumière par une surface non métallique, par la neige, un lac, une route, ou par la partie du ciel loin du soleil, est partiellement polarisée.

Par convention, on exprime toutes les intensités diffractées par un cristal en unités de diffusion par un électron classique, I_e .

Dans ce qui suit, on suppose que toutes les intensités mesurées expérimentalement ont été corrigées pour les effets de polarisation.

Il est évident que les électrons dans la matière ne sont pas complètement libres puisqu'ils sont liés aux atomes. Leur comportement est pareil à l'oscillation forcée d'un pendule qui dépend de la fréquence propre et de la fréquence de la force appliquée. La plupart des électrons, et en particulier ceux des atomes légers et des couches extérieures des atomes lourds, se comportent sous l'action du rayonnement X presque comme des électrons libres; leurs énergies d'interaction avec les noyaux, et donc les fréquences propres, étant très inférieures à la fréquence du rayonnement.

L'énergie de liaison des électrons des couches internes des atomes lourds est voisine ou supérieure à celle du rayonnement. L'amplitude et la phase du rayonnement X diffusé sont alors modifiées. Le pouvoir de diffusion devient une grandeur complexe. On nomme cet effet **dispersion**. Il est particulièrement important si la fréquence du rayonnement est proche d'une des fréquences propres de l'électron, c'est-à-dire d'une des arêtes d'absorption de l'atome (§ 3.6.2). On observe alors des effets de résonance. En choisissant la longueur d'onde, et donc la fréquence des rayons X, loin des arêtes d'absorption de tous les atomes du cristal, on peut négliger la dispersion en première approximation. Par contre, la dispersion fournit un outil puissant surtout dans la détermination de structures macromoléculaires d'intérêt biologique (§ 3.7.3, § 4.4.1).

Quant à la lumière visible, les fréquences sont inférieures ou proches des fréquences propres de la majorité des électrons. Le pouvoir de diffusion des électrons est alors une fonction de la longueur d'onde, donc de la couleur

(diffusion de Rayleigh), tandis que pour les électrons quasi libres, il est constant.

3.3 Diffusion des rayons X par la matière

3.3.1 Transformée de Fourier, problème des phases

La répartition des électrons dans la matière cristalline, amorphe, gazeuse ou liquide, est décrite par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ dont les valeurs sont données en unités d'électrons par volume [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] ou [e nm^{-3}]. Le nombre d'électrons compris dans un élément de volume $d^3\mathbf{r}$ est $\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$. Cette fonction possède des maxima prononcés au centre des atomes, et de larges minima entre les atomes. Elle représente également le pouvoir de diffusion des rayons X par unité de volume, l'amplitude du rayonnement diffusé par le volume $d^3\mathbf{r}$ étant proportionnel au nombre d'électrons classiques qu'il contient.

Comme le montre la figure 3.11, la différence de parcours entre l'onde *A* diffusée par l'élément de volume à l'origine et l'onde *B* diffusée par l'élément de volume au sommet du vecteur \mathbf{r} est $\Delta = \lambda \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$. L'onde *B* s'exprime selon (3.7) par

$$\xi = \rho(\mathbf{r})e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)} d^3\mathbf{r}.$$

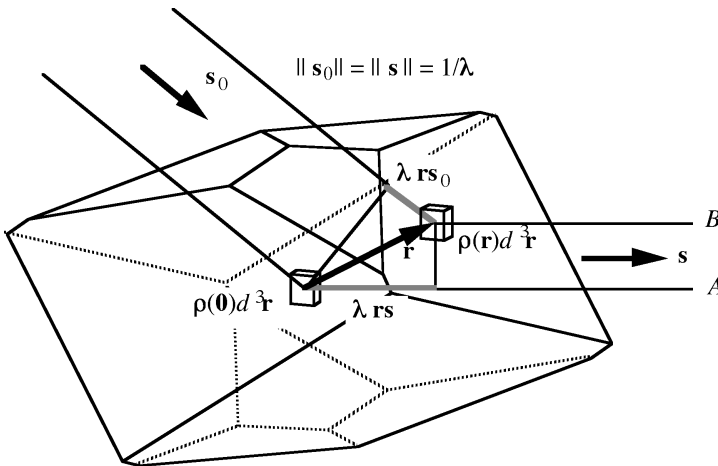


Fig. 3.11 Densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et diffusion des rayons X.

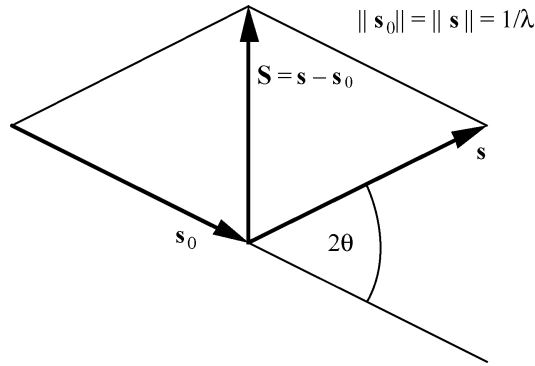


Fig. 3.12 Définition du vecteur $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$. $\|\mathbf{s}_0\| = \|\mathbf{s}\| = 1/\lambda$, $\|\mathbf{S}\| = 2 \sin \theta / \lambda$. Il convient de comparer cette figure avec la loi de Bragg (§ 3.4.2).

L'onde totale diffusée par l'échantillon dans la direction de \mathbf{s} (fig. 3.12) est ainsi donnée par

$$G(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{r} = \Phi[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.20)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \quad \|\mathbf{S}\| = 2 \sin \theta / \lambda. \quad (3.21)$$

$G(\mathbf{S})$ est la **transformée de Fourier** Φ de $\rho(\mathbf{r})$. La transformation inverse Φ^{-1} permet de calculer $\rho(\mathbf{r})$ à partir de $G(\mathbf{S})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{S}) e^{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{S} = \Phi^{-1}[G(\mathbf{S})]. \quad (3.22)$$

La totalité des ondes donnée par $G(\mathbf{S})$ représente de manière rigoureuse la densité $\rho(\mathbf{r})$. La résolution limitée d'un microscope (§ 3.1.1) est due au fait que certains vecteurs \mathbf{S} sont expérimentalement inaccessibles puisque la valeur maximale de $\|\mathbf{S}\|$ est $2/\lambda$ (3.21) (fig. 3.12). $G(\mathbf{S})$ est une grandeur complexe,

$$G(\mathbf{S}) = |G(\mathbf{S})| e^{2\pi i \phi(\mathbf{S})}, \quad (3.23)$$

où $|G(\mathbf{S})|$ est l'amplitude et $\phi(\mathbf{S})$ la phase de l'onde. Si $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction réelle, $G(-\mathbf{S})$ est la fonction complexe conjuguée de $G(\mathbf{S})$, $G(-\mathbf{S}) = G^*(\mathbf{S})$.

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré de l'amplitude:

$$I(\mathbf{S}) \approx |G(\mathbf{S})|^2.$$

Cette relation nous montre l'origine du *problème des phases* (§ 3.1.1) dont la solution est une des tâches importantes de la cristallographie aux rayons X: il existe un nombre infini de fonctions $\rho(\mathbf{r})$ donnant lieu à une même fonction $I(\mathbf{S})$. Etant donné $\rho(\mathbf{r})$, on peut toujours calculer la fonction $|G(\mathbf{S})|$ correspondante. Le passage de $|G(\mathbf{S})|$ à $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire la solution du problème des phases, n'est possible que sur la base de modèles; les plus importants seront développés dans les paragraphes 3.3.3 et 3.4.1.

3.3.2 Extinctions primaires et secondaires

La discussion du paragraphe 3.3.1 est basée sur les approximations suivantes:

- Dû à des effets de dispersion de certains électrons (§ 3.2.2), le pouvoir de diffusion n'est donné qu'approximativement par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'équation (3.20) est toujours correcte si $\rho(\mathbf{r})$ est remplacé par la fonction en général complexe qui décrit la répartition du pouvoir de diffusion.
- Une partie du rayonnement primaire n'est pas diffractée, mais absorbée par l'échantillon (§ 3.6.2). On peut tenir compte de cet effet si l'on connaît la forme exacte de l'échantillon.
- On appelle la théorie énoncée dans le paragraphe 3.3.1 *théorie cinématique*. La diffraction par un corps tridimensionnel est cependant plus complexe que ne le suggère la figure 3.11. D'une part, le rayon primaire est atténué par la diffraction et les rayons secondaires peuvent être rediffractés. Les éléments de volume ne reçoivent pas tous la même intensité primaire; pour cette raison la théorie cinématique n'obéit pas à la loi de conservation de l'énergie. D'autre part, on a négligé les interférences entre l'onde primaire et les diverses ondes diffractées. Tous ces effets conduisent généralement à des intensités diffractées plus faibles que celles prévues par la théorie cinématique. Ces phénomènes sont désignés par le terme *extinction*. On distingue l'*extinction primaire* comprenant les effets cohérents d'interférence des diverses ondes, et l'*extinction secondaire* comprenant les effets incohérents décrits par l'addition d'intensités. Les intensités diffractées sont généralement faibles par rapport à l'intensité du rayon primaire puisque le diamètre classique de l'électron $e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$ est petit. La théorie cinématique est d'autant mieux appliquée que $|G(\mathbf{S})|^2$ et le volume du cristal sont petits. Son succès est notoire dans la majorité des applications pratiques de la cristallographie aux rayons X. La théorie exacte a été formulée pour les cristaux parfaits et sans défauts, et possédant des formes simples; elle est connue sous le nom de *théorie dynamique*. La diffraction des rayons X par la grande majorité des cristaux ne vérifie aucune de ces théories exactement, mais elle obéit en général mieux à la théorie cinématique qu'à la théorie

dynamique. Pour les applications ordinaires de détermination structurale, les effets d'extinction sont souvent négligés.

- Tenant compte des effets de ces approximations, l'intensité diffractée est représentée par

$$I(\mathbf{S}) = K g(\theta) A y |G(\mathbf{S})|^2, \quad (3.24)$$

où K est une constante incluant le facteur $(e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2)^2$ et le volume du cristal, $g(\theta)$ est une fonction indépendante de la structure du matériel qui englobe le facteur de polarisation (§ 3.2.2 et (3.19)), A le facteur d'absorption ($A \leq 1$), et y le facteur d'extinction ($y \leq 1$). La théorie permettant l'évaluation de ce dernier facteur est laborieuse et peu exacte.

En diffraction neutronique, la fonction décrivant le pouvoir de diffusion est donnée, d'une part, par la répartition des noyaux atomiques et, d'autre part, par la répartition des électrons non appariés. Comme c'est le cas pour la diffraction des rayons X, la théorie cinématique est une approximation utile.

Pour un faisceau d'électrons, le pouvoir de diffusion de la matière est très important. Par conséquent, la théorie cinématique n'est une approximation satisfaisante que pour des cristaux très petits.

3.3.3 Modèle atomique: le facteur de forme

Ce modèle conçu pour la résolution du problème des phases suppose que la matière est composée d'atomes indépendants. La répartition électronique d'un atome libre au repos est calculée théoriquement par les méthodes de la mécanique quantique. Pour les atomes comprenant des couches électroniques partiellement remplies et donc non sphériques, on calcule la moyenne sphérique. Dans ce modèle, tous les atomes possèdent donc la symétrie sphérique.

On admet que (fig. 3.13)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_m^{\text{atomes}} \rho_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \quad (3.25)$$

c'est-à-dire que la répartition $\rho(\mathbf{r})$ est approximativement égale à la superposition des répartitions atomiques $\rho_m(\mathbf{R})$ centrées aux points \mathbf{r}_m . Pour un atome sphérique, $\rho_m(\mathbf{R}) = \rho_m(R)$. On peut représenter approximativement $\rho_m(R)$ par une somme de gaussiennes, $\rho_m(R) \approx \sum_g K_{m,g} \exp[-\alpha_{m,g} R^2]$; les densités électroniques atomiques s'empilent donc.

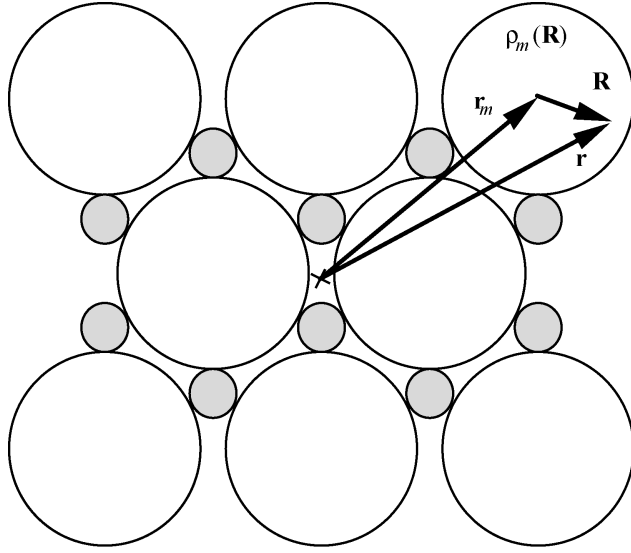


Fig. 3.13 Structure composée d'atomes. Chaque cercle symbolise une densité électronique atomique $\rho_m(\mathbf{R})$. Le vecteur \mathbf{r}_m représente les coordonnées du $m^{\text{ième}}$ atome par rapport à l'origine.

On néglige les effets des liaisons chimiques sur la répartition électronique. L'expérience montre que cela est une excellente approximation qui permet de calculer les intensités diffusées ou diffractées à quelques pour-cent près. La transformation de Fourier d'un ensemble d'atomes est

$$G(\mathbf{S}) = \int \sum_m \rho_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{r} = \sum_m f_m e^{2\pi i \mathbf{r}_m \cdot \mathbf{S}}, \quad (3.26)$$

$$f_m(\mathbf{S}) = \int_{\text{atome } m} \rho_m(\mathbf{R}) e^{2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{R} = \Phi[\rho_m] \quad (3.27)$$

L'atome étant sphérique, on obtient pour (3.27), en utilisant des coordonnées sphériques et en intégrant sur les coordonnées angulaires,

$$f_m(\|\mathbf{S}\|) = f_m(S) = \int_0^\infty 4\pi R^2 \rho_m(R) \frac{\sin 2\pi RS}{2\pi RS} dR, \quad (3.28)$$

avec $S = \|\mathbf{S}\| = 2 \sin \theta / \lambda$ (3.21). $f_m(\sin \theta / \lambda)$ est le **facteur de diffusion atomique**, ou **facteur de forme**. Il s'agit de la transformée de Fourier de la répartition électronique atomique. Ce facteur décrit le pouvoir de diffusion d'un atome. En tenant compte de la dispersion (§ 3.2.2), le facteur de forme devient $f_{\text{tot}} = f + f' + i f''$.

Les facteurs de forme de tous les atomes neutres et ioniques sont tabulés dans *International Tables for Crystallography* (vol.C, pp. 549–575). Les corrections f' et f'' pour les longueurs d'onde les plus importantes se trouvent dans le même volume (pp. 255–257).

Le facteur de forme atomique a les propriétés suivantes (fig. 3.14):

- Il est une fonction de $\sin\theta/\lambda$.
- Ses valeurs sont données en unités d'électrons classiques.
- $f_m(0)$ est égal au nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion; F^{-1} , Ne et Na^{+1} possèdent tous les trois 10 électrons.
- $f_m(\sin\theta/\lambda)$ décroît d'autant plus rapidement que la répartition électronique $\rho_m(R)$ est diffuse. La charge du noyau de Na est égale à 11 électrons, celle du noyau de F à 9 électrons. De ce fait, la concentration des électrons du cœur atomique est plus élevée pour l'ion Na^{+1} que pour l'ion F^{-1} ; la décroissance de f est donc moins rapide pour Na^{+1} que pour F^{-1} .
- Les facteurs de forme d'un atome neutre et de ses ions ne se distinguent qu'aux petites valeurs de $\sin\theta/\lambda$. Cette différence est caractérisée par l'absence ou la présence d'un électron de valence possédant une répartition diffuse dont la transformée de Fourier décroît rapidement. En règle générale, les liaisons chimiques entre les atomes sont assurées par des électrons de répartition diffuse; pour cette raison, leurs contributions aux ondes diffractées sont le plus souvent mineures (mais observables dans des mesures précises).

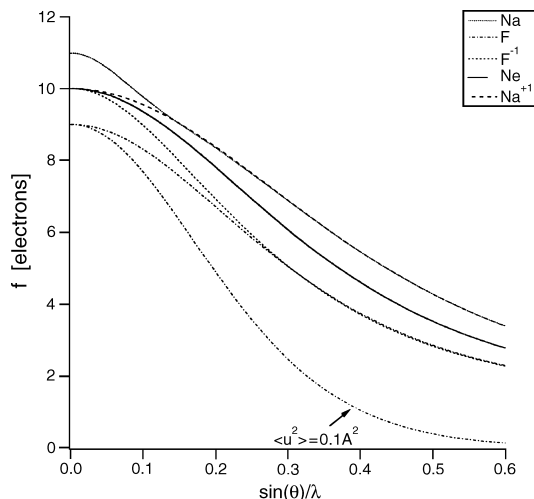


Fig. 3.14 Facteurs de forme des atomes Na, Ne et F, et des ions Na^{+1} et F^{-1} . Pour la signification de $\langle u^2 \rangle = U_{iso}$, voir le paragraphe 3.3.4 (3.34).

3.3.4 Modèle atomique: vibrations thermiques dans un cristal

Le facteur de forme atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome libre *au repos*. Cependant, à cause des effets thermiques, les atomes d'un cristal oscillent autour de leurs positions moyennes avec des fréquences maximales de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} Hz. La structure instantanée, pendant des intervalles de temps plus courts que 10^{-14} sec, ne possède pas de symétrie de translation. Seule la moyenne temporelle d'une structure cristalline, caractérisée par la densité électronique moyenne $\langle \rho \rangle_t$, est périodique et permet l'observation d'images de diffraction caractéristiques d'un cristal (sect. 3.4). Nous calculons par la suite la transformée de Fourier de la densité électronique moyenne d'un atome sujet à des vibrations thermiques, en négligeant l'effet des fluctuations de la densité électronique autour de sa moyenne.

Soit $P(\Delta)d^3\Delta$ la probabilité que le centre de l'atome m se trouve, à un moment donné, dans l'élément de volume $d^3\Delta$ au sommet du vecteur Δ (fig. 3.15). La contribution de l'atome déplacé à la densité électronique moyenne est

$$P(\Delta)\rho_m(\mathbf{R}-\Delta)d^3\Delta,$$

$\rho_m(\mathbf{R})$ étant la densité électronique de l'atome au repos. La densité électronique moyenne de l'atome s'obtient par intégration sur tous les déplacements Δ ,

$$\langle \rho_m(\mathbf{R}) \rangle_t = \int P(\Delta) \rho_m(\mathbf{R} - \Delta) d^3\Delta = P * \rho_m(\mathbf{R}). \quad (3.29)$$

On appelle l'intégrale (3.29) le **produit de convolution** des fonctions $P(\Delta)$ et $\rho_m(\mathbf{R})$, noté $P * \rho_m = \rho_m * P$.

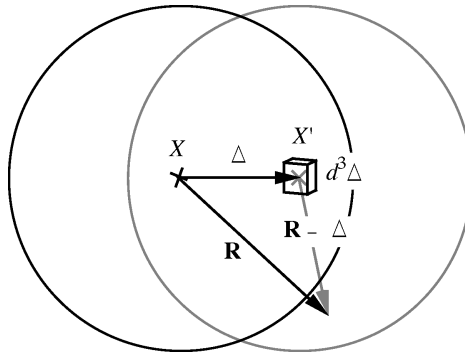


Fig. 3.15 L'atome en position moyenne X est déplacé en position X' avec la probabilité $P(\Delta)d^3\Delta$.

Le facteur de forme de l'atome moyen $[f_m]_t$ est la transformée de Fourier de $\langle \rho_m \rangle_t$. Selon un théorème fondamental, la transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit des transformées de Fourier de chacune des fonctions,

$$[f_m]_t = \Phi[\rho_m * P] = \Phi[\rho_m] \Phi[P] = f_m(S)T(S),$$

$$T(S) = \int P(\Delta) e^{2\pi i \Delta \cdot S} d^3 \Delta = \Phi[P]. \quad (3.30)$$

La fonction de répartition $P(\Delta)$ peut décrire non seulement les déplacements dynamiques de l'atome dû aux vibrations thermiques, mais également des déplacements statiques. Dans ce cas, un atome désordonné peut occuper aléatoirement différents sites eux-mêmes périodiques. La structure moyenne est alors une moyenne spatiale faite sur un grand nombre de mailles.

Pour cette raison, on appelle $T(S)$ le *facteur de déplacement*, en évitant le terme plus traditionnel de *facteur de température*.

$P(\Delta)$ peut en principe être n'importe quelle fonction remplissant les conditions d'existence de l'intégrale de Fourier. On peut montrer que $P(\Delta)$ est une répartition gaussienne si les vibrations des atomes sont harmoniques:

$$P(\Delta) = (2\pi)^{-3/2} |\mathbf{V}|^{-1/2} e^{-(\Delta^T \mathbf{V}^{-1} \Delta)/2} \quad (3.31)$$

où \mathbf{V} est la matrice de variance-covariance dont les termes sont les valeurs moyennes $V_{ij} = \langle \Delta_i \Delta_j \rangle_t$. En choisissant comme repère les vecteurs propres de \mathbf{V} associés aux valeurs propres V_i , l'équation (3.31) devient

$$P(\Delta) = (2\pi)^{-3/2} (V_1 V_2 V_3)^{-1/2} e^{-(\Delta_1^2/V_1 + \Delta_2^2/V_2 + \Delta_3^2/V_3)/2}.$$

On sait que la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne,

$$T(S) = e^{-2\pi^2 \mathbf{S}^T \mathbf{V} \mathbf{S}} = e^{-2\pi^2 (V_{11} S_1^2 + V_{22} S_2^2 + V_{33} S_3^2 + 2V_{12} S_1 S_2 + 2V_{13} S_1 S_3 + 2V_{23} S_2 S_3)}. \quad (3.32)$$

On appelle l'expression (3.32) de T *facteur de Debye-Waller*. Le déplacement moyen carré U_S parallèle à \mathbf{S} est

$$U_S = \frac{\langle (\mathbf{S} \cdot \Delta)^2 \rangle_t}{\|\mathbf{S}\|^2} = \frac{\mathbf{S}^T \mathbf{V} \mathbf{S}}{\|\mathbf{S}\|^2}.$$

Avec (3.21), l'expression (3.32) devient

$$T(\mathbf{S}) = e^{-8\pi^2 U_{\mathbf{S}} (\sin\theta/\lambda)^2}.$$

Dans le repère du réseau cristallin (§ 1.4.1 et sect. 3.4), $\Delta = \Delta_1 \mathbf{a}_1 + \Delta_2 \mathbf{a}_2 + \Delta_3 \mathbf{a}_3$, et $\mathbf{S} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*$. L'équation (3.32) s'écrit alors

$$T(h_1 h_2 h_3) = e^{-\sum_i \sum_j^3 \beta_{ij} h_i h_j}, \text{ où } \beta_{ij} = 2\pi^2 V_{ij}.$$

Les β_{ij} sont des nombres sans dimension (comme c'est le cas pour les coordonnées atomiques x_i). L'interprétation des valeurs obtenues lors d'une détermination structurale est plus aisée, si l'on choisit un autre repère basé sur le système réciproque, $\mathbf{e}_i^* = \mathbf{a}_i^* / \|\mathbf{a}_i^*\|$. Les \mathbf{e}_i^* sont des vecteurs unitaires, mais ils ne sont en général pas mutuellement perpendiculaires. L'équation (3.32) s'écrit alors

$$T(h_1 h_2 h_3) = e^{-2\pi^2 \sum_i \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j} \quad (3.33)$$

où les U_{ij} ont la dimension \AA^2 .

Enfin, on appelle *isotrope* une fonction P dont l'amplitude ne dépend pas de la direction de Δ . Dans ce cas, $V_{11} = V_{22} = V_{33} = U_{iso}$, $V_{12} = V_{13} = V_{23} = 0$. L'équation (3.32) devient

$$T(\sin\theta/\lambda) = e^{-8\pi^2 U_{iso} (\sin\theta/\lambda)^2}. \quad (3.34)$$

A température ambiante, les valeurs de U_{iso} sont typiquement de l'ordre de 0.01 à 0.1 \AA^2 . Pour les atomes de carbone dans la structure du diamant, $U_{iso} \approx 0.002 \text{\AA}^2$ est particulièrement petit. Pour Na et Cl dans la structure de NaCl, on trouve $U_{iso} \approx 0.02 \text{\AA}^2$. La figure 3.14 montre que le mouvement thermique réduit les facteurs de forme et donc les intensités diffractées aux grands angles θ . On peut montrer qu'à une température suffisamment élevée, U_{iso} est une fonction linéaire de la température si les vibrations sont harmoniques.

On représente les tenseurs \mathbf{V} , obtenus lors d'une détermination structurale, par des ellipsoïdes d'équation (chap. 4)

$$\mathbf{X}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{X} = \text{constante}.$$

La figure 3.16 en montre un exemple.

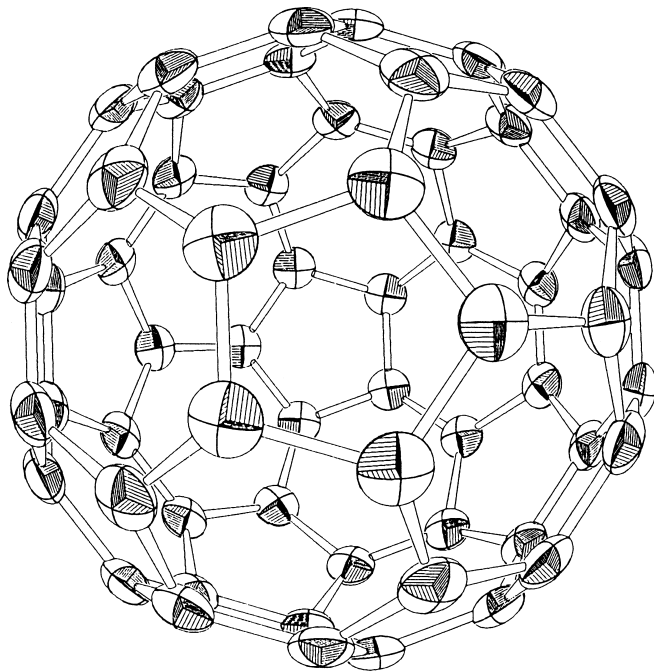


Fig. 3.16 Molécule de C_{60} à la température de 200 K. L'intégrale de la gaussienne $P(\Delta)$ (3.31) sur le volume d'un ellipsoïde est égale à 0.5.

3.4 Diffraction par une structure périodique

3.4.1 Equations de Laue

Dans un cristal, la moyenne temporelle de la densité électronique $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t$ est périodique (sect. 1.4),

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t &= \langle \rho(\mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \rangle_t; & u, v, w \text{ entier} \\ \mathbf{r} &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}; & 0 \leq x, y, z < 1. \end{aligned}$$

Les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} forment la base du réseau. La transformée de Fourier (3.20) devient alors

$$\begin{aligned} G(\mathbf{S}) &= \sum_{\text{mailles}} \left\{ \int_{1 \text{ maille}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{r} \right\} e^{2\pi i (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \cdot \mathbf{S}} \\ &= F(\mathbf{S}) \sum_u e^{2\pi i u \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} \sum_v e^{2\pi i v \mathbf{b} \cdot \mathbf{S}} \sum_w e^{2\pi i w \mathbf{c} \cdot \mathbf{S}} \end{aligned}$$

Admettons que le cristal ait la forme d'un parallélépipède avec M mailles le long de \mathbf{a} , N mailles le long de \mathbf{b} et P mailles le long de \mathbf{c} . On évalue les sommes des progressions géométriques en utilisant (3.10):

$$\sum_{u=0}^{M-1} e^{2\pi i u \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} = \frac{\sin \pi M \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}}{\sin \pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} e^{\pi i (M-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} = J_M e^{\pi i (M-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}}.$$

La phase $\frac{1}{2}(M-1)\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}$ dépend du choix de l'origine. Si l'on déplace l'origine au milieu du cristal, on obtient pour M impair

$$\sum_{-(M-1)/2}^{+(M-1)/2} e^{2\pi i u \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} = \sum_{-(M-1)/2}^{+(M-1)/2} \cos 2\pi u \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = \frac{\sin \pi M \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}}{\sin \pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}} = J_M(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}). \quad (3.35)$$

L'intensité de l'onde diffractée est proportionnelle à $|G(\mathbf{S})|^2$. En utilisant (3.26), (3.27) et (3.30), on obtient

$$I \approx |G(\mathbf{S})|^2 = |F(\mathbf{S})|^2 J_M^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) J_N^2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) J_P^2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}), \quad (3.36)$$

$$F(\mathbf{S}) = \int_{1 \text{ maille}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} d^3 \mathbf{r} \approx \sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t e^{2\pi i \mathbf{r}_m \cdot \mathbf{S}}. \quad (3.37)$$

Le facteur de forme $[f_m]_t$ comprend l'effet des vibrations thermiques. La transformée de Fourier de la répartition électronique d'une maille $F(\mathbf{S})$ est appelée **facteur de structure**. Les fonctions J^2 des équations (3.12) et (3.36) sont caractéristiques de la périodicité. L'équation (3.37) représente le théorème cité dans le paragraphe 3.1.3: *la figure de diffraction d'une structure périodique est le produit de la figure de diffraction d'une seule maille avec la fonction J^2 caractéristique de la périodicité*. Le nombre de mailles MNP du cristal étant très grand, l'intensité I est nulle presque partout (fig. 3.5) sauf si les trois fonctions J^2 sont simultanément maximales. Ceci est le cas pour les vecteurs \mathbf{S} qui vérifient les *équations de Laue*:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} &= h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} &= k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} &= l \end{aligned} \quad h, k, l \text{ entiers.} \quad (3.38)$$

On trouve le vecteur \mathbf{S} vérifiant (3.38) en se rappelant la définition du *réseau réciproque* (§ 1.4.3):

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*; \quad h, k, l \text{ entiers}$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0.$$

On en déduit que

$$\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \mathbf{r}^*. \quad (3.39)$$

La transformée de Fourier d'une fonction périodique est nulle sauf aux nœuds du réseau réciproque où elle est proportionnelle à celle d'une seule maille. On appelle diffraction la diffusion du rayonnement selon (3.39), c'est-à-dire la diffusion par un cristal.

En physique du solide, on utilise souvent le vecteur d'onde $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{s}$ (§3.1.2), donc $\|\mathbf{k}\| = 2\pi/\lambda$; l'équation (3.39) devient alors

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{R}^* = 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*).$$

La quantité de mouvement d'un photon est $\mathbf{p} = (h/2\pi)\mathbf{k}$, $\|\mathbf{p}\| = (h/\lambda)$, h étant la constante de Planck. Le changement de la quantité de mouvement lors de la diffraction est donc proportionnel à un vecteur du réseau réciproque:

$$\Delta\mathbf{p} = (h/2\pi)\mathbf{R}^* = h\mathbf{r}^*.$$

L'énergie du photon reste inchangée, la diffraction est *élastique*. La transformée de Fourier d'un cristal s'obtient en introduisant (3.39) dans (3.35). Cette opération nécessite une étude plus approfondie du comportement de J_N^2 pour N grand, fonction qui se compose d'un ensemble de pics étroits (fig. 3.5). La distribution δ est une représentation mathématique d'un pic infiniment étroit. On peut s'imaginer δ comme étant la limite d'une fonction gaussienne

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} e^{-x^2/2\alpha^2}; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} e^{-x^2/2\alpha^2} dx = 1;$$

$$\delta(x) = 0 \text{ pour } x \neq 0; \delta(0) = \infty; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Par analogie, on peut représenter la distribution δ_3 tridimensionnelle par la limite d'une fonction gaussienne à symétrie sphérique:

$$\delta_3(\mathbf{r}) = \delta_3(r) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\alpha)^3} e^{-r^2/2\alpha^2} = \delta(x) \delta(y) \delta(z); r^2 = \|\mathbf{r}\|^2 = x^2 + y^2 + z^2;$$

$$\delta_3(r) = 0 \text{ pour } r \neq 0; \delta_3(0) = \infty; \int_{-1/2}^{+1/2} \delta_3(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{-1/2}^{+1/2} 4\pi r^2 \delta_3(r) dr = 1.$$

Nous montrons par la suite que chaque maximum principal de la fonction périodique J_N converge avec N croissant vers une distribution δ . En effet, la largeur du maximum est proportionnelle à $1/N$, tandis que l'intégrale du maximum tend vers 1:

$$\int_{-1/2}^{+1/2} J_N(x) dx = \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\sin \pi N x}{\sin \pi x} dx = \int_{-1/2}^{+1/2} \sum_{-(N-1)/2}^{+(N-1)/2} \cos 2\pi n x dx = \int_{-1/2}^{+1/2} dx = 1,$$

en utilisant (3.35). Ou alternativement pour $N \gg 1$ par l'approximation

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\max} \frac{\sin \pi N x}{\sin \pi x} dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\max} \frac{\sin \pi N x}{\pi x} dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \pi N x}{x} dx = 1$$

$J_N(x)$ tend donc vers un ensemble de distributions δ régulièrement espacées:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin \pi N x}{\sin \pi x} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - n), n \text{ entier.}$$

De manière analogue, nous montrons que la fonction $J_M(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) J_N(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) J_P(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S})$ d'un cristal est une somme de distributions δ_3 tridimensionnelles centrées aux nœuds $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ du réseau réciproque. Pour les positions dans le voisinage d'un nœud $\mathbf{S} = \mathbf{r}^* + \varepsilon_1\mathbf{a}^* + \varepsilon_2\mathbf{b}^* + \varepsilon_3\mathbf{c}^*$, on a $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h + \varepsilon_1$; $\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k + \varepsilon_2$; $\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l + \varepsilon_3$. L'élément de volume de l'espace réciproque est donné par $d^3\mathbf{S} = [d\varepsilon_1\mathbf{a}^* \times d\varepsilon_2\mathbf{b}^*] d\varepsilon_3\mathbf{c}^* = (d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3)/V$, $V = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \cdot \mathbf{c}$ étant le volume de la maille élémentaire. Si le nombre de mailles MNP est grand, l'intégrale sur un maximum principal devient donc

$$\begin{aligned} \lim_{M, N, P \rightarrow \infty} \int_{\max} J_M J_N J_P d^3\mathbf{S} &= \frac{1}{V} \lim_{M, N, P \rightarrow \infty} \int_{\max} \frac{\sin \pi M \varepsilon_1}{\sin \pi \varepsilon_1} \frac{\sin \pi N \varepsilon_2}{\sin \pi \varepsilon_2} \frac{\sin \pi P \varepsilon_3}{\sin \pi \varepsilon_3} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \\ &= \frac{1}{V}. \end{aligned}$$

Il s'ensuit que la transformée de Fourier d'une structure périodique est

$$\lim_{M,N,P \rightarrow \infty} G(\mathbf{S}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(\mathbf{S}) \delta(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} - h) \delta(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} - k) \delta(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} - l),$$

$$G_{\text{cristal}}(\mathbf{S}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(\mathbf{S}) \delta_3(\mathbf{S} - \mathbf{r}^*). \quad (3.40)$$

Nous montrons maintenant que la fonction J_N^2 tend également vers une somme de distributions δ . On obtient l'intégrale sur un maximum principal en utilisant (3.35):

$$\begin{aligned} \int_{-1/2}^{+1/2} J_N^2(x) dx &= \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\sin^2 \pi N x}{\sin^2 \pi x} dx = \int_{-1/2}^{+1/2} \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i(m-n)x} dx \\ &= \int_{-1/2}^{+1/2} \sum_{-(N-1)}^{+(N-1)} (N-|n|) \cos 2\pi n x dx = N. \end{aligned}$$

Ou alternativement pour $N \gg 1$ par l'approximation

$$\int_{\text{max}} \frac{\sin^2 \pi N x}{\sin^2 \pi x} dx = \frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin^2 \pi N x}{x^2} dx = N.$$

On explique ce résultat par le fait que les maxima principaux de J_N^2 ont la valeur N^2 et la largeur $1/N$. Pour N grand, J_N^2 converge donc vers

$$J_N^2(x) \rightarrow N \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - n), \quad n \text{ entier.}$$

L'intégrale sur un maximum principal de la fonction tridimensionnelle $J_M^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) J_N^2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) J_P^2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S})$ est

$$\int_{\text{max}} J_N^2 J_M^2 J_P^2 d^3 \mathbf{S} = \frac{1}{V} \int_{\text{max}} J_N^2(\varepsilon_1) J_M^2(\varepsilon_2) J_P^2(\varepsilon_3) d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = \frac{MNP}{V} = \frac{\Delta}{V^2}.$$

$\Delta = MNPV$ étant le volume du cristal. On obtient donc pour l'intensité du rayonnement diffracté par un cristal

$$I_{\text{cristal}} \approx |G_{\text{cristal}}(\mathbf{S})|^2 = \frac{\Delta}{V^2} \sum_{h,k,l} |F(\mathbf{S})|^2 \delta_3(\mathbf{S} - \mathbf{r}^*). \quad (3.41)$$

3.4.2 Loi de Bragg

On représente l'équation fondamentale (3.39) $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \mathbf{r}^*$, régissant la diffraction élastique par les cristaux, par deux constructions géométriques: la *loi de Bragg* est une construction dans l'espace physique, la *construction d'Ewald* se fait dans l'espace réciproque. Les deux représentations sont équivalentes; elles permettent une visualisation aisée des diverses méthodes de diffraction.

Rappelons les propriétés du réseau réciproque récapitulées dans le tableau 1.12 du paragraphe 1.4.3: La droite nodale du réseau réciproque $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, avec $(h, k, l) = n(H, K, L)$ et H, K, L premiers entre eux, est perpendiculaire à la série de plans réticulaires (HKL) du réseau cristallin. La norme de \mathbf{r}^* est $\|\mathbf{r}^*\| = n/d_{HKL}$, où d est la distance entre les plans réticulaires.

Soit $d_{hkl} = d_{HKL}/n$ où n est le plus grand diviseur commun de h, k, l . La figure 3.12 montre que le vecteur $\mathbf{S} = \mathbf{r}_{hkl}^* = \mathbf{r}_{nH, nK, nL}^*$ est la bissectrice de l'angle entre $-\mathbf{s}_0$ et \mathbf{s} , et que sa norme est $\|\mathbf{S}\| = 2 \sin \theta / \lambda$. Donc $2 \sin \theta / \lambda = n/d_{HKL} = 1/d_{hkl}$. Il en découle la **loi de Bragg**:

La diffraction d'ordre $h, k, l = n(H, K, L)$ peut être interprétée comme réflexion du rayon incident sur les plans réticulaires $(H K L)$.

$$\begin{aligned} 2 d_{HKL} \sin \theta &= n\lambda & (H, K, L \text{ premiers entre eux}) \\ 2 d_{hkl} \sin \theta &= \lambda & (h, k, l = nH, nK, nL) \end{aligned} \quad (3.42)$$

La figure 3.17 montre l'interprétation conventionnelle de la loi de Bragg. Les rayons réfléchis par les plans réticulaires consécutifs de la série (HKL) et formant un angle θ avec ceux-ci se renforcent s'ils sont en phase, c'est-à-dire si $\Delta_1 - \Delta_2 = n\lambda$, n entier. Par trigonométrie, on obtient

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= d_{HKL} / \sin \theta; \Delta_2 = \Delta_1 \cos 2\theta \\ \Delta_1 - \Delta_2 &= 2d_{HKL} \sin \theta = n\lambda \\ 2(d_{HKL}/n) \sin \theta &= 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \end{aligned}$$

Comme ci-dessus, les nombres H, K, L sont premiers entre eux, et $(h, k, l) = n(H, K, L)$. La réflexion du $n^{\text{ième}}$ ordre de la série (HKL) peut donc être interprétée comme réflexion du 1^{er} ordre des plans $(nH nK nL)$ espacés de d_{HKL}/n . Physiquement, la série $(nH nK nL)$, $n \neq 1$, n'existe pas: certains de ses plans ne contiennent pas de nœuds du réseau. Il s'agit en effet de la série (HKL) et de plans vides intercalés. En pratique, il est cependant plus commode de se référer à la réflexion (222) qu'à la réflexion (111) de 2^{ème} ordre.

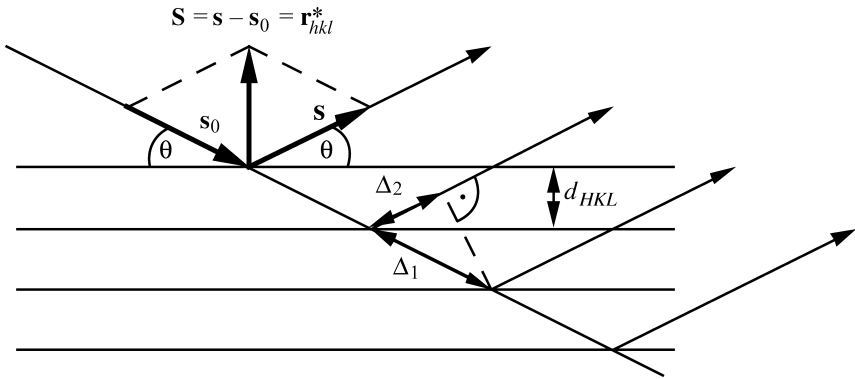


Fig. 3.17 Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires.

Il est très important de réaliser que la loi de Bragg se réfère aux plans réticulaires du réseau de translation, et non aux plans formés par les atomes. Elle découle des équations de Laue et donc exclusivement de la périodicité de la structure cristalline.

La réflexion du rayonnement par les plans atomiques fournit une image moins abstraite que la réflexion par les plans réticulaires. La répartition des atomes représente cependant aussi bien le motif de la structure que la périodicité. Parallèle à la série de plans réticulaires (HKL), il y a des plans formés par les différentes espèces atomiques. La figure 3.18 montre les rayons réfléchis sur ces plans. L'amplitude dépend de l'espèce atomique. Les rayons provenant de plans équivalents par translation doivent être en phase, d'où la loi de Bragg. L'interférence des rayons réfléchis par différents types de plans donne lieu

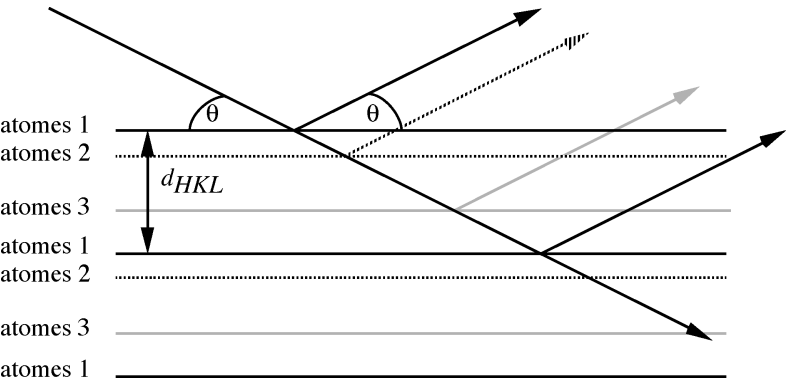


Fig. 3.18 Loi de Bragg, réflexion par les plans atomiques.

au *facteur de structure* (3.37). Les facteurs de diffusion $[f_m(S)]_l$ représentent les amplitudes des ondes réfléchies, tandis que les produits $\mathbf{r}_m \cdot \mathbf{S} = \mathbf{r}_m \cdot \mathbf{r}_{hkl}^*$ représentent leurs phases.

3.4.3 Construction d'Ewald

La **construction d'Ewald** définit la direction d'une onde diffractée par l'intersection de deux lieux géométriques. Le premier de ces lieux est la *sphère d'Ewald*: les relations $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$, $\|\mathbf{s}\| = \|\mathbf{s}_0\| = 1/\lambda$ (équation (3.21), fig. 3.12) montrent que \mathbf{S} est une sécante reliant deux points de la surface d'une sphère de rayon $1/\lambda$. Le deuxième lieu géométrique est défini par l'équation (3.39): le vecteur \mathbf{S} coïncide avec un vecteur \mathbf{r}^* du réseau réciproque. La construction passe par les étapes suivantes (fig. 3.19):

- on esquisse le réseau réciproque;
- on dessine le vecteur \mathbf{s}_0 représentant le rayon incident de sorte que sa pointe coïncide avec le nœud (000);
- on trace une sphère de rayon $1/\lambda$, la sphère d'Ewald, autour du point M qui marque le début de \mathbf{s}_0 ; la sphère passe par le nœud (000);
- tout nœud du réseau réciproque situé sur la sphère satisfait les équations de Laue; le vecteur \mathbf{s} représentant le rayon réfléchi relie M et le nœud situé sur la

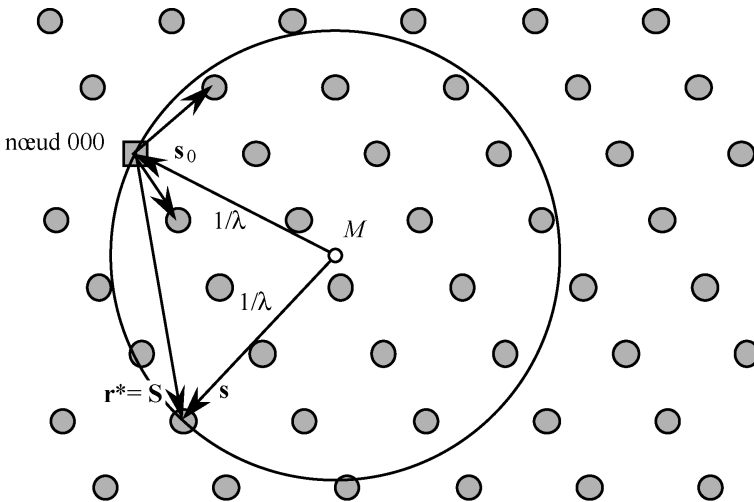


Fig. 3.19 Construction d'Ewald. Le cercle représente l'intersection de la sphère d'Ewald et d'un plan réticulaire du réseau *réciproque* passant par l'origine et comprenant les nœuds (hkl) avec $hU + kV + lW = 0$ (U, V, W premiers entre eux). La translation simple du réseau direct $[U \ V \ W]$ est normal à ce plan (§ 1.4.3). Le lecteur s'imagine les autres plans de la série obéissant à $hU + kV + lW = n$, $n \neq 0$, en dessous et au dessus du plan du dessin.

sphère; il est évident que les équations de Laue sont toujours satisfaites pour $h = k = l = 0$, $\mathbf{S} = \mathbf{0}$.

Selon la loi de Bragg, une série de plans réticulaires (HKL) ne peut réfléchir un faisceau de rayons X monochromatiques, c'est-à-dire d'une seule longueur d'onde λ , que pour certains angles $\theta_n = \arcsin(n\lambda/2d_{HKL})$; la réflexion est sélective. Il s'ensuit qu'il faut orienter le cristal judicieusement par rapport au rayon primaire pour obtenir la réflexion voulue. Cela se déduit également de la construction d'Ewald. On remarque que le nœud (hkl) n'est en général pas situé sur la sphère d'Ewald. Pour satisfaire cette condition, on doit soit tourner le cristal dans la position voulue, soit varier la longueur d'onde et donc le rayon de la sphère.

Un cristal placé de manière aléatoire dans un faisceau de rayons X monochromatiques ne produit pas nécessairement un rayon diffracté.

3.4.4 Structure uni- et bidimensionnelle

On discute dans ce qui suit les équations de Laue de manière quelque peu différente. Ceci permettra de comparer la diffraction par les cristaux tridimensionnels avec celle par les réseaux uni- et bidimensionnels.

D'après l'équation de Laue $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$, la projection de \mathbf{S} sur \mathbf{a} est égale à h/a . Le lieu géométrique de tous les vecteurs \mathbf{S} qui vérifient cette équation est une série de plans perpendiculaires à \mathbf{a} et espacés de $1/a$. Ces plans constituent l'espace réciproque d'un cristal unidimensionnel. Leurs intersections avec la *sphère d'Ewald* de rayon $1/\lambda$ (fig. 3.20) définissent les directions \mathbf{s} des rayons diffractés. Il s'agit d'une série de cônes coaxiaux autour de l'axe \mathbf{a} . L'angle entre la direction de l'onde incidente \mathbf{s}_0 et \mathbf{a} est α_0 . Les angles d'ouverture α de ces cônes s'obtiennent à partir de l'équation de Laue,

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{s} = h + \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_0$$

$$\cos\alpha = h\lambda/a + \cos\alpha_0. \quad (3.43)$$

La diffraction par un cristal bidimensionnel est déterminée par deux équations de Laue qui doivent être vérifiées simultanément.

Le lieu géométrique de tous les vecteurs \mathbf{S} est donné par les lignes d'intersection de deux séries de plans, l'une perpendiculaire à \mathbf{a} avec intervalle $1/a$ et l'autre perpendiculaire à \mathbf{b} avec intervalle de $1/b$ (fig. 3.21). Les directions \mathbf{s} des rayons diffractés sont les intersections de deux séries de cônes coaxiaux autour de \mathbf{a} et autour de \mathbf{b} . Les cosinus des angles d'ouverture de ces cônes sont $\cos\alpha = h\lambda/a + \cos\alpha_0$ et $\cos\beta = h\lambda/b + \cos\beta_0$. Sur un écran plan placé parallèle

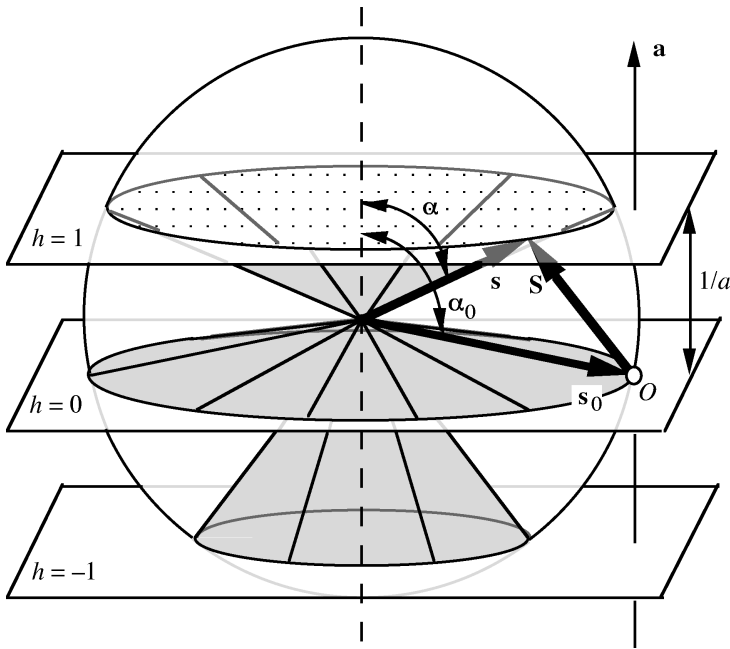


Fig. 3.20 Diffraction par un cristal unidimensionnel vérifiant une seule équation de Laue. Sur un écran plan parallèle à **a**, les rayons diffractés forment une série de lignes hyperboliques.

à **a** et **b**, on observe un réseau de points formés par les intersections de deux séries de lignes hyperboliques (fig. 3.22).

Le lieu géométrique de tous les vecteurs **S** qui vérifient simultanément les trois équations de Laue (cas d'un cristal tridimensionnel) est un ensemble de points formés par l'intersection de trois séries de plans perpendiculaires à **a**, **b** et **c**, avec intervalles $1/a$, $1/b$ et $1/c$ respectivement. On voit aisément (fig. 3.21) que cet ensemble de points est le *réseau réciproque*, en accord avec (3.39). Les directions des vecteurs **s** sont les intersections de trois séries de cônes. Or, trois cônes ne s'intersectent en général pas en une seule droite. Il en découle que les trois équations de Laue ne sont en général pas vérifiées simultanément, sauf pour $h = k = l = 0$ correspondant à $\mathbf{s} = \mathbf{s}_0$. En effet, la direction d'un rayon diffracté **s** est définie par deux angles, par exemple par les angles α entre **a** et **s** et β entre **b** et **s**. Pour déterminer ces angles pour un triplé donné de nombres entiers h, k, l , on dispose de trois équations de Laue qui n'ont en général pas de solution. *Un cristal tridimensionnel d'orientation arbitraire ne diffracte un faisceau de rayons X monochromatiques qu'accidentellement.*

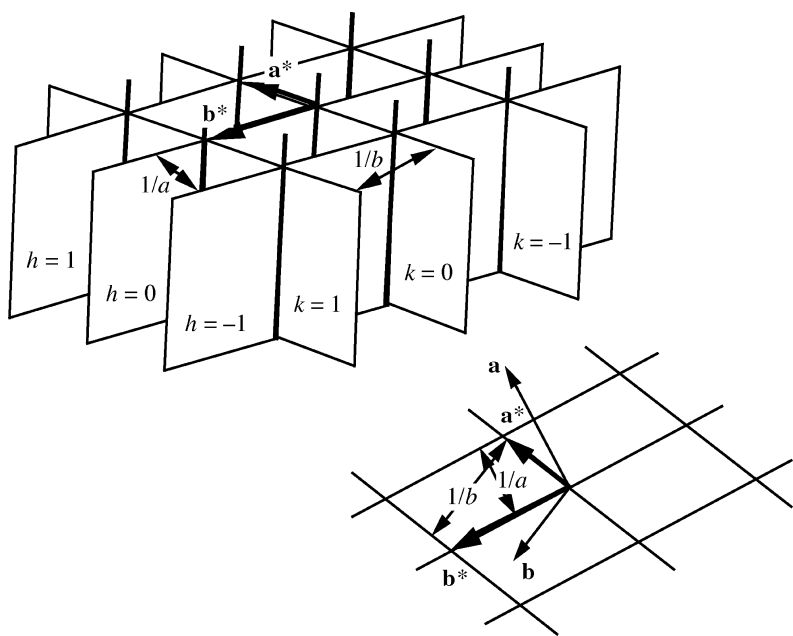


Fig. 3.21 Lieu géométrique du vecteur \mathbf{S} vérifiant deux équations de Laue.

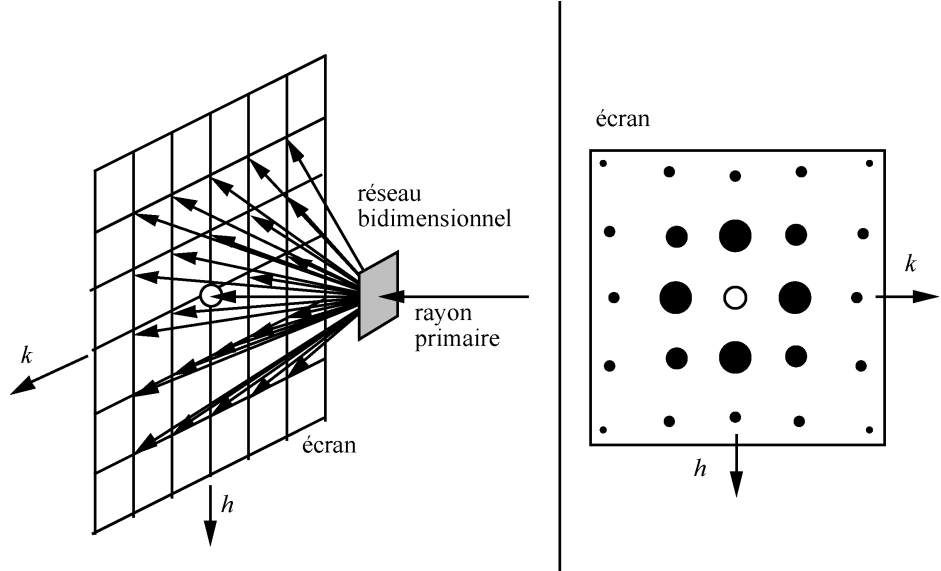


Fig. 3.22 Diffraction par un cristal bidimensionnel.

3.5 Méthodes expérimentales de diffraction

Nous discutons dans ce qui suit trois méthodes expérimentales permettant de vérifier la loi de Bragg de manière systématique. Pour d'autres méthodes, et surtout pour les diffractomètres et détecteurs bidimensionnels servant à l'analyse structurale de routine, les intéressés consulteront la littérature spécialisée.

3.5.1 Méthode de Laue

Le nom de la méthode de Laue rappelle la première expérience de diffraction des rayons X par un cristal de composition chimique $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, effectuée par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue (Munich, 1912). On utilise le rayonnement polychromatique émis par un tube de rayons X et caractérisé par un spectre de longueurs d'onde continu (sect. 3.6). La direction du rayon incident par rapport au cristal reste *fixe* pendant l'expérience. L'angle d'incidence θ , que fait le rayon avec un plan réticulaire (hkl), dépend donc de l'orientation du cristal. Le plan sélectionne les longueurs d'onde qui satisfont la loi de Bragg (3.42), $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ (h, k, l entiers et premiers entre eux). Si le premier ordre $n = 1$ diffracte le rayonnement de longueur d'onde λ , le rayon réfléchi peut également contenir $\lambda/2, \lambda/3 \dots$ correspondant aux ordres $n = 2, 3, \dots$. Les intensités des rayons diffractés dépendent des facteurs de structure (sect. 3.7) des plans $(hkl) = (nH nK nL)$ ainsi que de la composition spectrale du rayon incident (sect. 3.6).

La figure 3.23 illustre la méthode de Laue à l'aide de la construction d'Ewald. Tous les nœuds du réseau réciproque situés entre les sphères de rayons $1/\lambda_{\max}$ et $1/\lambda_{\min}$ sont en position de réflexion pour une longueur d'onde intermédiaire entre λ_{\max} et λ_{\min} . La réflexion (100) de la figure 3.23 contient les ordres $n = 4, 5, 6, 7, 8$ et 9; la réflexion $(1\bar{1}0)$ ne contient que deux longueurs d'onde. En tournant le cristal par un petit angle, le nœud $2\bar{2}0$ sort de la sphère et $(1\bar{1}0)$ devient monochromatique.

Par une légère modification de la construction d'Ewald, on obtient une représentation plus instructive de la méthode de Laue. En multipliant toutes les dimensions de la construction par la longueur d'onde λ , on obtient un réseau $\lambda(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ et une sphère de rayon 1. Pour un rayonnement polychromatique, on obtient alors une superposition de réseaux de dimensions variables, intersectée d'une seule sphère de rayon 1. Le nœud (000) est commun à tous les réseaux. En effet, chaque rangée de nœuds passant par l'origine devient un trait continu. On obtient une réflexion chaque fois qu'un de ces traits traverse la sphère (fig. 3.24). Cette construction montre clairement que les réflexions, provenant des nœuds d'une rangée passant par l'origine, sont confondues.

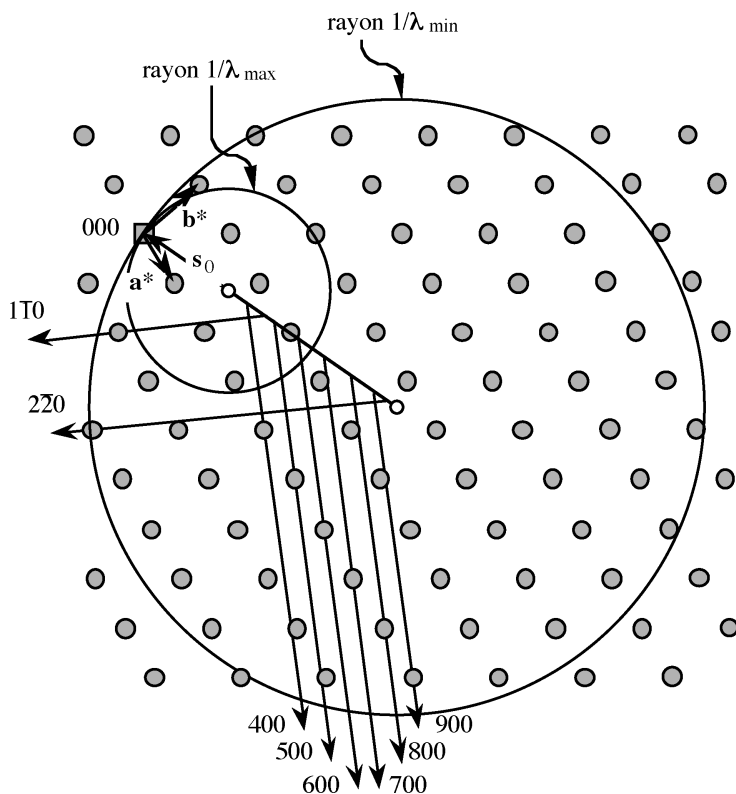


Fig. 3.23 Représentation de la méthode de Laue à l'aide de la construction d'Ewald. Pour chaque longueur d'onde entre λ_{\min} et λ_{\max} , il y a une sphère d'Ewald.

Les réflexions provenant d'un plan du réseau réciproque passant par l'origine (000) forment un cône dont l'axe est la normale du plan (fig. 3.25). Cette normale est une translation $[U \ V \ W]$ du réseau cristallin (U , V , W premiers entre eux). Les indices des noeuds (hkl) du plan obéissent à l'équation $hU + kV + lW = 0$. Les plans réticulaires (hkl) appartiennent donc à la zone $[UVW]$ (§1.3.3). La surface du cône comprend le rayon primaire. La figure 3.26 montre l'origine du cône par une construction dans l'espace physique. Les rayons incident et réfléchi par un plan forment des angles μ égaux avec une droite comprise dans le plan. On en déduit que les réflexions d'un faisceau lumineux, produites par un miroir qui subit une rotation autour d'une droite comprise dans son plan, forment un cône.

La méthode de Laue est utilisée surtout pour l'orientation et l'alignement de cristaux selon une direction caractéristique. Dans un dispositif expérimental fréquemment utilisé, on place un film photographique plan perpendiculairement au rayon primaire (fig. 3.27). L'intersection d'un plan avec un cône est une section conique. Sur le film, les réflexions appartenant à une zone se

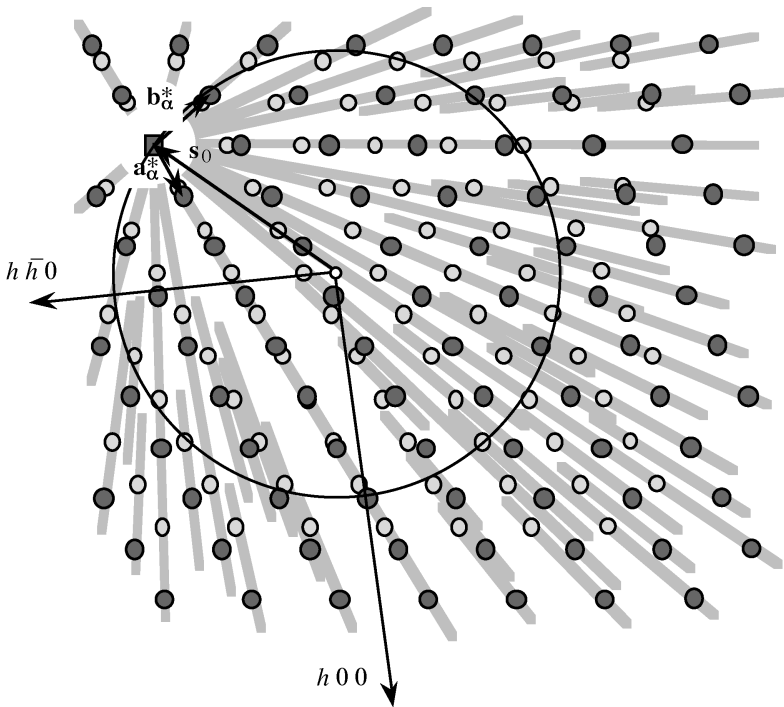


Fig. 3.24 Méthode de Laue représentée par l'intersection d'une sphère de rayon 1 avec un ensemble de réseaux $\lambda(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$. L'orientation et les dimensions du réseau réciproque sont identiques à ceux de la figure 3.23. Les petits cercles représentent les rayonnements $K\alpha$ et $K\beta$ (sect. 3.6). Si l'on produit les rayons X à l'aide d'un tube W (tungstène), on n'observe essentiellement que le spectre continu représenté par les traits diffus puisque les raies $K\alpha$ et $K\beta$ ne sont pas excitées vu leur énergie élevée.

trouvent donc sur des ellipses, hyperboles ou paraboles. Si le cristal est placé entre la source des rayons X et le film, les rayons X traversent le cristal et l'on obtient un diagramme de Laue par transmission. Les hyperboles ou ellipses des zones passent par l'image du rayon primaire. Si le film est placé entre la source des rayons X et le cristal, on obtient un diagramme par réflexion en arrière. Toutes les zones donnent lieu à des hyperboles. On utilise cette dernière méthode pour aligner des cristaux de grande taille. A partir de ces diagrammes, on peut déterminer les orientations spatiales des translations $[UVW]$ des zones, ainsi que les indices des réflexions.

La méthode de Laue permet également de déterminer la symétrie du cristal au centre de symétrie près. Selon la loi de Friedel, les intensités des réflexions (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sont égales (§ 3.7.3). La symétrie du diffractogramme permet de distinguer entre les 11 *classes de Laue* caractérisées par les 11 groupes ponctuels cristallographiques possédant un centre de symétrie (§2.5.7):

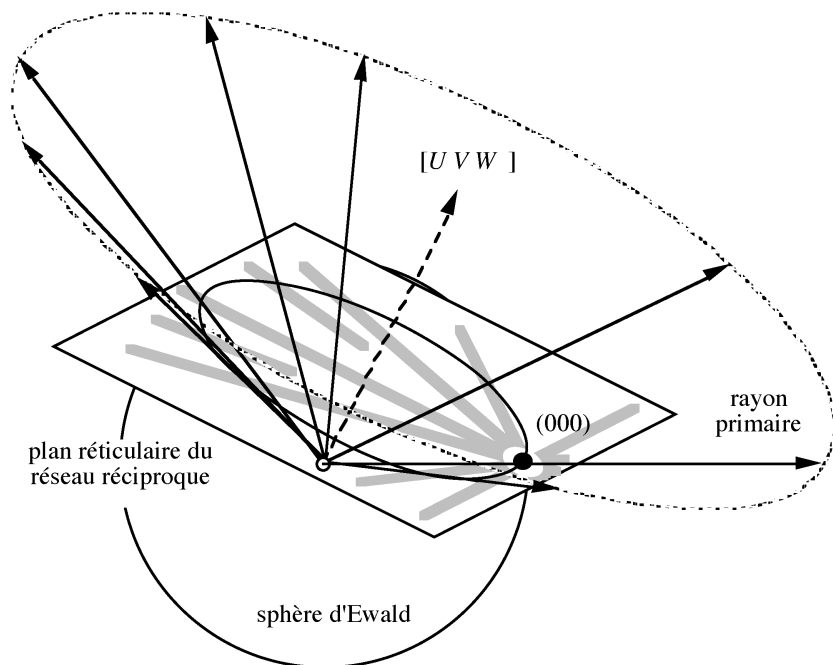


Fig. 3.25 Les réflexions d'un plan du réseau réciproque passant par l'origine forment un cône dont l'axe est la translation $[UVW]$ perpendiculaire au plan. Rappelons que les plans réticulaires correspondants du réseau cristallin sont tous parallèles à $[UVW]$.

$(1, \bar{1})$, $(2, m, 2/m)$, $(mm2, 222, mmm)$, $(4, \bar{4}, 4/m)$, $(4mm, 422, \bar{4}2m, 4/mmm)$, $(3, \bar{3})$, $(3m, 32, \bar{3}m)$, $(6, \bar{6}, 6/m)$, $(6mm, 622, \bar{6}m2, 6/mmm)$, $(23, m\bar{3})$, $(\bar{4}3m, 432, m\bar{3}m)$.

Un nouveau domaine important d'application de la méthode de Laue a été développé avec la mise en service de synchrotrons dédiés à la production de rayons X de haute intensité (§ 3.6.3). On l'applique pour l'obtention rapide de diffractogrammes de structures macromoléculaires.

3.5.2 Méthode du cristal tournant

Si l'on utilise un faisceau de rayons X monochromatiques (sect. 3.6), la loi de Bragg n'est satisfaite que pour certaines orientations du cristal. Il existe de nombreuses méthodes permettant de photographier l'espace réciproque par des mouvements plus ou moins compliqués du cristal. En général, l'interprétation du diffractogramme est d'autant plus compliquée que la méthode est simple.

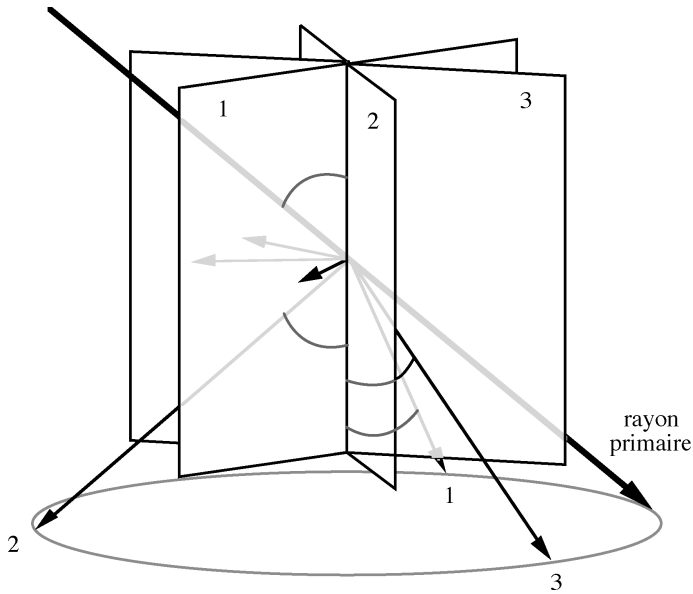


Fig. 3.26 Représentation du cône de la figure 3.25 dans l'espace physique. Les rayons réfléchis par trois plans se trouvent sur un cône dont l'axe est la ligne d'intersection des plans. Les angles que forment les rayons primaire et réfléchis avec l'axe sont tous égaux. Par contre, les angles $90^\circ - \theta$ entre les rayons et les normales des faces ne sont pas égaux.

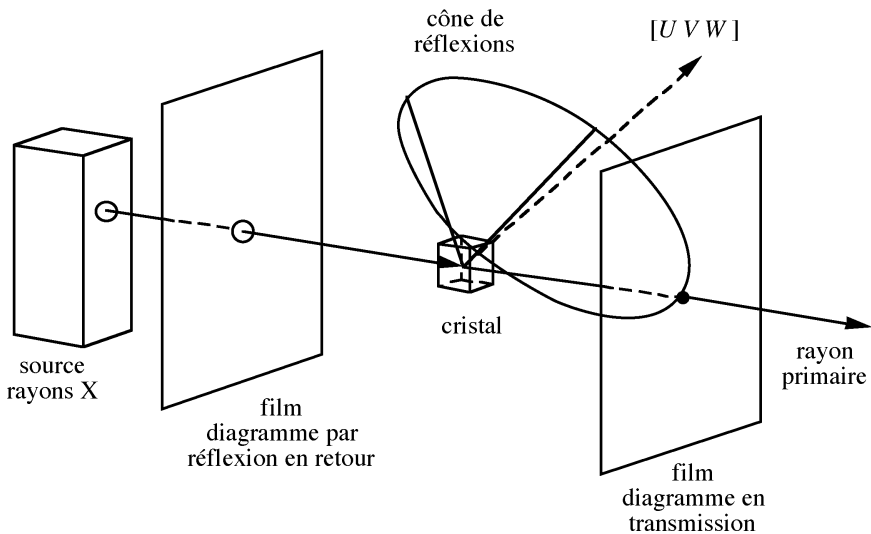


Fig. 3.27 Dispositif expérimental à film plan: transmission et réflexion.

Dans la méthode du cristal tournant, on utilise un monocristal avec des dimensions de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm, inférieures à la largeur du rayon incident. L'importance des phénomènes indésirables de l'absorption du rayonnement et de l'extinction (§ 3.3.2) augmente avec la grandeur du cristal. Le cristal exécute une rotation autour d'une droite nodale $[UVW]$ du réseau de translation. Il faut donc l'aligner précisément. Les plans réticulaires du réseau réciproque dont les nœuds hkl satisfont l'équation

$$hU + kV + lW = n \quad (n \text{ entier; } U, V, W \text{ premiers entre eux})$$

sont perpendiculaires à l'axe $[UVW]$. Pour $[UVW] = [001]$, on a donc les plans consécutifs $hk0, hk1, hk2$, etc...; $hk\bar{1}, hk\bar{2}, \dots$ etc, espacés de $1/c$. Lors de la rotation du cristal autour de $[UVW]$, les nœuds se déplacent dans leurs plans respectifs (fig. 3.28). Les directions des rayons réfléchis, correspondant à un plan du réseau réciproque, forment un cône (à comparer également avec la figure 3.20).

On choisit souvent le rayon primaire s_0 perpendiculaire à l'axe de rotation. Admettons que celui-ci soit l'axe c , $[001]$. On calcule aisément, à l'aide d'une équation de Laue (3.38), les angles d'ouverture γ_l des cônes, l étant l'indice de Miller caractérisant la strate (fig. 3.29):

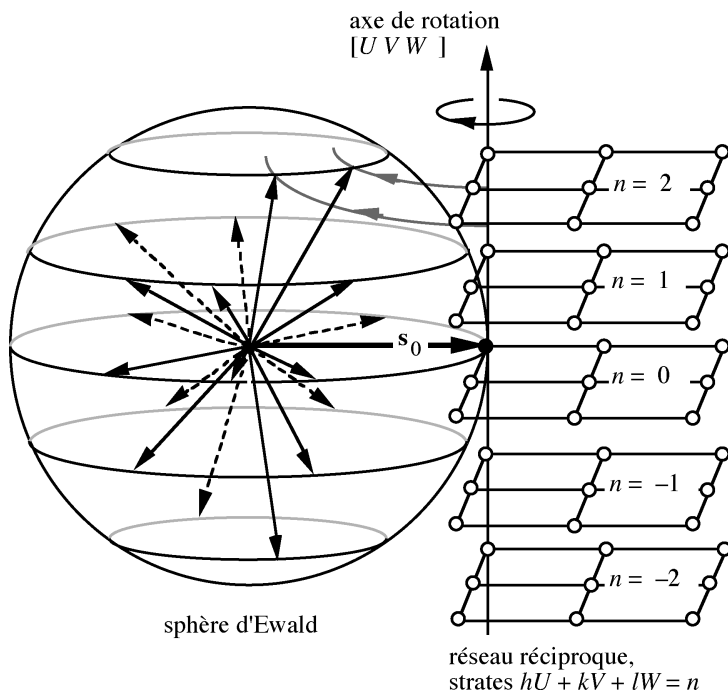


Fig. 3.28 Méthode du cristal tournant, espace réciproque.

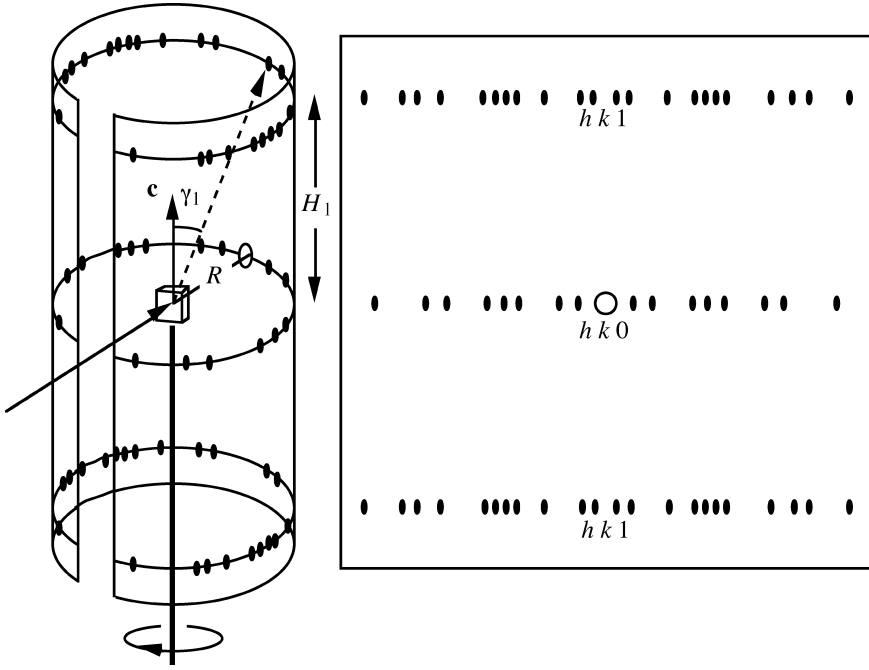


Fig. 3.29 Méthode du cristal tournant, dispositif expérimental.

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{s}_0 = 0, \quad \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = c \frac{1}{\lambda} \cos \gamma_l = l,$$

$$\cos \gamma_l = \lambda \frac{l}{c}. \quad (3.44)$$

On observe les réflexions au moyen d'une pellicule photographique cylindrique et coaxiale avec l'axe de rotation.

La distance H_l entre la strate $l = 0$ et la strate $l = 1$ produites par l'intersection des cônes avec le cylindre de rayon R est

$$H_l = R \operatorname{tg}(90 - \gamma_l) = R \operatorname{ctg} \gamma_l. \quad (3.45)$$

Les équations (3.44) et (3.45) permettent de déterminer la période c . Les autres constantes du réseau, a et b , ainsi que les indices h et k des taches formant les strates sont obtenues par une méthode analogue à celle utilisée pour l'interprétation des diffractogrammes de poudre (§ 3.5.3).

3.5.3 Méthode des poudres

Cette méthode (fig. 3.30) a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, et indépendamment par A.W. Hull. Son importance dérive de sa simplicité et du

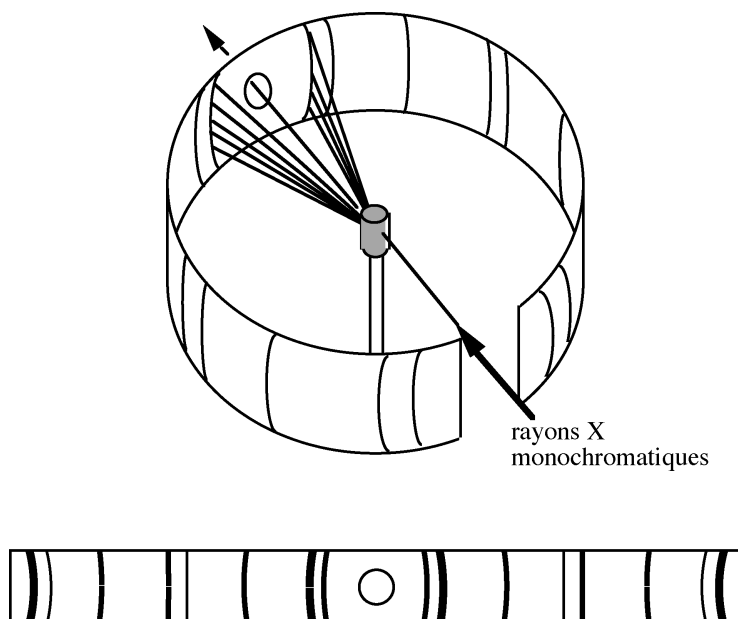


Fig. 3.30 Diagramme de poudres.

coût modéré de l'appareillage, ainsi que des difficultés souvent rencontrées dans la synthèse de monocristaux.

Le rayonnement utilisé est monochromatique. L'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux de tailles de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Pour chaque plan réticulaire hkl , on trouve dans l'échantillon des microcristaux en position de réflexion. L'angle formé par le vecteur réciproque \mathbf{r}_{hkl}^* et \mathbf{s}_0 est alors $90^\circ - \theta$ (fig. 3.17). Les normales des plans hkl de tous les microcristaux qui sont simultanément en position de réflexion forment un cône autour de \mathbf{s}_0 . Les rayons diffractés forment également un cône d'ouverture 2θ puisque l'angle entre \mathbf{s}_0 et \mathbf{s} est 2θ . L'échantillon de poudre émet donc un rayonnement en forme de cônes coaxiaux. Le même résultat peut s'obtenir par la construction d'Ewald. L'ensemble des réseaux réciproques des microcristaux forme des sphères concentriques autour du nœud (000) dont l'intersection avec la sphère d'Ewald constitue les cônes susmentionnés.

Une chambre de Debye-Scherrer consiste en un cylindre métallique muni d'une pellicule photographique. Le rayon primaire est perpendiculaire à son axe. La distance entre deux lignes symétriques, produites par l'intersection d'un cône avec le cylindre, est $4\theta R$, θ étant l'angle de Bragg (en radians) et R le rayon de la chambre. Par la loi de Bragg, on en dérive l'intervalle d_{hkl} . La méthode des poudres ne nous donne que les *normes* des vecteurs réciproques. L'ensemble des normes correspond à la projection du réseau réciproque sur une droite.

La recherche d'une base **a**, **b**, **c** et des indices *hkl* de chaque ligne correspond à la reconstruction du réseau tridimensionnel à partir de sa projection unidimensionnelle. Selon la loi de Bragg, on obtient pour chaque ligne une équation du type

$$\|\mathbf{r}^*\|^2 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* \cdot \mathbf{b}^* + 2hla^* \cdot \mathbf{c}^* + 2klb^* \cdot \mathbf{c}^*. \quad (3.46)$$

Les composantes du tenseur métrique réciproque sont les mêmes dans chaque équation tandis que les indices *hkl* sont des nombres entiers caractéristiques de chaque ligne. La résolution de ce système d'équations *diophantiennes* (équations en nombres entiers) est théoriquement possible. Pratiquement, elle peut poser quelques difficultés dues à la précision limitée des mesures expérimentales des angles θ . Plusieurs programmes pour ordinateurs capables de trouver une solution de (3.46), même pour des substances de basse symétrie, sont aujourd'hui disponibles.

Chaque système cristallin correspond à un type de métrique (§ 2.5.8) et par conséquent à une forme particulière de (3.46). La résolution des équations diophantiennes permet donc de déterminer la métrique du réseau. Cependant, elle n'est pas entièrement suffisante pour établir le système cristallin, puisqu'on n'observe pas les éléments de symétrie.

Pour un cristal cubique, l'équation (3.46) se réduit à

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (3.47)$$

Le nombre $s = h^2 + k^2 + l^2$ est entier et peut prendre toutes les valeurs positives à l'exception de $s = (7 + 8n)4^m$. Les plans qui sont équivalents par la symétrie $m\bar{3}m$ réfléchissent avec le même angle θ . Les 48 opérations de symétrie de ce groupe sont représentées par tous les changements de signes et toutes les permutations des indices *hkl*. Par exemple, la ligne $s = 1$ comprend les six réflexions 100, 010, 001, $\bar{1}00$, $0\bar{1}0$, $00\bar{1}$; la ligne $s = 2$ comprend les douze réflexions 110, 101, 011, $\bar{1}10$, $10\bar{1}$, $0\bar{1}1$, $1\bar{1}0$, $\bar{1}01$, $01\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$, $0\bar{1}\bar{1}$. On appelle *multiplicité* le nombre de réflexions qui se superposent dans une même ligne.

On trouve facilement la solution des équations diophantiennes du système cubique (3.47) à l'aide d'une calculatrice de poche. Les équations des réseaux tétragonaux, hexagonaux et rhomboédriques peuvent également être résolues avec des moyens modestes. Plus basse est la symétrie, plus grand est le nombre de lignes

du diagramme de poudres. Dans le système triclinique, par exemple, les plans 100, 010, 001 ne sont pas équivalents et ils produisent trois lignes différentes.

La méthode des poudres permet également l'*identification de substances*. La banque de données ICDD (International Center for Diffraction Data) réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographiques et informatiques de les comparer avec celui d'une substance inconnue.

3.6 Physique des rayons X

3.6.1 Production des rayons X

Le dispositif classique utilisé pour la production de rayons X comprend un générateur de haute tension et un tube de rayons X (fig. 3.31). Le tube de rayons X se compose d'un canon à électrons et d'un bloc de métal placés dans une chambre sous vide poussé. Le canon est un filament de tungstène chauffé par un courant électrique, qui libère des électrons par effet thermique. Une haute tension de 40 à 60 kV, appliquée entre le canon (cathode) et le bloc de métal (anode), accélère les électrons. L'anode est formé d'un métal permettant un refroidissement efficace. Les rayons X émis par le bombardement de l'anode s'échappent du tube par des fenêtres de béryllium. Le spectre d'émission est la superposition d'un certain

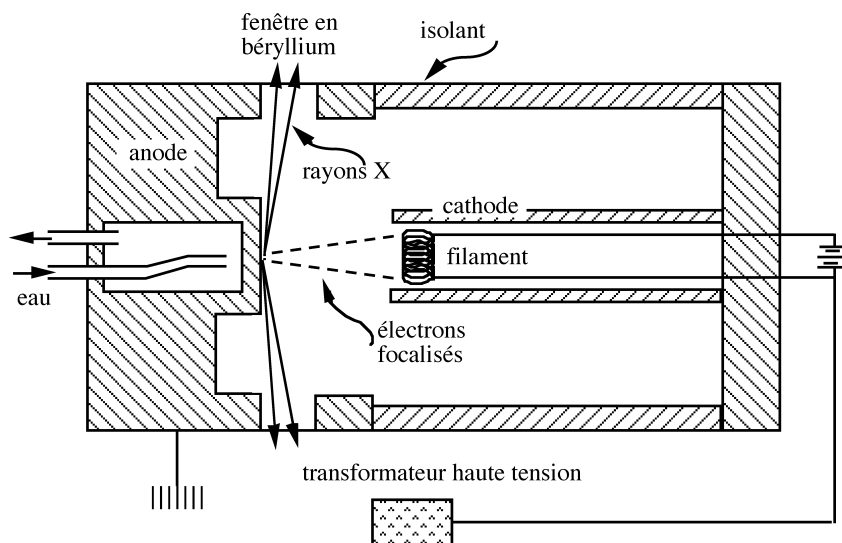


Fig. 3.31 Dessin schématique d'un tube de rayons X.

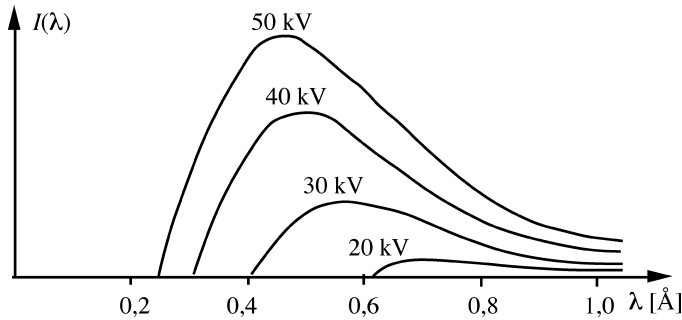


Fig. 3.32 Composition spectrale du rayonnement blanc selon [G.H. STOUT et L.H. JENSEN, *X- Ray Structure Determination*].

nombre de raies intenses, caractéristiques du métal formant l'anode, et d'un fond continu.

La composition du *spectre continu*, ou rayonnement blanc, est indépendante du métal formant l'anode. Ce rayonnement est dû au freinage des électrons dans le métal. La figure 3.32 montre l'intensité I en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes valeurs de la tension V . La limite inférieure de la longueur d'onde λ_{\min} , ou limite supérieure de la fréquence ν_{\max} , correspond à la transformation de l'énergie cinétique d'un électron de charge $-e$ en un seul photon:

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}},$$

$$\lambda_{\min}(\text{\AA}) = 12398 \frac{1}{V(\text{volts})}, \quad (3.48)$$

où e est la charge de l'électron, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière (loi de Duane-Hunt). La méthode de Laue mentionnée auparavant utilise le spectre continu.

Le *spectre caractéristique* dépend du métal formant l'anode (fig. 3.33 pour Mo et Cu). Il est dû à des transitions électroniques et analogues aux spectres atomiques des métaux alcalins (Na, K). Certains atomes de l'anode sont ionisés par les photons du spectre continu qui ont des énergies suffisantes pour expulser un électron d'une couche électronique intérieure. Pour étudier les conséquences de ce phénomène, nous allons tout d'abord rappeler les nombres quantiques et symboles spectroscopiques caractérisant les orbitales atomiques:

- le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$ désigne les couches électroniques K, L, M, \dots ;

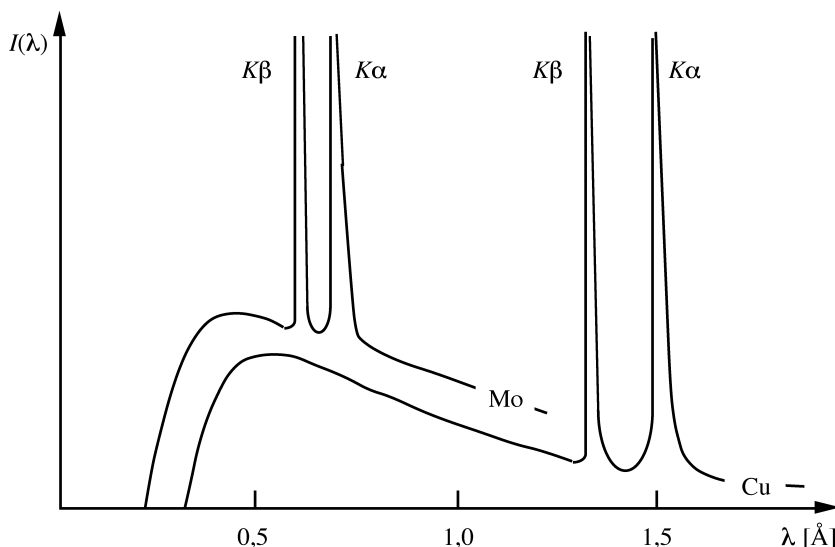


Fig. 3.33 Spectres caractéristiques selon [G.H. STOUT et L.H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination*].

- le nombre quantique l du moment angulaire orbital prend les valeurs $0, 1, 2, \dots$ correspondant aux orbitales de type s, p, d, \dots respectivement; $0 \leq l \leq n-1$;
- le nombre quantique magnétique prend les valeurs $-l \leq m \leq l$; il y a donc un état s , trois états p , cinq états d , etc.;
- le spin s de l'électron prend les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$;
- le nombre quantique j du moment angulaire total d'un électron est donné par $j = l \pm s$; $j = 1/2$ pour un état s , $1/2$ ou $3/2$ pour un état p , $3/2$ ou $5/2$ pour un état d , etc.

Les couches électroniques intérieures du Cu ou du Mo sont toutes remplies, et tous leurs électrons sont appariés. L'atome ionisé par l'expulsion d'un électron s d'une couche intérieure est dans l'état $S_{1/2}$ parce qu'il possède un électron s non apparié avec $j = 1/2$ ($1S_{1/2}$ ou $2S_{1/2}$ pour les couches K ou L). Si c'est un électron p qui est expulsé, on obtient le terme $P_{1/2}$ ou $P_{3/2}$; le nombre quantique du moment angulaire orbital de l'électron non apparié est $l = 1$, et celui du moment angulaire total est $j = 1/2$ ou $3/2$. Il est clair qu'une lacune électronique créée par l'ionisation de la couche K sera comblée par un électron d'une couche extérieure; on désigne les transitions $L \rightarrow K$ par $K\alpha$ et $M \rightarrow K$ par $K\beta$. On montre en physique atomique que les changements des nombres quantiques lors d'une transition optique (absorption ou émission d'un photon) sont restreints à

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1. \quad (3.49)$$

La transition électronique, comblant une lacune dans la couche $K (l = 0)$, crée une lacune dans une orbitale $p (l = 1)$ et donc un état $P_{1/2}$ ou $P_{3/2}$. Les lignes caractéristiques K sont donc toutes des *doublets* $S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$ et $S_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$. Les nouvelles lacunes ainsi créées dans les couches M ou L seront comblées par les transitions $P_{1/2} \rightarrow S_{1/2}$, $P_{1/2} \rightarrow D_{3/2}$, $P_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$, $P_{3/2} \rightarrow D_{3/2}$ ou $P_{3/2} \rightarrow D_{5/2}$. Cette cascade de transitions ne crée jamais un état $2S_{1/2}$ dans la couche L ; l'occurrence de celui-ci est due à une ionisation par les photons du spectre continu. Les lignes $K\alpha$ et $K\beta$ de la figure 3.33 sont effectivement des doublets $K\alpha_1/K\alpha_2$ et $K\beta_1/K\beta_2$; on observe fréquemment un dédoublement des réflexions de Bragg aux grands angles θ dû à la présence de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Par contre, les énergies de $K\beta_1$ et $K\beta_2$ sont très proches. La série L comprend un certain nombre de lignes à des longueurs d'onde plus grandes. Le rapport entre les intensités $I(K\alpha_1)/I(K\alpha_2)$ est à peu près de 2:1. La figure 3.34 montre un schéma énergétique complet des transitions produisant les spectres caractéristiques. L'intensité de la double ligne $K\alpha$ satisfait l'équation

$$I(K\alpha) = k(V - V_0)^n, \quad V/V_0 < 4. \quad (3.50)$$

V est la haute tension appliquée au tube, V_0 la tension minimale pour exciter $K\alpha$, k une constante et n se situe entre 1,5 et 2. On calcule V_0 par la relation (3.48),

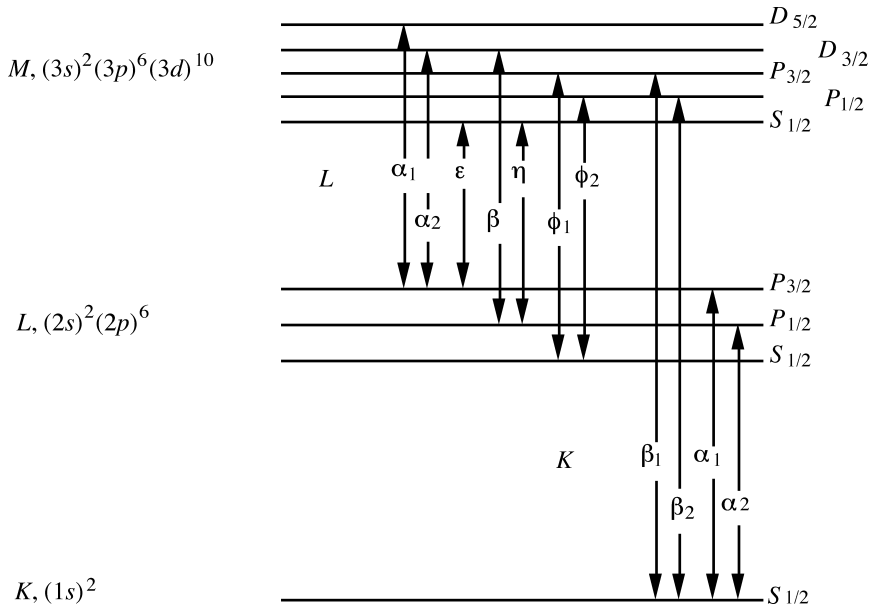


Fig. 3.34 Schéma énergétique des transitions émettant des rayons X.

en utilisant pour λ_{\min} l'arête d'absorption K de l'atome, correspondant à l'énergie nécessaire pour ioniser la couche K (§ 3.6.2, tab. 3.38).

3.6.2 Monochromatisation des rayons X, absorption

On obtient un rayon approximativement monochromatique en isolant le doublet le plus intense $K\alpha_1/K\alpha_2$. L'isolation de la seule ligne $K\alpha_1$ est accompagnée d'une perte d'intensité souvent inacceptable.

On dispose de deux méthodes de monochromatisation. La méthode la plus simple exploite les *lois d'absorption des rayons X* par la matière en utilisant des filtres. L'absorption du rayonnement par un solide obéit à l'équation

$$I = I_0 e^{-\mu t}, \quad (3.51)$$

où t est la distance parcourue par le rayonnement dans le solide et μ le coefficient d'absorption linéaire. Ce coefficient est caractéristique de l'élément chimique absorbant le rayonnement. Il est une fonction de la longueur d'onde λ qui se compose de zones continues $\mu \approx k\lambda^3$ séparées par des discontinuités abruptes. On nomme ces discontinuités *arêtes d'absorption*. La figure 3.35 montre simultanément, pour un élément, les courbes d'absorption $\mu(\lambda)$ et d'émission $I(\lambda)$. La première discontinuité est l'arête K : elle correspond à l'énergie nécessaire pour ioniser la couche K en déplaçant un électron $1s$ dans le continu d'énergie au-dessus des niveaux caractéristiques de l'atome (l'atome ionisé est dans l'état $1S_{1/2}$). On remarque que les lignes $K\alpha$ et $K\beta$ apparaissent à droite de l'arête K , à des longueurs

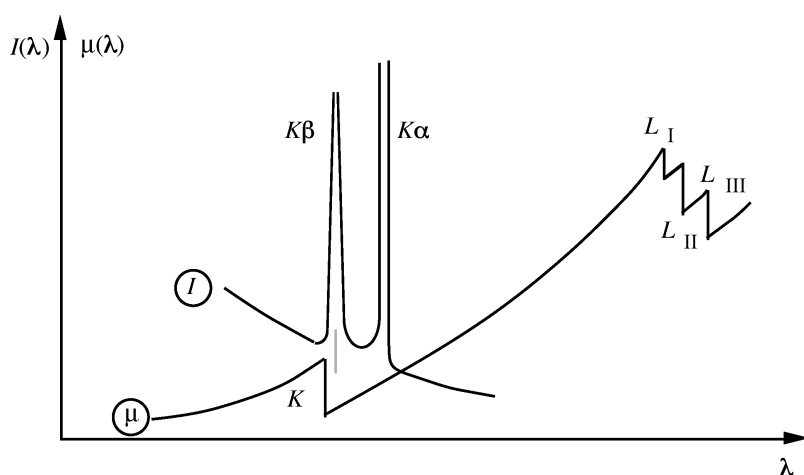


Fig. 3.35 Absorption μ et émission I de rayons X selon [G.H. STOUT et L.H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination*].

d'ondes plus grandes parce qu'elles correspondent aux différences d'énergie entre les couches L et K , et M et K . Ces niveaux sont occupés dans tous les atomes non excités. Il s'ensuit que

le spectre d'émission caractéristique d'un élément n'est absorbé que faiblement par le même élément.

L'absorption L se compose de trois arêtes correspondant aux trois états $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$. La figure 3.36 montre le schéma des niveaux énergétiques correspondant à la figure 3.35.

La monochromatisation par un filtre β résulte de l'absorption préférentielle de la raie $K\beta$. On choisit pour le filtre β un élément dont l'arête d'absorption K est située entre les raies $K\alpha$ et $K\beta$ de l'élément formant l'anode. L'élément situé à gauche de ce dernier dans le tableau périodique remplit cette condition. La figure 3.37 montre l'effet d'un filtre de Nb sur le rayonnement du Mo. Le tableau 3.38 montre les rayonnements les plus importants. Ajoutons que les éléments distants de deux et de trois places à gauche de l'élément émetteur absorbent fortement la ligne $K\alpha$. Ainsi, l'arête K de Co se trouve à $1,60815 \text{ \AA}$, celle de Fe à $1,74334 \text{ \AA}$. Pour cette raison, il n'est pas judicieux d'utiliser le rayonnement $\text{Cu}K\alpha$ pour étudier les alliages de Co et de Fe; le rayonnement est principalement absorbé et non diffracté. Les atomes de l'échantillon responsables de l'absorption émettent par la suite leurs propres rayons X caractéristiques, qui recouvrent les réflexions de Bragg d'un fond continu important.

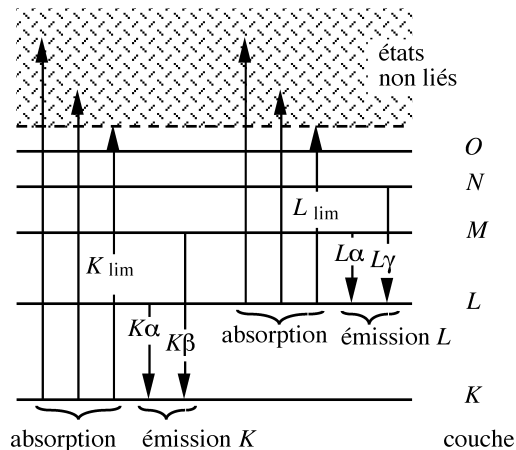


Fig. 3.36 Schéma des niveaux énergétiques d'émission et d'absorption. K_{lim} et L_{lim} représentent les énergies minimales permettant l'ionisation des couches K et L . Pour les multiplets des lignes d'émission, consulter la figure 3.34.

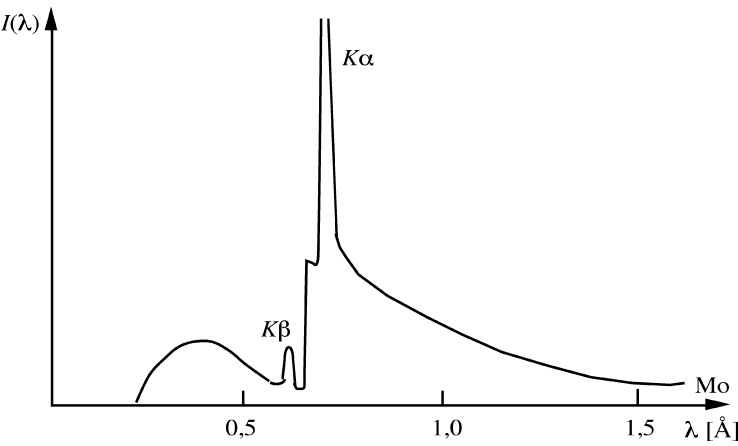


Fig. 3.37 Spectre d’émission après l’application d’un filtre β selon [G.H. STOUT et L.H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination*].

On obtient une meilleure monochromatisation en utilisant un *cristal monochromateur* au lieu d’un filtre. On aligne celui-ci de sorte qu’il réfléchisse avec une haute intensité la raie $K\alpha_1/K\alpha_2$ d’après la loi de Bragg. Il faut donc que le facteur de structure de la réflexion (sect. 3.7) soit grand. On utilise le plus souvent la réflexion (002) du graphite dans les diffractomètres pour monocristaux et la réflexion (101) du quartz pour la diffraction par les poudres. Avec un bon monochromateur de quartz, on sépare les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ au prix d’une perte d’intensité. La méthode a deux inconvénients majeurs:

- L’alignement d’un cristal monochromateur est moins aisé que l’application d’un filtre β.
- Un cristal qui réfléchit la longueur d’onde λ peut aussi réfléchir les harmoniques $\lambda/2, \lambda/3$, etc. (§ 3.5.1). En appliquant une tension de 50 kV au tube, on obtient

Tableau 3.38 Longueurs d’onde en Å et filtres β.

élément anode	$\lambda(K\alpha_2)$	$\lambda(K\alpha_1)$	$\lambda(K\bar{\alpha})$	$\lambda(K\beta_1)$	λ arête K	filtre	λ arête K du filtre
Fe	1,94002	1,93608	1,93739	1,75665	1,74362	Mn	1,89646
Cu	1,54441	1,54059	1,54187	1,39225	1,38060	Ni	1,48814
Mo	0,71361	0,70932	0,71075	0,63230	0,61991	{	Nb 0,65313
							Zr 0,68896
							Pd 0,50912
							Rh 0,53391
Ag	0,56381	0,55942	0,56089	0,49708	0,48592		

Source: *International Tables for Crystallography*, vol. C, pp. 206–208.
Intensités: $I(\alpha_2) : I(\alpha_1) \approx 0,5$; $I(\beta) : I(\alpha_1) \approx$ entre 0,167 (Fe) et 0,290 (Ag).

par (3.48): $\lambda_{\min} = 0,248 \text{ \AA}$. Les longueurs d'onde des harmoniques sont donc présentes dans le spectre blanc (pour $\text{CuK}\alpha$, $\lambda/2, \dots, \lambda/6$). Leurs intensités sont cependant bien inférieures à celles des raies $\text{K}\alpha$. On peut les éliminer à l'aide d'un discriminateur électronique si on mesure les intensités diffractées avec un compteur. On utilise aussi la réflexion 111 de Si ou de Ge. Pour ces matériaux, le facteur de structure $F(2\ 2\ 2)$ est presque zéro, tandis que $F(1\ 1\ 1)$ est important (exercice § 5.3.3). Par conséquent, la réflexion 1 1 1 ne contient pas l'harmonique $\lambda/2$.

Le cristal monochromateur sert également à obtenir des neutrons mono-énergétiques. Il est en plus utilisé pour analyser un rayonnement électromagnétique ou neutronique de composition spectrale inconnue.

3.6.3 Rayonnement synchrotronique

Le tube de rayons X est une source de radiation très répandue dans les laboratoires de recherche universitaires et industriels. Cependant, l'intensité de son rayonnement est limitée principalement par les possibilités d'évacuation de la chaleur à l'anode. Pour la plupart des applications, elle n'est convenable que pour les émissions caractéristiques $\text{K}\alpha$ et $\text{K}\beta$ de quelques éléments métalliques possédant une bonne conductivité thermique. Le choix de longueurs d'onde est donc restreint. On peut produire des rayonnements plus intenses avec des anodes tournantes, mais l'achat et le maintien d'un tel générateur est beaucoup plus onéreux que l'utilisation d'un tube classique à anode stationnaire.

Les rayons X produits par un synchrotron n'ont pas ces limitations. Les électrons ou positons, qui se déplacent dans un anneau de stockage à vitesse relativiste, émettent un rayonnement très intense et fortement polarisé dans le plan de l'anneau. Avec des cristaux monochromateurs, on peut isoler d'un large domaine d'énergies la longueur d'onde désirée. En particulier, un cristal parfait de Si fonctionne comme un filtre passe-bande très étroit. Les premiers synchrotrons étaient construits pour les besoins de la physique des hautes énergies, où le rayonnement X constitue plutôt une nuisance et une perte d'énergie. Aujourd'hui, on construit des synchrotrons optimisés pour la production de rayonnements. Dans le domaine des rayons X (longueurs d'onde utilisables entre 0,4 et 10 \AA), 20 installations sont aujourd'hui en service, offrant divers gammes de longueurs d'onde et des lignes lumière spécialisées pour un large éventail de recherches (consulter *Crystallography Online* par Internet, <http://www.ch.iucr.org/www-top/crystal.index.html>). Mentionnons en particulier la *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, France), la *Advanced Photon Source* (APS, Argonne National Laboratory, USA), la *Photon Factory* (Tsukuba, Japon) et la

Swiss Light Source (SLS, Institut Paul Scherrer, Suisse) qui offrent tous des lignes lumière dédiées à la diffraction. Ces rayons X sont de haute intensité, de divergence négligeable et hautement monochromatiques. Ils permettent une nouvelle recherche de pointe.

Les synchrotrons ont initié une révolution dans les recherches sur les matériaux solides et liquides, les surfaces et les interfaces. Cependant, ils ne supplantent pas le tube classique de rayons X, qui reste une source indispensable pour toutes les applications déjà existantes.

3.7 Intensités des rayons diffractés

3.7.1 Facteur de structure

Répetons le théorème fondamental de la diffraction. Une structure cristalline est caractérisée par:

- un réseau de translation (périodicité),
- un motif (contenu de la maille).

Ces propriétés se traduisent dans le diffractogramme (§ 3.1.3 et 3.4.1) par:

- les interférences constructives et discrètes selon la loi de Bragg,
- les intensités des rayons diffractés.

Selon les équations (3.36), (3.37) et (3.41), l'intensité d'une réflexion de Bragg est proportionnelle au carré de la valeur absolue du facteur de structure $|F(\mathbf{S})|^2$. Les équations de Laue (3.38) et (3.39) permettent de remplacer \mathbf{S} par hkl : $\mathbf{S} = \mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, d'où $F(\mathbf{S}) = F(hkl)$. On mesure l'intensité intégrée en tournant le cristal par la position de réflexion, par exemple en variant l'angle de Bragg de $\theta_{hkl} - \delta\theta$ à $\theta_{hkl} + \delta\theta$, et en intégrant sur le profil d'intensité du rayonnement réfléchi par le cristal. Dans un diagramme de poudre, on intègre sur le profil d'intensité de la ligne hkl . Selon la théorie présentée dans le paragraphe 3.7.2, l'intensité intégrée de la réflexion hkl est donnée par:

$$I(hkl) = K g(\theta) A y |F(hkl)|^2 \quad (3.52)$$

où K est une constante incluant entre autres la longueur de diffusion d'un électron classique $(e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2)^2$ (§ 3.2.1) et l'intensité du rayon primaire; où A est le facteur d'absorption; où y est le facteur d'extinction (§ 3.3.2); où $g(\theta) = L(\theta)P(\theta)$ et $P(\theta)$ est le facteur de polarisation selon (3.19); si le rayon primaire n'est pas polarisé $P(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta)/2$; le facteur de Lorentz $L(\theta)$ représente la vitesse de passage du nœud hkl du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald

(§ 3.7.2); et où $|F(hkl)|$ est l'amplitude de structure égale à la valeur absolue du facteur de structure.

En règle générale, on mesure des *intensités relatives*, c'est-à-dire des intensités intégrées à un facteur d'échelle K près, parce qu'il est difficile de connaître la part de l'intensité du rayon primaire passant à travers le cristal. La constante K est alors une inconnue. La fonction $g(\theta)$ est analytique et ses valeurs peuvent être calculées sans problèmes. Le calcul du facteur d'absorption A se fait à l'aide d'un ordinateur et ne pose aujourd'hui pas de problèmes majeurs. La théorie de l'extinction est encore peu exacte, mais le facteur y est souvent proche de 1.0. Les mesures d'intensités permettent donc de calculer les amplitudes de structure $|F(hkl)|$ à un facteur d'échelle près, typiquement avec une précision de l'ordre de 1 à 5%. Les valeurs de $|F(hkl)|$ représentent l'information expérimentale sur la répartition des atomes dans la maille.

Le produit scalaire de $\mathbf{S} = \mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ et $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ dans (3.37) est égal à $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = hx + ky + lz$; l'élément de volume $d^3\mathbf{r}$ est égal au produit $[dx\mathbf{a} \times dy\mathbf{b}]dz\mathbf{c} = V_{\text{maille}}dxdydz$. Par conséquent, la relation (3.37) devient

$$F(\mathbf{S}) = F(hkl) = V_{\text{maille}} \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz \langle \rho(x y z) \rangle_t e^{2\pi i(hx + ky + lz)}, \quad (3.53)$$

$$F(hkl) = \sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)}; [f_m]_t = f_m(\sin\theta/\lambda)T(hkl). \quad (3.54)$$

L'équation (3.53) est valable pour toute répartition électronique périodique $\langle \rho(xyz) \rangle_t$; l'équation (3.54) est valable pour le modèle atomique (sect. 3.3) et permet d'évaluer le facteur de structure si les coordonnées atomiques et les déplacements thermiques sont connus. Rappelons que le facteur de structure représente une onde; il est en général un nombre complexe:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t \cos 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) \\ &+ i \sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t \sin 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) = A + iB. \end{aligned} \quad (3.55)$$

L'amplitude de structure est donnée par

$$|F(hkl)|^2 = A^2 + B^2 = \left[\sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t \cos 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) \right]^2 + \left[\sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t \sin 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) \right]^2. \quad (3.56)$$

L'équation (3.56) exprime les observations $|F(hkl)|^2$ en fonction des coordonnées atomiques x_m, y_m, z_m . Pour déterminer une structure inconnue, on mesure un nombre d'intensités N_I beaucoup plus important que le nombre d'atomes inéquivalents par symétrie N_A , $N_I \approx 100 N_A$. Les paramètres à déterminer sont pour chaque atome les trois coordonnées x_m, y_m, z_m et un ou plusieurs paramètres de déplacement thermique selon (3.33) et (3.34). La solution du problème des phases en termes du modèle atomique consiste alors à trouver les valeurs des paramètres qui minimisent la somme des carrées $\sum_{hkl} w[|F_{\text{mesuré}}|^2 - |F_{\text{calculé}}|^2]^2$, où les $|F_{\text{calculé}}|^2$ sont donnés par (3.56) et w est la pondération attribuée à l'observation hkl selon la précision de la mesure. L'expérience montre que ce problème d'optimisation non linéaire possède en général, mais pas toujours, un seul minimum global et donc une solution unique. Il faut d'abord trouver une première approximation de la solution en tenant compte des déplacements thermiques (§ 3.3.4) avec un seul facteur global U_{iso} selon (3.34) qu'on applique à tous les atomes. Les méthodes permettant d'obtenir une solution approximative, la *fonction de Patterson*, les *méthodes algébriques* dites *directes* et d'autres sont présentées dans le chapitre 4. On optimise ensuite ces paramètres par la méthode habituelle des moindres carrés.

3.7.2 Intensité intégrée, facteur de Lorentz

Nous donnons ici un bref aperçu sur le calcul de l'intensité intégrée d'une réflexion de Bragg selon la théorie cinématique. Nous supposons (fig. 3.39) qu'un cristal de volume Δ subit une rotation de vitesse angulaire ω à travers la position de réflexion; l'axe de rotation est compris dans le plan réfléchissant hkl . Ces conditions sont vérifiées pour toutes les réflexions comprises dans la strate équatoriale $n = 0$ de la méthode du cristal tournant (§ 3.5.2). L'intensité du rayon primaire reçu par le cristal est I_0 photons par unité de temps et de surface. Un compteur de photons ou un compteur bidimensionnel (compteur électronique de type *charge coupled device*, *image plate*, pellicule photographique) positionné à la distance r du cristal reçoit tous les photons réfléchis par le plan durant la

rotation, soit E photons. Si l'onde incidente est polarisée, l'amplitude de l'onde diffusée dans la direction du vecteur \mathbf{s} est selon (3.16) et (3.20):

$$\xi(\mathbf{S}) = \xi_0 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{r} G(\mathbf{S}) \sin \phi, \quad \mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0,$$

ϕ étant l'angle entre la direction de polarisation de l'onde incidente et \mathbf{s} . Pour une onde incidente non polarisée, l'intensité diffusée dans la direction de \mathbf{s} est donc $I(\mathbf{s}) = I_e |G(\mathbf{S})|^2$. I_e est le nombre de photons diffusés par un électron classique et comprend le facteur de polarisation P (3.19). On calcule E par une intégration sur les coordonnées angulaires Ω de la fonction d'interférence $J^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) J^2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}) J^2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{S})$ en utilisant (3.36):

$$E = \int_{\theta-\delta\theta}^{\theta+\delta\theta} d\theta \int_{1 \text{ refl}} I d(\text{surface}) = r^2 |F(hkl)|^2 \frac{I_e}{v_n} \int_{\text{angles}} J_M^2 J_N^2 J_P^2 d\Omega. \quad (3.57)$$

Le terme v_n est une fonction de ω et de θ et représente la vitesse de passage d'un nœud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald (fig. 3.39). Puisque les intégrations se font sur des coordonnées angulaires, on calcule v_n à l'aide de la construction d'Ewald modifiée (§ 3.5.1): le rayon de la sphère est égal à 1 et les dimensions du réseau réciproque sont multipliées par λ .

En tournant le cristal avec une vitesse angulaire ω , le nœud hkl se déplace à une vitesse $v = \lambda r^* \omega$. Sa vitesse de passage à travers la sphère est égale à la

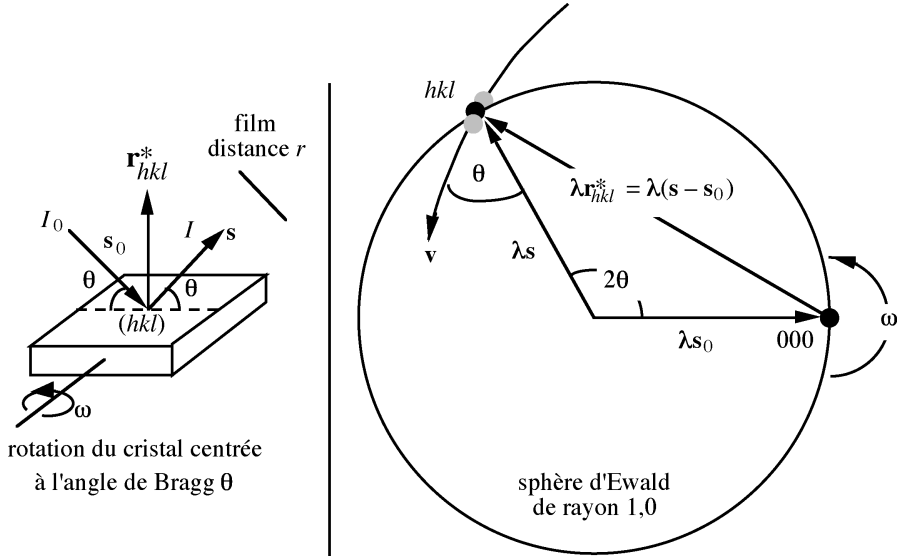


Fig. 3.39 Facteur de Lorentz correspondant à une rotation du cristal autour d'un axe compris dans le plan réfléchissant et centrée à l'angle de Bragg de la réflexion hkl .

projection de \mathbf{v} sur la direction du rayon diffracté \mathbf{s} , $v_n = v \cos\theta$. La norme de $\lambda \mathbf{r}^*$ est $2 \sin\theta$, donc $v_n = 2 \sin\theta \omega \cos\theta = \omega \sin 2\theta$. L'intensité intégrée est d'autant plus petite que v_n est grand. Le quotient $L(\theta) = \omega/v_n$ est appelé **facteur de Lorentz**

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.58)$$

pour le dispositif expérimental de la figure 3.39.

Le facteur de Lorentz $L(\theta)$ fait partie du terme $g(\theta)$ de (3.52). L'intensité intégrée est d'autant plus élevée que le nœud passe lentement par la sphère. Le nœud (000) est toujours situé sur la sphère, indépendamment de la position du cristal. Par conséquent, $L(0) = \infty$. On obtient une vitesse v plus petite que dans (3.58) si l'axe de rotation n'est pas compris dans le plan réfléchissant. $L(\theta)$ dépend donc de la méthode expérimentale utilisée. On trouve:

$$L(\theta) = (\sin^2 2\theta - \zeta^2)^{-1/2}, \quad \zeta = \frac{n\lambda}{c} \quad (3.59)$$

pour la méthode du cristal tournant (§ 3.5.2) avec axe de rotation parallèle à \mathbf{c} , rayon primaire perpendiculaire à \mathbf{c} , $n^{\text{ième}}$ strate;

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.60)$$

pour la méthode des poudres (§ 3.5.3).

L'intégrale sur un nœud du réseau réciproque devient selon (3.41)

$$\begin{aligned} \int_{\text{angles}} J_M^2 J_N^2 J_P^2 d\Omega &= \int_{\text{max}} J_M^2 J_N^2 J_P^2 d^3(\lambda \mathbf{S}) \\ &= \lambda^3 \int_{\text{max}} J_M^2 J_N^2 J_P^2 d^3(\mathbf{S}) = \frac{\lambda^3 \Delta}{V_{\text{maille}}^2}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

En introduisant (3.19), (3.58) et (3.61) dans (3.57), on obtient pour l'intensité intégrée cinématique:

$$\frac{E\omega}{I_0} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \lambda^3 \Delta \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \left| \frac{F(hkl)}{V_{\text{maille}}} \right|^2 = KL(\theta)P(\theta)|F(hkl)|^2. \quad (3.62)$$

Comme il est indiqué dans (3.52), on rend mieux compte des observations en ajoutant à cette expression une correction d'absorption des rayons primaires et réfléchis, ainsi qu'une correction d'extinction.

3.7.3 Loi de Friedel

Le facteur de structure de la réflexion $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ est égal au complexe conjugué $F^*(hkl)$ de $F(hkl)$. Les amplitudes de structure des réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont donc égales:

$$|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(hkl)|^2 \quad (3.63)$$

L'équation (3.63) représente la loi de Friedel: les intensités des réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont égales même si le cristal est non centrosymétrique. Ces deux réflexions proviennent de part et d'autre d'un même plan réticulaire.

Il en découle que la diffraction des rayons X, et en particulier la méthode de Laue (§ 3.5.1), ne permet de classer un monocristal que suivant les 11 classes de Laue (§ 2.5.7), et non pas suivant les 32 classes cristallines.

Cependant, la loi de Friedel est fondée sur un raisonnement approximatif. Par conséquent, elle n'est pas strictement valable. En dérivant (3.63), on a supposé que les facteurs de forme $[f_m]_t$ étaient des quantités réelles. Cela n'est qu'approximativement vrai: la dispersion (§ 3.2.2) introduit toujours une composante complexe dans les facteurs de forme qui est souvent petite, mais peut atteindre des valeurs importantes surtout pour les atomes lourds caractérisés par de nombreux arêtes d'absorption proches de l'énergie des rayons X. Dans ce cas, les facteurs de structure ne vérifient pas la loi de Friedel. Cet effet est exploité dans la cristallographie de macromolécules (§ 4.4.1). Il permet également la détermination de la configuration absolue d'une structure, par exemple la distinction entre une hélice droite et une hélice gauche. La loi de Friedel est souvent une bonne approximation, mais les facteurs de dispersion (§ 3.3.3) doivent toujours être pris en compte dans des travaux précis.

Si la structure est *centrosymétrique* et si l'origine du système de coordonnées est placé dans un centre de symétrie, le facteur de structure est un nombre réel. Dans ce cas, la densité électronique est une fonction paire $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t = \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle_t$. Un atome situé à x, y, z est accompagné d'un atome équivalent à $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$, et la partie imaginaire dans (3.55) s'annule:

$$F_{\text{centro}}(hkl) = \sum_{\text{atomes}}^{1 \text{ maille}} [f_m]_t \cos 2\pi(hx_m + ky_m + lz_m) = \pm |F_{\text{centro}}(hkl)|. \quad (3.64)$$

La présence d'un centre de symétrie est d'une importance particulière dans la détermination structurale. La solution du problème des phases ne consiste, dans ce cas, plus que dans la détermination des signes des facteurs de structure. En revanche, les phases d'une structure non centrosymétrique prennent toutes les

valeurs entre 0 et 2π . Mais il est souvent difficile de détecter sans ambiguïté la présence d'un centre de symétrie.

3.8 Détermination du groupe d'espace

3.8.1 Détermination du système cristallin et de la classe de Laue

La symétrie du diffractogramme d'un monocristal permet en principe de classer un cristal suivant une des 11 classes de Laue (§ 2.5.7 et 3.7.3). Pour un cristal de la classe de Laue $4/m$, les réflexions hkl , $\bar{k}hl$, $\bar{h}\bar{k}l$, $k\bar{h}l$, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, $k\bar{h}\bar{l}$, hkl , $\bar{k}\bar{h}\bar{l}$ sont équivalentes et possèdent donc la même intensité. La classe de Laue $4/m$ comprend les classes cristallines 4, $\bar{4}$ et $4/m$. La symétrie d'un cliché de Laue, pris avec l'axe quaternaire orienté parallèle au rayon X incident, est tétragonale, groupe plan 4.

Pour un cristal de la classe de Laue $4/mmm$ (classes cristallines $4mm$, 422 , $\bar{4}2m$ et $4/mmm$), on observe en plus de la symétrie de $4/m$ l'équivalence des intensités de hkl et khl . Par conséquent, on a en général 16 réflexions équivalentes ($h \neq k$, $h \neq 0$, $k \neq 0$, $l \neq 0$). Un cliché de Laue orienté comme ci-dessus possède la symétrie plane $4mm$.

Dans le cas de la méthode des poudres, toutes les réflexions équivalentes par symétrie se superposent puisqu'elles possèdent les mêmes distances d_{hkl} (§3.5.3). Cette méthode ne permet donc pas d'observer la symétrie de Laue, mais uniquement la métrique de la maille. Pour la même raison, la méthode du cristal tournant se prête mal à la détermination de la symétrie. Par d'autres méthodes de diffraction, qui ne sont pas discutées dans cet ouvrage, on peut observer toutes les réflexions individuellement et sans superposition. Il est donc possible de déterminer la classe de Laue d'un cristal, et par conséquent le système cristallin. Peut-on obtenir d'autres informations sur la symétrie, et en particulier la classe de Bravais et le groupe d'espace?

On remarque, dans la plupart des diffractogrammes, l'absence de certaines réflexions causées par des amplitudes de structure très faibles ou nulles.

Une absence est systématique si les indices des réflexions concernées vérifient certaines règles de parité. *Les absences systématiques indiquent la présence de translations, de plans de réflexion avec glissement et d'axes hélicoïdaux, donc d'éléments de symétrie sans point fixe* (sect. 2.3).

On distingue trois types d'absences systématiques; les absences intégrales, zonales et sériales. Une absence *intégrale* concerne *toutes* les réflexions hkl . Une absence *zonale* est vérifiée seulement par les réflexions d'un *plan réticulaire* du réseau réciproque passant par l'origine, par exemple par les réflexions $h k 0$. Une absence *sériale* est vérifiée seulement par les réflexions d'une *droite nodale* passant par l'origine, par exemple par les réflexions $h00$.

3.8.2 Absences intégrales, mailles centrées

On peut déduire toutes les règles d'absences systématiques par l'intermédiaire de l'équation du facteur de structure (3.54). Déduisons par exemple la règle pour une maille centrée **C**. Le vecteur $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ est une translation du réseau (§ 1.4.1): un atome de type m en position x, y, z est accompagné d'un atome du même type en position $1/2 + x, 1/2 + y, z$. La contribution de ces deux atomes au facteur de structure de la réflexion hkl est

$$[f_m]_l e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \{1 + e^{\pi i(h + k)}\}; \quad 1 + e^{\pi i(h + k)} = \begin{cases} 2 \text{ pour } h + k \text{ pair} \\ 0 \text{ pour } h + k \text{ impair} \end{cases}.$$

On en conclut que les intensités de *toutes* les réflexions avec $h + k$ impair sont nulles. Pour chaque type de réseau **I**, **A**, **B**, **C**, **F**, **R**, on dérive de manière analogue une règle caractéristique d'absences intégrales systématiques (tab.3.41). Le réseau **P** ne donne lieu à aucune absence systématique.

Il est instructif de remarquer que ces règles n'ont pour origine que le choix du système des coordonnées, et qu'on peut les dériver sans l'utilisation du facteur de structure. Chaque maille centrée peut être transformée en une maille simple qui n'exprime en général pas la symétrie du motif et qui peut donc être insatisfaisante de ce point de vue (§ 1.4.1 et 2.6.1). Ainsi, la transformation $\mathbf{a}' = (\mathbf{a} - \mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ transforme une maille **C** en une maille simple en forme de losange. Les indices hkl se transforment de manière covariante (§ 1.2.4), $h' = (h - k)/2$, $k' = (h + k)/2$. Or, selon les équations de Laue, h' et k' sont des nombres entiers et $h + k$ doit être un nombre pair. Les indices avec $h + k$ impair ne correspondent pas à un vecteur du réseau réciproque (fig. 3.40).

3.8.3 Absences zonales, plans de réflexion avec glissement

Supposons par exemple l'existence d'un plan de réflexion avec glissement \mathbf{a} perpendiculaire à \mathbf{c} et passant par l'origine (§ 2.3.3; tab. 2.13). Un atome du type m en position x, y, z est alors accompagné d'un atome équivalent en position $1/2 + x, y, -z$ (ou $1/2 + x, y, 1/2 - z$ pour un plan \mathbf{a} situé à $c/4$). La contribution

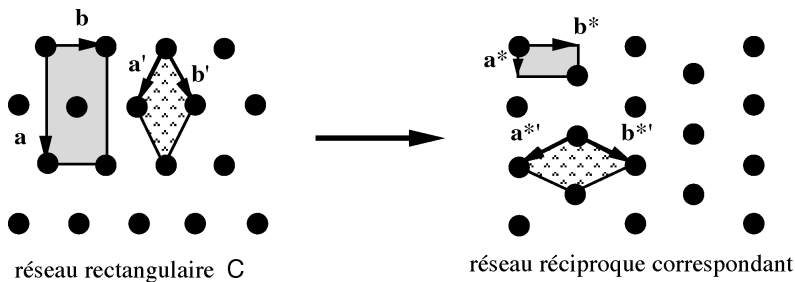


Fig. 3.40 Transformation d'un réseau rectangulaire C en réseau simple P.

de ces deux atomes au facteur de structure est

$$[f_m]_t [e^{2\pi i(hx + ky + lz)} + e^{2\pi i(hx + ky - lz)} e^{\pi i h}].$$

Pour $l = 0$, on obtient:

$$[f_m]_t e^{2\pi i(hx + ky)} \{1 + e^{\pi i h}\}; \quad 1 + e^{\pi i h} = \begin{cases} 2 \text{ pour } h \text{ pair} \\ 0 \text{ pour } h \text{ impair} \end{cases}$$

On en conclut que les intensités de toutes les réflexions $hk0$ sont nulles pour h impair. Il existe des absences zonales caractéristiques pour chaque type et chaque orientation de plan de réflexion avec glissement (tab. 3.41).

L'origine des absences zonales est la périodicité de la projection de la structure sur le plan de réflexion. La transformée de Fourier de la projection, le long de \mathbf{c} sur le plan (001) , de la densité électronique $\rho(xyz)$ est l'ensemble des facteurs de structure $F(hk0)$:

$$F(hk0) = V_{\text{maille}} \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz \langle \rho(xyz) \rangle_t e^{2\pi i(hx + ky + 0z)} \quad \text{selon (3.53)}$$

$$= \frac{V_{\text{maille}}}{c} \int_0^1 dx \int_0^1 dy \left[\int_0^1 d(cz) \langle \rho(xyz) \rangle_t \right] e^{2\pi i(hx + ky)}.$$

$$F(hk0) = S_{\text{ab}} \int_0^1 dx \int_0^1 dy \langle \rho'(xy) \rangle_t e^{2\pi i(hx + ky)}. \quad (3.65)$$

S_{ab} est la superficie de la maille $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$, $\langle \rho'(xy) \rangle_t$ est la projection de $\langle \rho(xyz) \rangle_t$ sur le plan \mathbf{a} . Celle-ci est invariante par une translation $\mathbf{a}' = \mathbf{a}/2$: $\langle \rho'(xy) \rangle_t = \langle \rho'(1/2 + x, y) \rangle_t$. Il en résulte que $h' = h/2$ est un nombre entier pour toutes les réflexions $hk0$.

Tableau 3.41 Absences systématiques intégrales et zonales.

Réflexions	Conditions d'observation	Type de réseau, ou élément de symétrie	Translations
hkl	$h + k + l = 2n$	réseau I	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$
	$h + k = 2n$	réseau C	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$
	$h + l = 2n$	réseau B	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$
	$k + l = 2n$	réseau A	$\frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$
	h, k, l tous pairs ou tous impairs	réseau F	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}), \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$
	$-h + k + l = 3n$	réseau R (<i>obverse</i>)	$\frac{1}{3}(2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}), \frac{1}{3}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b} + 2\mathbf{c})$
	$h - k + l = 3n$	réseau R (<i>reverse</i>)	$\frac{1}{3}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b} + \mathbf{c}), \frac{1}{3}(2\mathbf{a} + \mathbf{b} + 2\mathbf{c})$
$0kl$	$k = 2n$	plan b, (1 0 0)	$\frac{1}{2}\mathbf{b}$
	$l = 2n$	plan c, (1 0 0)	$\frac{1}{2}\mathbf{c}$
	$k + l = 2n$	plan n, (1 0 0)	$\frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$
	$k + l = 4n$	plan d, (1 0 0)	$\frac{1}{4}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$
$h0l$	$h = 2n$	plan a, (0 1 0)	$\frac{1}{2}\mathbf{a}$
	$l = 2n$	plan c, (0 1 0)	$\frac{1}{2}\mathbf{c}$
	$h + l = 2n$	plan n, (0 1 0)	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$
	$h + l = 4n$	plan d, (0 1 0)	$\frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{c})$
$hk0$	$h = 2n$	plan a, (0 0 1)	$\frac{1}{2}\mathbf{a}$
	$k = 2n$	plan b, (0 0 1)	$\frac{1}{2}\mathbf{b}$
	$h + k = 2n$	plan n, (0 0 1)	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$
	$h + k = 4n$	plan d, (0 0 1)	$\frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$
hhl	$l = 2n$	plan c, (1 $\bar{1}$ 0)	$\frac{1}{2}\mathbf{c}$
	$2h + l = 2n$	plan n, (1 $\bar{1}$ 0)	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$
	$2h + l = 4n$	plan d, (1 $\bar{1}$ 0)	$\frac{1}{4}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$

Une absence zonale indique qu'une projection de la structure sur un plan possède une périodicité différente de celle de la structure tridimensionnelle. Elle est en général due à la présence d'un plan de réflexion avec glissement.

3.8.4 Absences sériales, axes hélicoïdaux

Supposons par exemple l'existence d'un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à \mathbf{c} et passant par l'origine. Un atome de type m en position x, y, z est accompagné d'un atome équivalent en position $-x, -y, 1/2 + z$. (Un axe qui ne passe pas par l'origine génère un atome équivalent à $p-x, q-y, 1/2 + z$ avec $(p, q) = (0, 1/2)$ ou $(1/2, 0)$ ou $(1/2, 1/2)$ selon la position de l'axe). La contribution de ces deux atomes au facteur de structure est:

$$[f_m]_l [e^{2\pi i(hx + ky + lz)} + e^{2\pi i(-hx - ky + lz)} e^{\pi i l}].$$

Pour $h = k = 0$, on obtient:

$$[f_m]_l e^{2\pi i l z} \{1 + e^{\pi i l}\}; \quad 1 + e^{\pi i l} = \begin{cases} 2 \text{ pour } l \text{ pair} \\ 0 \text{ pour } l \text{ impair} \end{cases}.$$

On en conclut que les intensités de toutes les réflexions $00l$ sont nulles si l est impair. A chaque type et chaque orientation d'axe hélicoïdal correspond une absence sériale caractéristique (tab. 3.42).

L'origine des absences sériales est la périodicité de la projection de la structure sur l'axe hélicoïdal. Par analogie avec l'équation (3.65), on trouve que

$$F(00l) = c \int_0^1 dz \langle \rho''(z) \rangle_l e^{2\pi i l z}, \quad (3.66)$$

$\langle \rho''(z) \rangle_l$ étant la projection de $\langle \rho(x, y, z) \rangle_l$ sur l'axe \mathbf{c} . Si la direction de \mathbf{c} coïncide avec un axe 2_1 ou 4_2 ou 6_3 , elle est invariante par une translation $\mathbf{c}' = \mathbf{c}/2$. Il en résulte que, dans ce cas, $l' = l/2$ est un nombre entier pour toutes les réflexions $00l$.

Une absence sériale indique que la période de la projection de la structure sur une droite est une fraction de la période de la structure tridimensionnelle ($1/2, 1/3, 1/4$ ou $1/6$). Elle est en général due à la présence d'un axe hélicoïdal.

Tableau 3.42 Absences systématiques s rieales.

Réflexions	Conditions d'observation	Elément de symétrie; orientation	Translations
$h00$	$h = 2n$	hélices $2_1, 4_2; [1\ 0\ 0]$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}$
	$h = 4n$	hélices $4_1, 4_3; [1\ 0\ 0]$	$\frac{1}{4}\mathbf{a}$
$0k0$	$k = 2n$	hélices $2_1, 4_2; [0\ 1\ 0]$	$\frac{1}{2}\mathbf{b}$
	$k = 4n$	hélices $4_1, 4_3; [0\ 1\ 0]$	$\frac{1}{4}\mathbf{b}$
$00l$	$l = 2n$	hélices $2_1, 4_2, 6_3; [0\ 0\ 1]$	$\frac{1}{2}\mathbf{c}$
	$l = 3n$	hélices $3_1, 3_2, 6_2, 6_4; [0\ 0\ 1]$	$\frac{1}{3}\mathbf{c}$
	$l = 4n$	hélices $4_1, 4_3; [0\ 0\ 1]$	$\frac{1}{4}\mathbf{c}$
	$l = 6n$	hélices $6_1, 6_5; [0\ 0\ 1]$	$\frac{1}{6}\mathbf{c}$
$hh0$	$h = 2n$	hélice $2_1; [1\ 1\ 0]$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$

3.8.5 Rotations et roto-inversions

La présence d'éléments de symétrie sans glissement, c'est-à-dire d'axes de rotation \mathbf{x} et de roto-inversion $\bar{\mathbf{x}}$, ne peut pas être détectée par les absences systématiques. Cela est particulièrement regrettable pour le centre de symétrie. On peut en principe repérer la classe de Laue et le système cristallin par l'intermédiaire de la distribution d'intensités dans l'espace réciproque. Dans certains cas, les éléments de symétrie avec glissements génèrent un centre de symétrie et le groupe d'espace correspondant est alors indiqué de manière unique par les absences systématiques. Dans d'autres cas, on ne peut pas déduire le groupe d'espace de manière unique avec les seules méthodes de diffraction (§ 3.8.7).

3.8.6 Dérivation formelle des absences systématiques

Soit le groupe d'espace composé des opérations de symétrie ($\mathbf{A}_s, \mathbf{t}_s$), où \mathbf{A}_s représente une rotation ou une roto-inversion, et \mathbf{t}_s un vecteur de translation (§ 2.2.1). Il suffit de considérer les coordonnées données dans les Tables internationales, donc les vecteurs \mathbf{t}_s avec les composantes $0 \leq t_{s1}, t_{s2}, t_{s3} < 1$. L'ensemble des matrices $\mathbf{A}_s (1 \leq s \leq S)$ représente le groupe ponctuel d'ordre S . Les atomes de type m occupent les positions équivalentes $\mathbf{r}_{ms} = \mathbf{A}_s \mathbf{r}_m + \mathbf{t}_s$, et le

facteur de structure de la réflexion $\mathbf{h} = (h_1 \ h_2 \ h_3)^T$ est

$$F(\mathbf{h}) = \sum_m^{\text{atomes inéquiv.}} [f_m]_t \left[\sum_s^{\text{symétries}} \exp(2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{r}_{ms}) \right] = \sum_m^{\text{atomes inéquiv.}} [f_m]_t C_m(\mathbf{h}),$$

$$C_m(\mathbf{h}) = \sum_{s=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}^T (\mathbf{A}_s \mathbf{r}_m + \mathbf{t}_s)].$$

Les vecteurs \mathbf{t} , \mathbf{h} et \mathbf{r} sont des *vecteurs colonnes*; les transposés \mathbf{t}^T , \mathbf{h}^T , \mathbf{r}^T sont des *vecteurs lignes*. On calcule le facteur de structure du plan équivalent $\mathbf{h}_j = \mathbf{A}_j^T \mathbf{h}$ (§ 1.2.4) comme suit:

$$\begin{aligned} C_m(\mathbf{h}_j) &= \sum_{s=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}_j^T \mathbf{r}_{ms}] = \sum_{s=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{A}_j \mathbf{r}_{ms}] \\ &= \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] \sum_{s=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}^T (\mathbf{A}_j \mathbf{r}_{ms} + \mathbf{t}_j)] \\ &= \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] \sum_{s=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}^T \{\mathbf{A}_j (\mathbf{A}_s \mathbf{r}_m + \mathbf{t}_s) + \mathbf{t}_j\}] \\ &= \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] \sum_{s'=1}^S \exp[2\pi i \mathbf{h}^T (\mathbf{A}_{s'} \mathbf{r}_m + \mathbf{t}_{s'})] = \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] C_m(\mathbf{h}). \\ F(\mathbf{A}_j^T \mathbf{h}) &= \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] F(\mathbf{h}). \end{aligned} \quad (3.67)$$

Les facteurs de structure de plans réticulaires équivalents peuvent donc se distinguer par leur phases.

Pour $\mathbf{h}_j = \mathbf{A}_j^T \mathbf{h} = \mathbf{h}$, on obtient *ou* $\exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j] = 1$, *ou* $F(\mathbf{h}) = 0$.

$$F(\mathbf{h}) \neq 0 : \mathbf{h}^T \mathbf{t}_j = N \text{ entier}; \quad (3.68)$$

$$\mathbf{h}^T \mathbf{t}_j \neq N \text{ entier} : F(\mathbf{h}) = 0.$$

Un simple programme basé sur (3.68) permet d'identifier aisément les absences systématiques.

3.8.7 Exemples

Les absences systématiques sont indiquées pour chaque groupe d'espace dans les Tables internationales [*International Tables for Crystallography*,

Volume A: Space Group Symmetry]. Nous discutons ici les exemples du paragraphe 2.7.4.

Pnma: Il n'y a pas d'absences systématiques intégrales. Le réseau est donc du type **P**. La condition $0kl : k + l = 2n$ indique la présence d'un plan de réflexion avec glissement **n** perpendiculaire à **a**; la condition $hk0 : h = 2n$ indique la présence d'un plan de réflexion avec glissement **a** perpendiculaire à **c**. Le plan **m** perpendiculaire à **b** ne donne lieu à aucune absence systématique. Les absences concernant $h00$, $0k0$ et $00l$, indiquant la présence d'axes hélicoïdaux, sont des cas particuliers des règles concernant $0kl$ et $hk0$. Le groupe **Pn2₁a** est caractérisé par les mêmes absences. On obtient le groupe d'espace **Pnma** en ajoutant un centre de symétrie au groupe **Pn2₁a**. Le groupe **Pn2₁a** figure dans les Tables internationales sous le nom **Pna2₁**. On obtient ce symbole par la transformation $\mathbf{c}' = \mathbf{b}$; $\mathbf{b}' = -\mathbf{c}$.

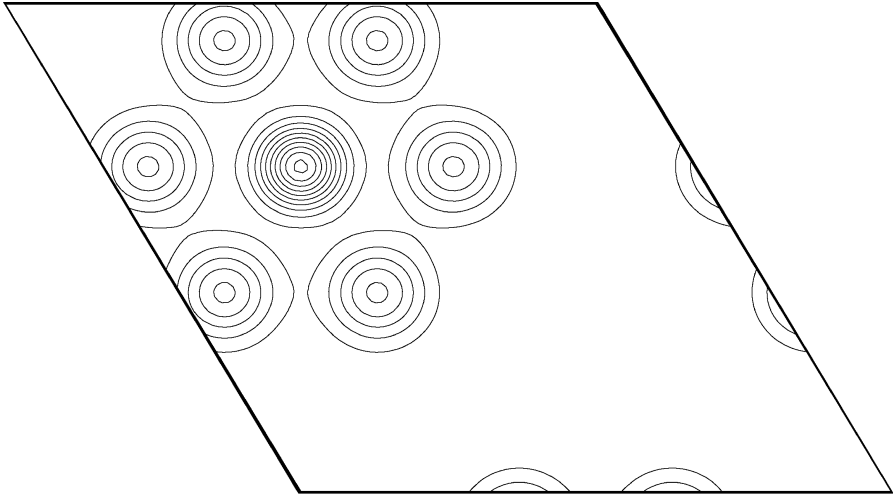
P4₂c: Ce groupe est caractérisé de manière univoque par les absences systématiques indiquant la présence des éléments de symétrie générateurs **2₁** et **c**. La symétrie étant tétragonale, la condition $hhl : l = 2n$ implique $h\bar{h}l : l = 2n$ (**C**); la condition $h00 : h = 2n$ implique $0k0 : k = 2n$ (**2₁**). L'absence $00l : l = 2n$ est un cas particulier de la condition hhl .

R3c: Le réseau **R** est indiqué par la condition intégrale $-h + k + l = 3n$. La condition zonale $h\bar{h}0l : l = 2n$ indique la présence d'un des trois plans **c** équivalents et parallèles à l'axe ternaire. On génère les conditions dues aux deux autres plans **c** par des rotations de $\pm 120^\circ$: $h0\bar{h}l : l = 2n$ et $0k\bar{k}l : l = 2n$. Les autres absences citées dans les Tables internationales sont des cas particuliers de ces conditions dues aux plans **c**. Le groupe **R3c** est caractérisé par les mêmes absences; en ajoutant un centre de symétrie à **R3c**, on obtient **R3c**. Les indices de Miller Bravais $hkil$ à quatre chiffres sont discutés dans la section 2.9. Les indices à trois chiffres caractérisant les absences zonales sont $h\bar{h}l$, $h0l$ et $0kl$.

Cc: Le groupe est caractérisé par les conditions intégrales $hkl : h + k = 2n$ (**C**) et $h0l : l = 2n$ (**c**). Les autres absences sont des cas particuliers. Le groupe **C2/c** obtenu en ajoutant un centre de symétrie à **Cc** est caractérisé par les mêmes absences.

CHAPITRE 4

RÉSOLUTION DE STRUCTURES CRISTALLINES



Le chapitre précédent nous a montré quel est l'effet de la diffraction sur les structures cristallines. Chaque intensité $I(hkl)$ diffractée par un cristal est proportionnelle au carré de l'amplitude ou module du facteur de structure $F(hkl)$ correspondant comme indiqué par la relation 3.52. Nous avons déjà mentionné auparavant (§ 3.1.1) que la résolution d'une structure cristalline ou plus précisément le calcul de sa densité électronique à l'aide de la transformée de Fourier exige non seulement de connaître les modules des facteurs de structure accessibles par les mesures mais aussi les phases des facteurs de structure qui eux ne sont pas facilement accessibles expérimentalement. De plus, les considérations concernant les absences systématiques traitées dans la section 3.8 montrent qu'il existe encore des ambiguïtés de sorte qu'il n'est souvent pas possible de déterminer le groupe d'espace d'une manière univoque. En effet, il n'existe que 122 classes de diffraction pour un total de 230 groupes d'espace. Parmi ces 122 classes, 50 donnent un groupe d'espace unique. Par conséquent, chaque classe de diffraction donne en moyenne une ambiguïté de deux groupes d'espace.

Le but de ce chapitre est donc de montrer quelles sont les méthodes qui ont été développées et qui sont couramment utilisées pour résoudre les structures cristallines malgré les ambiguïtés et le problème des phases indiqués plus haut.

4.1 Calibration et statistique des intensités

4.1.1 Diagramme de Wilson

La mesure des intensités diffractées est largement dépendante de l'équipement et des détecteurs utilisés et les résultats sont en général donnés selon une échelle arbitraire. Une méthode due à Wilson [4.1] permet cependant d'obtenir non seulement une approximation du facteur d'échelle mais encore une estimation du facteur de Debye-Waller moyen défini dans le paragraphe 3.3.4. Si l'intensité corrigée pour la polarisation (§ 3.2.2) et pour le facteur de Lorentz (§ 3.7.2) est donnée par \mathcal{I}_h , on peut écrire

$$\mathcal{I}_h = KI_h = K|F_h|^2 \quad (4.1)$$

où I_h est le carré du module du facteur de structure F_h associé au vecteur du réseau réciproque \mathbf{h} . Le facteur d'échelle K doit être estimé. Dans le paragraphe 3.3.4, nous avons montré que l'effet thermique isotrope sur le facteur de diffusion

atomique peut être exprimé par

$$[f_j]_t = f_j \exp \left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (4.2)$$

avec le coefficient de Debye-Waller B donné par $8\pi^2 U_{iso}$. Nous reprenons encore un résultat dérivé par Wilson (voir par exemple la démonstration dans l'ouvrage de Giacovazzo [4.2]) où il est montré que la moyenne de $|F_{\mathbf{h}}|^2$ pour une valeur fixe de $\|\mathbf{h}\|$ est

$$\langle |F|^2 \rangle = p \Sigma \quad (4.3)$$

où p est une pondération statistique appelée aussi coefficient de Wilson et

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2. \quad (4.4)$$

La somme concerne l'ensemble des N atomes contenus dans la maille. Fort de ce résultat, considérons tout d'abord une portion de l'espace réciproque où les variations de f_j sont négligeables. Il s'agit donc d'une enveloppe sphérique pour laquelle on suppose que la pondération statistique est homogène et égale à 1. Si l'indice ϵ caractérise le rayon de cette enveloppe, on suppose que Σ soit constant pour cette enveloppe. En utilisant la relation (4.3) on obtient

$$\langle I_{\mathbf{h}} \rangle_{\epsilon} = \Sigma_{\epsilon} \quad (4.5)$$

et en utilisant la relation (4.2) on obtient

$$\langle \mathcal{I}_{\mathbf{h}} \rangle_{\epsilon} = K \sum_{j=1}^N (f_j^2)_{\epsilon} \exp \left(-2B \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}_{\epsilon} \right). \quad (4.6)$$

Il est préférable de mettre cette expression sous forme logarithmique et l'on déduit

$$\ln \left(\frac{\langle \mathcal{I}_{\mathbf{h}} \rangle_{\epsilon}}{\Sigma_{\epsilon}} \right) = \ln K - 2B \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}_{\epsilon} \quad (4.7)$$

En reportant sur un diagramme les différentes valeurs de

$$\frac{\langle \mathcal{I}_h \rangle_\epsilon}{\Sigma_\epsilon}$$

pour des enveloppes successives de

$$\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_\epsilon$$

on devrait obtenir essentiellement une droite permettant de déduire les valeurs de K et de B . Le diagramme donné dans la figure 4.1 montre un exemple d'une courbe expérimentale pour un composé organique permettant de déduire le facteur d'échelle et le coefficient de Debye-Waller. On remarque que la courbe expérimentale montre des oscillations qui sont dues au type d'approximation adoptée par le modèle. En effet, celui-ci suppose que les atomes soient distribués uniformément dans la maille. On sait qu'un tel modèle n'est pas réaliste car les atomes sont sujets aux liaisons chimiques et ne peuvent se rapprocher au delà d'une distance minimale. Un traitement plus rigoureux dû à Debye montre que les fluctuations que l'on observe expérimentalement découlent des liaisons chimiques qui limitent les degrés de liberté de la position des atomes.

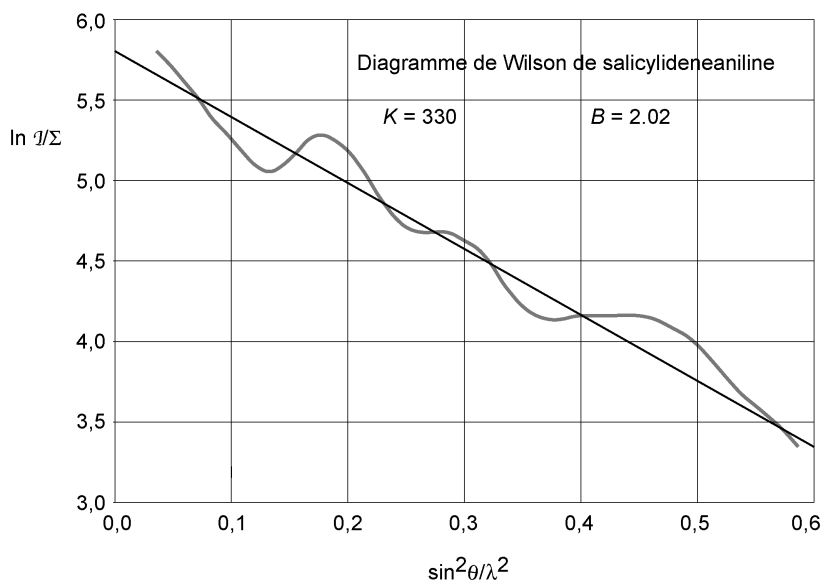


Fig. 4.1 Diagramme de Wilson d'une structure organique. La courbe expérimentale et son approximation linéaire.

4.1.2 Statistiques des facteurs de structure normalisés

On a vu plus haut que les absences systématiques laissent en général une certaine ambiguïté sur le choix du groupe d'espace de la structure. En général, cette ambiguïté est due à la loi de Friedel (§ 3.7.3) selon laquelle le phénomène de la diffraction ne distingue pas si la structure possède ou non un centre d'inversion. On peut se demander cependant si l'analyse des intensités ne serait pas en mesure de discriminer entre ces deux cas. Il s'avère que cette possibilité existe bel et bien et nous allons en démontrer les principaux aspects.

En premier lieu nous redéfinissons l'expression du facteur de structure en introduisant le *facteur de structure normalisé* défini comme suit:

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{F_{\mathbf{h}}}{\langle |F_{\mathbf{h}}|^2 \rangle^{1/2}}. \quad (4.8)$$

Si l'on admet que les atomes soient distribués d'une manière aléatoire dans la maille, cette expression se réduit à

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{F_{\mathbf{h}}}{(\rho_{\mathbf{h}} \Sigma)^{1/2}} \quad (4.9)$$

en utilisant l'expression (4.3). Ici Σ est calculé pour la valeur $\sin \theta / \lambda$ de la réflexion \mathbf{h} .

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{1}{(\rho_{\mathbf{h}} \Sigma)^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (4.10)$$

Une simplification supplémentaire est permise si l'on sait que tous les facteurs de diffusion atomiques varient d'une manière semblable avec $\sin \theta / \lambda$. Ainsi nous pouvons introduire l'approximation

$$f_j \simeq \hat{f} Z_j \quad (4.11)$$

où Z_j est le numéro atomique de l'atome j . A l'aide de cette approximation, la relation (4.10) devient

$$E_{\mathbf{h}} \simeq \frac{1}{(\rho_{\mathbf{h}} \sigma_2)^{1/2}} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4.12)$$

expression dans laquelle nous avons introduit la nouvelle variable

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n. \quad (4.13)$$

L'expression (4.12) donne un résultat très intéressant à savoir que le facteur de structure normalisé est pratiquement indépendant de $\sin \theta/\lambda$. Dans le cas où tous les atomes sont de même type, l'expression (4.12) se simplifie encore et devient

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{1}{(p_{\mathbf{h}}N)^{1/2}} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (4.14)$$

Nous avons jusqu'ici passé sous silence la signification de la pondération $p_{\mathbf{h}}$. Ces valeurs dépendent de la classe cristalline de la structure considérée. En général ces valeurs sont égales à 1 sauf pour quelques droites ou plans du réseau réciproque qui passent par l'origine et qui rendent compte de la dégénérescence due à la symétrie. Par exemple pour un axe binaire parallèle à \mathbf{c} , la pondération pour les réflexions $(00l)$ est de 2 puisque dans la projection de la structure sur l'axe \mathbf{c} , représentée par les $F(00l)$ selon (3.66), les atomes équivalents par rotation binaire se superposent. La projection comprend donc $N/2$ atomes avec une pondération double (en supposant qu'il n'existe pas d'atomes situés en position spéciale (§ 2.7.2)). Pour un axe hélicoïdal 2_1 , la pondération est également 2 si les absences systématiques (l impair) sont exclues de la moyenne dans (4.3). La pondération est aussi de 2 pour les réflexions $(h0l)$ si le groupe de symétrie ponctuel contient un plan de symétrie perpendiculaire à \mathbf{b} . Les valeurs de la pondération pour chaque classe cristalline et en fonction du groupe de réflexion sont données dans le tableau 2.1.3.3 du volume B des *Tables Internationales de cristallographie*.

On doit encore à Wilson le calcul de la distribution des facteurs de structure pour les structures qui possèdent ou non un centre d'inversion. Il s'avère que ces deux distributions sont différentes, permettant ainsi de résoudre l'ambiguïté sur le groupe d'espace mentionnée plus haut. Les deux distributions sont données par les expressions

$${}_1P(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (4.15)$$

et

$${}_2P(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2}\right) \quad (4.16)$$

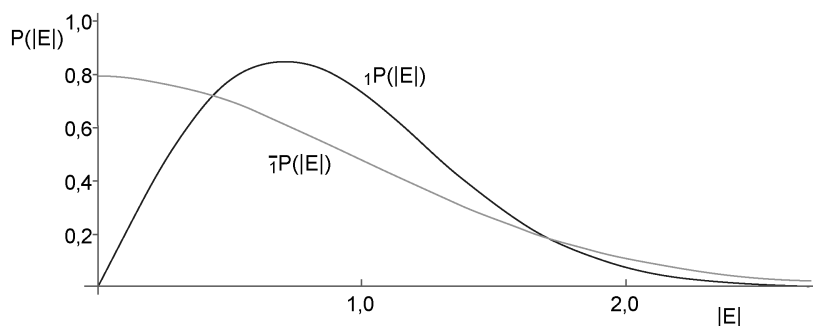


Fig. 4.2 Fonction de probabilité de $P(|E|)$ pour les structures centro- et non-centrosymétriques.

avec les courbes correspondantes illustrées dans la figure 4.2. On voit que les différences entre les deux courbes sont bien marquées et en particulier pour les petites valeurs de $|E|$. Dans la section précédente, nous avons montré comment calibrer la mesure des intensités pour obtenir des intensités sur une échelle absolue. A l'aide des relations (4.8) et (4.9), nous pouvons obtenir le module des facteurs de structure normalisés dans le but de comparer leurs distributions avec les valeurs théoriques.

Outre la distribution des modules des facteurs de structure en fonction de leur grandeur, il existe encore d'autres critères qui permettent de détecter la présence ou l'absence d'un centre d'inversion. Le tableau 4.3 donne une série de critères tous basés sur les modules des facteurs de structure normalisés permettant également de distinguer les deux distributions.

On voit donc qu'en combinant l'observation des absences systématiques dues à la symétrie du groupe d'espace et la distribution des modules des facteurs de structure normalisés, il est en principe possible d'identifier d'une manière univoque le groupe d'espace de la structure à déterminer. Il faut cependant souligner que le modèle utilisé pour les considérations statistiques ne prend pas en compte l'occupation des positions spéciales (§ 2.7.2) pour certains atomes ce qui peut conduire à des déviations importantes des prédictions. Aussi des erreurs systématiques et aléatoires dues à la qualité des mesures et en particulier à l'équipement et à sa chaîne de comptage ainsi qu'à la qualité du cristal peuvent éventuellement conduire à une dégradation des résultats et rendre difficile l'identification du groupe d'espace. Dans la section suivante, nous présenterons une première méthode qui permette d'exploiter les mesures expérimentales en vue d'obtenir la structure sans toutefois connaître les phases associées à chaque module.

Tableau 4.3 Critères statistiques dépendant de $|E|$ pour la discrimination entre les distributions centrique et acentrique.

Variable	distribution centrique	distribution acentrique
$\langle E \rangle$	0,798	0,886
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^3 \rangle$	1,596	1,329
$\langle E ^4 \rangle$	3,000	2,000
$\langle E ^5 \rangle$	6,383	3,323
$\langle E ^6 \rangle$	15,000	6,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle (E^2 - 1)^2 \rangle$	2,000	1,000
$\langle (E^2 - 1)^3 \rangle$	8,000	2,000
$\langle E^2 - 1 ^3 \rangle$	8,691	2,415

4.2 Fonction de Patterson

4.2.1 Séries de Fourier

Les équations (3.55) et (3.56) permettent de calculer les facteurs de structure et leurs modules en fonction des coordonnées atomiques.

$$\begin{aligned}
 F_{\mathbf{h}} &= \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_j) \\
 &= |F_{\mathbf{h}}| \exp(2\pi i \phi_{\mathbf{h}}) \\
 &= A_{\mathbf{h}} + i B_{\mathbf{h}}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

La résolution des structures quant à elle nécessite le calcul de la densité électronique sur la base des facteurs de structure, ce qui représente la transformée de Fourier inverse. A l'aide des relations (3.22) et (3.40) et en utilisant les substitutions

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{x}) &= \langle \rho(xyz) \rangle_t \\
 f_j &= [f_j]_t \\
 \mathbf{h} \mathbf{x}_j &= h x_j + k y_j + l z_j,
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

on obtient la densité électronique du contenu de la maille par la série de Fourier

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{x}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}| \exp(i\phi_{\mathbf{h}} - 2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x}) \\
&= \frac{1}{V} F_0 + \frac{1}{V} \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}| \exp(i\phi_{\mathbf{h}} - 2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x}) \\
&\quad + \frac{1}{V} \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} |F_{-\mathbf{h}}| \exp(i\phi_{-\mathbf{h}} + 2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x}).
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Dans cette expression, nous avons utilisé la propriété qu'à chaque vecteur \mathbf{h} du réseau réciproque correspond un vecteur $-\mathbf{h}$, et par là limité la sommation à $\frac{1}{2}\mathbf{h}$, c'est-à-dire à la moitié de la sphère du réseau réciproque. Si l'on admet que le facteur de diffusion atomique soit réel, ce qui est le cas en première approximation et en l'absence d'effet de dispersion, on peut déduire les relations suivantes à partir de l'expression du facteur de structure donné dans (4.17):

$$|F_{\mathbf{h}}| = |F_{-\mathbf{h}}| \tag{4.20}$$

$$\phi(\mathbf{h}) = -\phi(-\mathbf{h}). \tag{4.21}$$

L'expression de la densité électronique peut être encore simplifiée. On montre que c'est une grandeur réelle justifiant le formalisme utilisé pour sa définition donnée dans (4.19).

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{x}) &= \frac{1}{V} F_0 + \frac{1}{V} \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}| [\exp(i\phi_{\mathbf{h}} - 2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x}) + \exp(-i\phi_{\mathbf{h}} + 2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x})] \\
&= \frac{1}{V} \left(F_0 + 2 \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}| \cos(\phi_{\mathbf{h}} - 2\pi \mathbf{h}\mathbf{x}) \right) \\
&= \frac{1}{V} \left(F_0 + 2 \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} (A_{\mathbf{h}} \cos 2\pi \mathbf{h}\mathbf{x} + B_{\mathbf{h}} \sin 2\pi \mathbf{h}\mathbf{x}) \right)
\end{aligned} \tag{4.22}$$

où la sommation est effectuée sur la moitié du réseau réciproque.

Pour un cristal centrosymétrique (§ 3.7.3), $B_{\mathbf{h}} = 0$ si l'origine est placée sur un centre d'inversion. En pratique, la sommation est limitée uniquement aux vecteurs du réseau réciproque pour lesquels les intensités ont été mesurées. Cette limitation de la série de Fourier correspond à la limite de résolution d'un microscope optique

(§ 3.1.1). Le facteur de structure $F_0 = A_0$ est égal au nombre d'électrons contenus dans la maille, $B_0 = 0$.

4.2.2 Fonction d'autocorrélation

On doit à Patterson [4.3] l'originalité d'avoir proposé une méthode de résolution de structures en proposant un algorithme capable d'exploiter les intensités mesurées par diffraction. Cette méthode est basée sur le produit de convolution (§ 3.3.4), plus précisément sur le produit d'autoconvolution de la densité électronique

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}+\mathbf{u})dV \quad (4.23)$$

où V est le volume de la maille. On substitue à la densité électronique son expression donnée dans (4.19) en utilisant (4.17) et on obtient

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{h}'} F_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}'} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{u}) \int_V \exp[-2\pi i (\mathbf{h} + \mathbf{h}') \mathbf{x}] dV. \quad (4.24)$$

L'intégrale se calcule aisément et on montre que

$$\int_V \exp[-2\pi i (\mathbf{h} + \mathbf{h}') \mathbf{x}] dV = \begin{cases} V & \text{si } \mathbf{h} + \mathbf{h}' = 0 \\ 0 & \text{si } \mathbf{h} + \mathbf{h}' \neq 0 \end{cases} \quad (4.25)$$

Finalement, on obtient la *fonction de Patterson* où seules les intensités entrent dans cette expression ou plus précisément le carré des modules des facteurs de structure et qu'aucun terme de phase ϕ n'apparaît.

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} F_{-\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{u}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{u}) \\ &= \frac{1}{V} \left(F_0^2 + 2 \sum_{\frac{1}{2}\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|^2 \cos 2\pi \mathbf{h} \mathbf{u} \right) \end{aligned} \quad (4.26)$$

On peut se demander quelle est la signification de cette fonction. Dans ce but, nous allons calculer le coefficient $|F_{\mathbf{h}}|^2$ de la série de Fourier qui apparaît dans la fonction de Patterson:

$$\begin{aligned}
|F_{\mathbf{h}}|^2 &= \sum_m f_m \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_m) \sum_n f_n \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_n) \\
&= \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i \mathbf{h} [\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n]) \\
&= \sum_m f_m^2 + \sum_{n \neq m} f_m f_n \cos 2\pi \mathbf{h} (\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n).
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Par analogie à la relation (3.55), l'expression (4.27) montre qu'il s'agit d'un facteur semblable au facteur de structure avec une maille contenant des atomes se trouvant sur les positions définies par les vecteurs $\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n$ rapportés à l'origine et dont le pouvoir diffusant serait égal au produit des facteurs de diffusion des atomes situés à chaque extrémité des vecteurs. On voit d'une part qu'une telle structure est toujours centrosymétrique puisqu'à chaque vecteur $\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n$ correspond le vecteur $-(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n) = \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m$. Ainsi, la fonction de Patterson nous donne essentiellement une image de toutes les distances interatomiques avec une pondération donnée par le produit des pouvoirs de diffusion. Le maximum de la fonction de Patterson se trouve à l'origine avec un pouvoir diffusant égal à $\sum_m f_m^2$ où la somme parcourt tous les atomes de la maille.

L'équation (4.23) représente les distances interatomiques dans l'espace direct comme le fait (4.27) dans l'espace réciproque. Si \mathbf{u} ne représente pas un vecteur interatomique, au moins un des deux termes $\rho(\mathbf{x})$ ou $\rho(\mathbf{x}+\mathbf{u})$ et leur produit par conséquent, doit être petit, quelle que soit \mathbf{x} ; la valeur $P(\mathbf{u})$ est alors petite. Par contre, les deux termes sont simultanément importants si \mathbf{x} et $\mathbf{x}+\mathbf{u}$ sont des coordonnées atomiques; $P(\mathbf{u})$ possède alors un maximum et \mathbf{u} correspond à un vecteur interatomique. La fonction de Patterson représente donc bien une *fonction d'autocorrélation*.

La figure 4.4 montre deux mailles d'une structure unidimensionnelle comprenant chacune trois atomes bien résolus, ainsi que la fonction de Patterson correspondante. Dans cet exemple, il est facile de dériver les positions des maxima à partir de $P(u)$, et de résoudre ainsi le problème des phases. On peut montrer que c'est toujours le cas si tous les vecteurs interatomiques de $\rho(r)$ peuvent être observés comme maxima dans $P(u)$. On remarque que les maxima les plus prononcés de $P(u)$ représentent les vecteurs entre les atomes lourds. Les maxima de $P(u)$ sont plus larges que les atomes de $\rho(r)$ et sont en plus grand nombre. Ils empiètent l'un sur l'autre et souvent ne sont pas résolus. En effet, il est impossible de repérer l'ensemble des 90 vecteurs interatomiques d'une structure tridimensionnelle comprenant 10 atomes par maille; on ne peut interpréter $P(uvw)$ que dans des cas particuliers. L'étude de la fonction de Patterson est cependant un outil très utile pour la détermination structurale, surtout si l'on

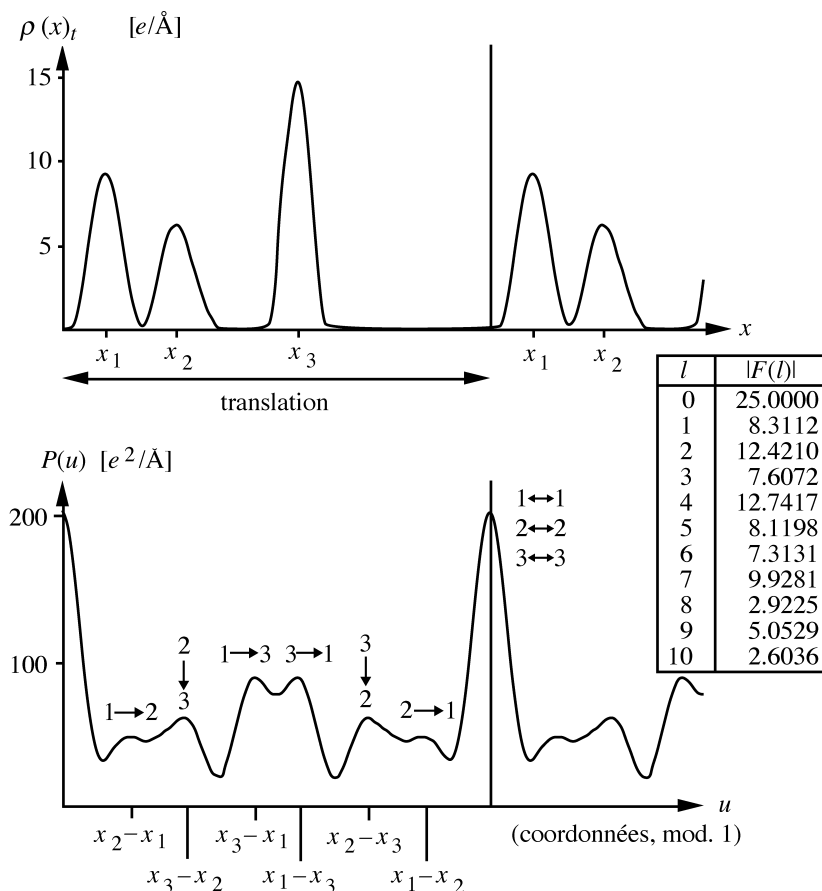


Fig. 4.4 Cristal unidimensionnel représenté par la fonction $\rho(x)_t$ et fonction de Patterson $P(u)$ correspondante. (Paramètres de la structure: translation de 10 Å; atomes O à $x_1 = 0,10$; C à $x_2 = 0,27$; Na à $x_3 = 0,55$; vecteurs O \leftrightarrow C à $u_{12} = \pm 0,17$; Na \leftrightarrow C à $u_{23} = \pm 0,28$; Na \leftrightarrow O à $u_{13} = \pm 0,45$).

fait intervenir la symétrie du groupe d'espace. Les exemples suivants servent d'illustration.

a) KH_2PO_4 [4.3]

La figure 4.5 montre la projection de la structure de KH_2PO_4 ainsi que la fonction de Patterson correspondante. La répartition des vecteurs (K,P)-(K,P) dans (a) est la même que celle des atomes (K,P) en (b). En effet, ces atomes seraient équivalents par translation si les atomes d'oxygène étaient absents. On identifie aisément les vecteurs (K,P)-O. Les maxima correspondant aux vecteurs O-O sont faibles et sans importance pour la résolution structurale. Dans cet exemple, on

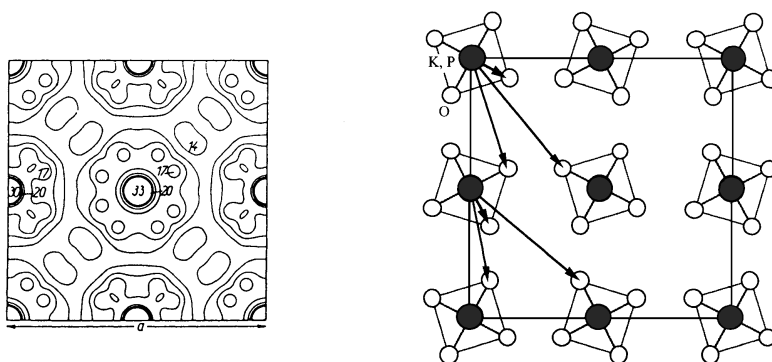


Fig. 4.5 Projections sur (001) de la fonction de Patterson (a) et de la structure (b) de KH_2PO_4 . Les atomes K et P sont confondus. Les atomes H ont été omis à cause de leur faible pouvoir de diffusion. Les mailles tétraogales bidimensionnelles sont centrées c .

discerne une propriété importante de la fonction de Patterson: la superposition de la structure vue à partir de l'atome (K,P) à 0,0 ou 1/2, 1/2, et de la structure vue à partir de l'atome (K,P) à 0, 1/2 ou 1/2, 0.

b) Phthalocyanine, $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}\text{Pt}$ [4.4]

La molécule de phthalocyanine (fig. 4.6) possède dans son centre un espace vide. On peut placer un atome métallique tel que Ni ou Pt à cet endroit. La structure de Pt-phthalocyanine est la première qui a été résolue par la méthode dite des *atomes lourds*. La maille est monoclinique et contient deux molécules centrosymétriques. Le groupe d'espace est $\text{P2}_1/\text{a}$. Pt occupe les positions 0, 0, 0 et 1/2, 1/2, 0 (position spéciale, symétrie du site $\bar{1}$). Les deux principaux maxima de la fonction de Patterson sont situés en $u, v, w = 0, 0, 0$ et 1/2, 1/2, 0. On calcule ensuite les facteurs de structure d'après (3.64) ou (4.17) en utilisant

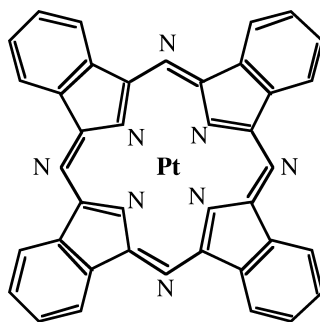


Fig. 4.6 Pt-phthalocyanine. Les sommets non identifiés symbolisent C ou C-H.

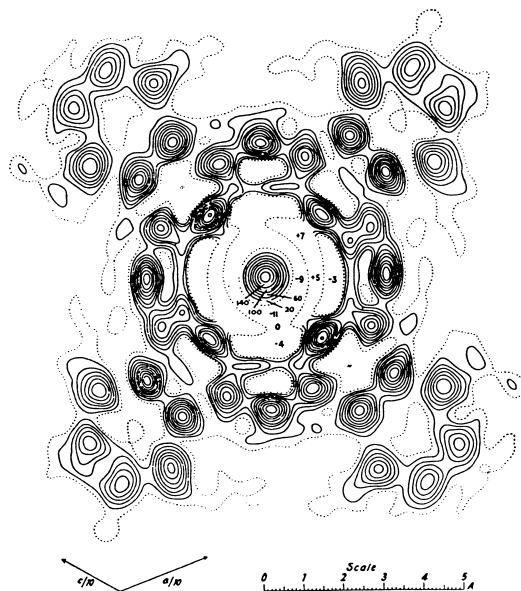


Fig. 4.7 Projection de la densité électronique de Pt-phthalocyanine. L'intervalle des contours est de 1 eÅ^{-2} , sauf pour l'atome de Pt.

uniquement les atomes de Pt. Puisque ces atomes lourds dominent la diffraction, on obtient ainsi une estimation des phases. Dans l'étape suivante, on utilise ces phases approximatives ainsi que les amplitudes de structure mesurées pour calculer une densité électronique à l'aide de (4.22). Dans le cas de la Pt-phthalocyanine, la molécule est approximativement parallèle à (010). La maille de la projection de la structure le long de l'axe unique **b** sur le plan (010) est $\mathbf{a}' = 1/2\mathbf{a}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ (§ 3.8.3). Elle contient un seul atome de Pt qui occupe le centre de symétrie à 0, 0.

Puisque f_{Pt} est très grand en comparaison des facteurs de forme des autres atomes, la relation (3.64) indique que les signes de presque tous les facteurs de structure $h0l$ sont positifs. La projection de la molécule (fig. 4.7) est révélée par la sommation d'une série de Fourier bidimensionnelle utilisant les facteurs de structure $F(h0l) = +|F_{\text{mesuré}}(h0l)|$.

En général, la seule connaissance des positions des atomes lourds ne suffit pas pour la détermination correcte de toutes les phases. La série de Fourier utilisant ces phases ne montrera alors que quelques-uns des atomes légers et particulièrement ceux qui se trouvent dans le voisinage de l'atome lourd. On répète la démarche par itération: l'ensemble des positions atomiques connues fournira une meilleure estimation des phases, et la série de Fourier suivante montrera des positions atomiques supplémentaires.

c) Biguanide, $[\text{H}_2\text{bg}][\text{SO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Cet exemple illustre l'utilisation de la symétrie du groupe d'espace. $[\text{H}_2\text{bg}]$ est une abréviation pour la molécule ionique de biguanide.

La maille est orthorhombique, $a = 7,208$, $b = 11,805$, $c = 20,507$ Å. Les absences systématiques sont $0kl : k = 2n, h0l : l = 2n, hk0 : h = 2n$; on en déduit le groupe d'espace **Pbca**. La masse volumique est $1,65 \text{ g cm}^{-3}$, la maille contient donc 8 unités $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$ (sect. 2.8). On cherche d'abord les positions des atomes S à l'aide de la symétrie spatiale, les vecteurs S-S étant les plus importants dans la fonction de Patterson.

Selon les *Tables Internationales de cristallographie* (§ 2.7.4), la position générale dans **Pbca** est de multiplicité 8; elle peut donc être occupée par les 8 atomes de S:

$$\begin{array}{llll} x, y, z; & 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; & \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z; & 1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; & 1/2 - x, 1/2 + y, z; & x, 1/2 - y, 1/2 + z; & 1/2 + x, y, 1/2 - z. \end{array}$$

On calcule les 56 vecteurs entre les 8 coordonnées de la position générale de **Pbca**, qui doivent correspondre aux maxima les plus importants de la fonction de Patterson. On remarque que le groupe d'espace de la fonction de Patterson est **Pmmm** dont la position générale de multiplicité 8 est

$$\begin{array}{llll} u, v, w; & u, \bar{v}, \bar{w}; & \bar{u}, v, \bar{w}; & \bar{u}, \bar{v}, w; \\ \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}; & \bar{u}, v, w; & u, \bar{v}, w; & u, v, \bar{w}. \end{array}$$

La liste des 56 vecteurs est

	[$\pm 2x,$	$\pm 2y,$	$\pm 2z$]	8 vecteurs
2 fois	[$1/2,$	$1/2 \pm 2y,$	$\pm 2z$]	8 vecteurs
2 fois	[$\pm 2x,$	$1/2,$	$1/2 \pm 2z$]	8 vecteurs
2 fois	[$1/2 \pm 2x,$	$\pm 2y,$	$1/2$]	8 vecteurs
4 fois	[$1/2 \pm 2x,$	$1/2,$	0]	8 vecteurs
4 fois	[0,	$1/2 \pm 2y,$	$1/2$]	8 vecteurs
4 fois	[$1/2,$	0,	$1/2 \pm 2z$]	8 vecteurs

On doit donc trouver dans une région asymétrique de la maille $0 \leq u, v, w \leq 1/2$ un maximum en position générale, trois maxima de hauteur double sur chacun des trois plans de réflexion **m** perpendiculaires à **a** ($u = 1/2$), **b** ($v = 1/2$) et **c** ($w = 1/2$), et trois maxima de hauteur quadruple sur les axes binaires $[u, 1/2, 0]$, $[0, v, 1/2]$ et $[1/2, 0, w]$. La fonction de Patterson de $[\text{H}_2\text{bg}][\text{SO}_4] \cdot$

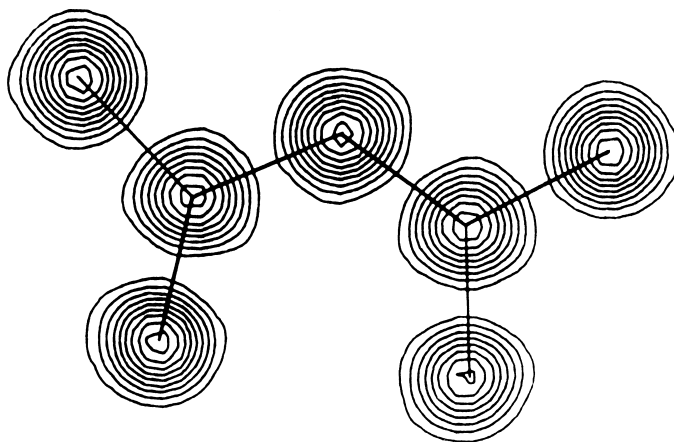


Fig. 4.8 Densité électronique de $[\text{H}_2\text{bg}]^{+2}$. L'intervalle des courbes de niveau est de $1,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas visibles.

H_2O possède tous ces maxima. On en déduit les coordonnées de S: $x = 0,064$; $y = 0,236$; $z = 0,134$. Plusieurs cycles de calculs de facteurs de structure, suivis par des sommations des séries de Fourier révèlent tous les autres sites atomiques. On optimise ensuite l'accord entre les $|F_{\text{mesuré}}|^2$ et $|F_{\text{calculé}}|^2$ en optimisant les positions ainsi trouvées et les facteurs de déplacement U_{ij} selon (3.33) par la méthode des moindres carrés. Pour $[\text{H}_2\text{bg}][\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, la différence moyenne entre les 1547 amplitudes de structure mesurées et calculées avec les coordonnées finales est

$$R = \frac{\sum \{ |F_{\text{mesuré}}| - |F_{\text{calculé}}| \}}{\sum |F_{\text{mesuré}}|} = 0,046.$$

La figure 4.8 montre la densité électronique dans le plan de la molécule. En comptant le nombre de courbes de niveau de chaque atome, on distingue facilement C de N. La densité électronique au centre de N est $14,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, au centre de C $12,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. La densité électronique de H est trop faible pour être visible dans cette figure, mais ces atomes peuvent en fait être repérés en choisissant des intervalles plus fins.

La méthode des atomes lourds permet de déterminer des structures avec des centaines d'atomes indépendants. Cependant elle ne peut être utilisée pour résoudre des structures composées d'atomes semblables comme c'est le cas pour beaucoup de molécules organiques, pour les macromolécules et pour de

Pour déterminer ce type de structure, on dispose de méthodes probabilistiques qui sont très performantes appelées *méthodes directes* et dont nous présenterons les principes dans la prochaine section.

4.3 Méthodes directes

Suite aux considérations sur la fonction d'autocorrélation ou de Patterson, on sait que les intensités contiennent des indications sur l'ensemble des vecteurs interatomiques. Les recherches dans le but d'exploiter encore mieux le potentiel lié aux intensités diffractées ont cependant fait de grands progrès à partir des années 1950, qui ont abouti à l'élaboration de méthodes permettant d'obtenir directement les phases manquantes sans passer par l'élaboration de modèles de structures préalables qui doivent être affinés par itérations successives.

Le premier problème auquel nous sommes confrontés se rapporte à l'origine de la maille. La description d'une structure cristalline est basée sur une origine qui peut être choisie d'une manière arbitraire. Le calcul des facteurs de structure et des phases par conséquence, dépend aussi de l'origine. Ainsi toute méthode qui permet de déterminer directement les phases des facteurs de structure doit prendre en considération le problème du choix de l'origine de la structure. C'est dans ce but que nous allons introduire le concept d'*invariant de structure* qui revêt une importance fondamentale pour la résolution de structures par les méthodes directes.

4.3.1 Les invariants de structure

Essayons tout d'abord de voir l'effet d'un déplacement de l'origine de la maille sur le facteur de structure

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_j) = |F_{\mathbf{h}}| \exp(i\phi_{\mathbf{h}}).$$

Si l'origine de la maille est déplacée du vecteur \mathbf{x}_0 , les nouvelles coordonnées atomiques \mathbf{x}'_j sont données par

$$\mathbf{x}'_j = \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_0$$

où \mathbf{x}_j exprime la position de l'atome j dans la maille originale. Le facteur de structure $F'_{\mathbf{h}}$ associé à la nouvelle origine est donné par

$$\begin{aligned}
F'_h &= \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}'_j) \\
&= \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \mathbf{h} (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_0)] \\
&= F_h \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_0) \\
&= |F_h| \exp(i\phi_h - 2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_0).
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Le module de facteur de structure demeure inchangé lors d'un déplacement de l'origine. Par contre, la phase du facteur de structure change et devient

$$\phi'_h = \phi_h - 2\pi \mathbf{h} \mathbf{x}_0. \tag{4.29}$$

Si $\mathbf{h} = 0$, on voit que le facteur de structure associé à ce vecteur du réseau réciproque demeure inchangé. Il s'ensuit que $F(\mathbf{0})$ ou $F(000)$ si l'on exprime le vecteur du réseau réciproque par ses trois composantes, est un invariant de structure et égal à $\sum_{j=1}^N f_j(0) = \sum_{j=1}^N Z_j$. Cette somme n'est autre que le nombre total d'électrons contenus dans la maille, ce qui est bien un invariant de structure.

D'autres invariants de structure peuvent être obtenus en formant des produits de n facteurs de structure

$$F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n} = |F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n}| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} \cdots + \phi_{h_n})]. \tag{4.30}$$

Par analogie à l'expression (4.28), le déplacement de l'origine sur la maille donne la nouvelle expression pour le produit

$$F'_{h_1} F'_{h_2} \cdots F'_{h_n} = F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n} \exp[-2\pi i (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \cdots + \mathbf{h}_n) \mathbf{x}_0] \tag{4.31}$$

qui est un invariant de structure si la relation

$$\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \cdots + \mathbf{h}_n = 0 \tag{4.32}$$

est satisfaite. Pour $n = 2$, $\mathbf{h}_2 = -\mathbf{h}_1$ et l'on obtient un invariant de structure que l'on connaît déjà, à savoir le produit $F_h F_{-h} = |F_h|^2$. Cet invariant représentant le carré du module du facteur de structure n'est autre que l'intensité du rayon diffracté correspondant au vecteur du réseau réciproque \mathbf{h} .

Les produits correspondant à $n \geq 3$ sont par contre beaucoup plus utiles pour les problèmes de résolution de structure. Pour $n = 3$, la condition (4.32) nous permet d'écrire l'invariant de structure sous la forme

$$F_{\mathbf{h}_1} F_{\mathbf{h}_2} F_{-(\mathbf{h}_1+\mathbf{h}_2)} = |F_{\mathbf{h}_1} F_{\mathbf{h}_2} F_{-(\mathbf{h}_1+\mathbf{h}_2)}| \exp[-i(\phi_{\mathbf{h}_1} + \phi_{\mathbf{h}_2} - \phi_{\mathbf{h}_1+\mathbf{h}_2})] \quad (4.33)$$

en utilisant la relation $\phi_{-\mathbf{h}} = -\phi_{\mathbf{h}}$. Cet invariant de structure est aussi appelé *triplet invariant*. Par analogie, on peut également former des quadruplets ou des quintuplets invariants qui tous peuvent être exploités pour la résolution structurale. Par extension, nous appellerons aussi dans ce contexte, invariant, la somme des phases exprimées dans (4.33).

4.3.2 Estimation algébrique des phases de triplets invariants

Afin d'éliminer l'effet de la décroissance des facteurs de structure $F_{\mathbf{h}}$ avec $\sin \theta/\lambda$, il est préférable de leur substituer les facteurs de structure normalisés $E_{\mathbf{h}}$, ce que nous allons faire par la suite.

Essayons tout d'abord d'estimer algébriquement la valeur du triplet invariant $\Phi = \phi_{\mathbf{h}_1} + \phi_{\mathbf{h}_2} - \phi_{\mathbf{h}_1+\mathbf{h}_2}$. Afin de nous libérer des indices, nous allons récrire cette expression en substituant \mathbf{h} à \mathbf{h}_1 et $-\mathbf{k}$ à \mathbf{h}_2 .

$$\Phi = \phi_{\mathbf{h}} - \phi_{\mathbf{k}} - \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}. \quad (4.34)$$

Le calcul de la phase Φ s'obtient en utilisant la relation (4.12)

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{h}} E_{-\mathbf{k}} E_{-(\mathbf{h}-\mathbf{k})} &= \sum_{j_1=1}^N \mu_{j_1} \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_{j_1}) \sum_{j_2=1}^N \mu_{j_2} \exp(-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{x}_{j_2}) \\ &\quad \times \sum_{j_3=1}^N \mu_{j_3} \exp[-2\pi i (\mathbf{h} - \mathbf{k}) \mathbf{x}_{j_3}] \end{aligned} \quad (4.35)$$

dans laquelle μ_j est donnée par

$$\mu_j \simeq \frac{Z_j}{(p\sigma_2)^{1/2}}. \quad (4.36)$$

L'estimation de cette somme se fait par une décomposition en plusieurs termes dépendant des valeurs des variables j_i . Nous ne donnerons que le résultat, et le

lecteur intéressé peut consulter par exemple l'ouvrage de Giacovazzo ([4.2]) pour sa dérivation:

$$E_{\mathbf{h}}E_{-\mathbf{k}}E_{-(\mathbf{h}-\mathbf{k})} \simeq S + Q \quad (4.37)$$

où S et Q sont donnés par les expressions

$$S = \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} (|E_{\mathbf{h}}|^2 + |E_{\mathbf{k}}|^2 + |E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|^2 - 2) \quad (4.38)$$

$$Q = \sum_{j_1 \neq j_2 \neq j_3=1}^N \mu_{j_1} \mu_{j_2} \mu_{j_3} \exp\{2\pi i[\mathbf{h}(\mathbf{x}_{j_1} - \mathbf{x}_{j_3}) + \mathbf{k}(\mathbf{x}_{j_3} - \mathbf{x}_{j_2})]\}. \quad (4.39)$$

On voit donc que le produit $E_{\mathbf{h}}E_{-\mathbf{k}}E_{-(\mathbf{h}-\mathbf{k})}$ est composé d'une partie réelle S et d'une partie complexe Q . Pour des grandes valeurs de $|E|$, S est positif. Le terme complexe peut être considéré comme un terme de bruit de fond qui ne peut être évalué plus précisément sans une connaissance plus précise des distances interatomiques. La figure 4.9 illustre les deux cas limites possibles pour $S \gg |Q|$ et $|Q| \gg S$. Dans le premier cas, on voit que la phase Φ peut fluctuer entre les valeurs de $\pm\Phi_{\max}$ avec une valeur moyenne proche de zéro.

$$\Phi = \phi_{\mathbf{h}} - \phi_{\mathbf{k}} - \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \simeq 0 \quad (4.40)$$

Dans le deuxième cas, le bruit de fond est trop grand par rapport à S et la phase ne peut pas être estimée.

L'estimation des phases de triplets invariants par la méthode algébrique est malheureusement limitée par l'impossibilité d'estimer la confiance qu'on peut attribuer à ces résultats. En d'autres termes, nous souhaitons obtenir la variance

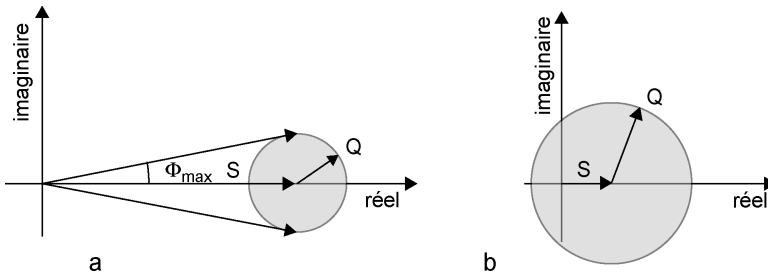


Fig. 4.9 Représentation de $E_{\mathbf{h}}E_{-\mathbf{k}}E_{-(\mathbf{h}-\mathbf{k})}$ par ses composantes S et Q (a) $S \gg |Q|$, (b) $|Q| \gg S$.

de Φ autour de la valeur 0. C'est la raison pour laquelle l'approche probabilistique est favorisée.

4.3.3 Estimation probabilistique des phases de triplets invariants

On doit à Cochran [4.5] la première dérivation de la fonction de probabilité conditionnelle pour la phase Φ étant donné que $|E_h E_k E_{h-k}|$ soit connu. La fonction est donnée par

$$P(\Phi) = [2\pi I_0(G_{h,k})]^{-1} \exp(G_{h,k} \cos \Phi) \quad (4.41)$$

où Φ est donné par la relation (4.34), I_0 est la fonction de Bessel modifiée et

$$G_{h,k} = 2\sigma_3\sigma_2^{3/2} |E_h E_k E_{h-k}|. \quad (4.42)$$

Cette fonction de probabilité est représentée dans la figure 4.10. Elle est centrée autour de $\Phi = 0$ comme nous l'avons montré par la méthode

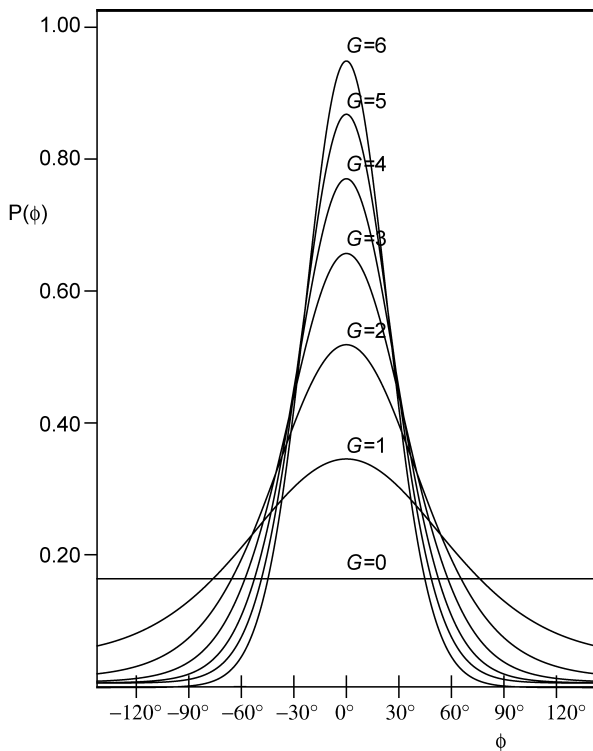


Fig. 4.10 Distribution de $P(\Phi)$ pour différentes valeurs de G .

algébrique. Cependant, on voit que la probabilité $P(0)$ est d'autant plus grande que G est grand. En d'autres termes, G représente un facteur de confiance.

On voit donc que les triplets invariants représentent une base pour la résolution des structures puisqu'ils permettent d'estimer de nouvelles phases $\phi_{\mathbf{h}}$ en admettant que les phases $\phi_{\mathbf{k}}$ et $\phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$ soient déjà connues, problème que l'on traitera dans la prochaine section. En général, pour une phase $\phi_{\mathbf{h}}$ donnée, on peut varier le vecteur \mathbf{k} et ainsi obtenir plusieurs combinaisons de paires \mathbf{k}_j et $\mathbf{h} - \mathbf{k}_j$ qui toutes pourraient contribuer à mieux déterminer la phase $\phi_{\mathbf{h}}$. On doit à Hauptmann et Karle [4.6] la dérivation de l'expression de la probabilité $P(\phi_{\mathbf{h}})$ que la phase de $E_{\mathbf{h}}$ soit $\phi_{\mathbf{h}}$. Cette probabilité est une généralisation de la relation de Cochran (4.41) et se base sur le produit

$$P(\phi_{\mathbf{h}}) = \prod_{j=1}^r P_j(\phi_{\mathbf{h}}). \quad (4.43)$$

Cette fonction de probabilité est donnée par

$$P(\phi_{\mathbf{h}}) = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \exp[\alpha \cos(\phi_{\mathbf{h}} - \beta_{\mathbf{h}})] \quad (4.44)$$

où α et β sont définis comme suit:

$$\alpha^2 = \left[\sum_{j=1}^r G_{\mathbf{h},\mathbf{k}_j} \sin(\phi_{\mathbf{k}_j} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j}) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^r G_{\mathbf{h},\mathbf{k}_j} \cos(\phi_{\mathbf{k}_j} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j}) \right]^2 \quad (4.45)$$

$$\tan \beta_{\mathbf{h}} = \frac{\sum_{j=1}^r G_{\mathbf{h},\mathbf{k}_j} \sin(\phi_{\mathbf{k}_j} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j})}{\sum_{j=1}^r G_{\mathbf{h},\mathbf{k}_j} \cos(\phi_{\mathbf{k}_j} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j})}. \quad (4.46)$$

Comme dans l'expression de Cochran (4.41), la nouvelle fonction de probabilité est maximale pour $\phi_{\mathbf{h}} - \beta_{\mathbf{h}} = 0$. Par conséquent, l'expression (4.46) nous donne une relation très utile pour l'estimation de la phase $\phi_{\mathbf{h}}$ à condition que l'on connaisse un certain nombre de paires $\phi_{\mathbf{k}_j}$ et $\phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j}$. Cette *formule de la tangente* est la relation la plus couramment utilisée pour la dérivation des phases par les méthodes directes. La variance associée à la fonction de probabilité a été

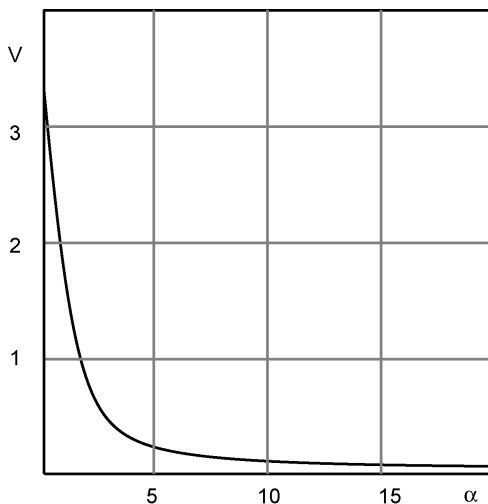


Fig. 4.11 Variance (en radians carré) de $P(\phi_h)$ en fonction de α .

dérivée par Karle et Karle [4.7] et donnée par

$$V_h = \frac{\pi^2}{3} + [I_0(\alpha)]^{-1} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} - 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)^2} \right\}. \quad (4.47)$$

Cette fonction est uniquement dépendante de la variable α définie dans l'expression (4.45) et représentée dans la figure 4.11. De plus, les deux sommations convergent rapidement pour les valeurs de α qui nous concernent ici, de sorte qu'il suffit d'inclure uniquement les premiers termes. On voit donc que l'estimation de la phase ϕ_h est d'autant meilleure que α est plus grand. Dans la pratique, la variance doit être inférieure à env. 0,5 c'est-à-dire que α doit être supérieur à trois pour obtenir une estimation suffisante des phases.

Jusqu'à ce point, notre description des méthodes directes s'est bornée à l'estimation de nouvelles phases sur la base d'un ensemble initial de paires de phases supposées connues. Dans le dernier paragraphe de cette section, nous allons montrer comment cet ensemble initial de phases peut être obtenu.

4.3.4 Les semi-invariants de structure et le choix de l'origine

Les considérations précédentes sur la résolution des structures ont éludé intentionnellement toute considération sur la symétrie du groupe d'espace. Pour les méthodes directes, nous sommes contraint d'entrer plus en détail sur la symétrie des structures puisque la notion d'invariant est également liée à cette

propriété. La liste des groupes d'espace décrits dans le volume A des *Tables Internationales* inclut plus d'un choix de l'origine pour certains cas. Par exemple, les groupes d'espace $P4/n$ et $P4_1/n$ sont décrits dans les *Tables Internationales* avec deux origines, l'une sur un axe $\bar{4}$ (première variante) et l'autre sur le centre d'inversion $\bar{1}$ (seconde variante). Pour chacun de ces exemples, l'expression du facteur de structure sera différente selon l'origine choisie. Le facteur de structure sera réel si l'origine est placée sur un centre d'inversion et complexe pour l'autre cas. De plus, il existe en général plusieurs origines du même type avec la même forme fonctionnelle du facteur de structure. Dans $P4/n$ par exemple, il y a deux classes de centres d'inversion distants de $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ tandis que dans le groupe $P\bar{1}$ il y a 8 classes de centre d'inversion (§ 2.7.1) Avant de déterminer une phase du groupe d'espace, il est impératif de choisir au préalable le type d'origine ou en d'autres termes la forme fonctionnelle du facteur de structure. Si \mathbf{x}_p est le vecteur entre deux origines du même type, par ex. $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ dans $P4/n$, la condition d'invariance d'une phase ϕ_h s'exprime par

$$\mathbf{h}\mathbf{x}_p = m \quad m = \dots, -1, 0, 1, \dots \quad (4.48)$$

On appelle ϕ_h un *semi-invariant de structure* si la relation (4.48) est satisfaite. Dans le groupe d'espace $P4/n$ par exemple, le vecteur $\mathbf{h} = (hkl)$ où $h + k = 2n$ est un semi-invariant. La connaissance des semi-invariants de chaque groupe d'espace nous indique clairement quelles sont les phases qui peuvent être choisies arbitrairement afin de fixer l'origine de la maille d'une manière univoque, ainsi que leur nombre. Tout en étant arbitraire, le choix de ces phases doit cependant satisfaire aux conditions imposées par la symétrie. Pour une structure centrosymétrique, les phases ne peuvent que prendre les valeurs de 0 ou π si l'origine est placée sur un centre d'inversion. Dans le cas le plus général, le nombre de phases à choisir arbitrairement est de trois. Ce nombre peut se réduire à deux voire un pour les groupes d'espace avec les symétries les plus élevées. Les tableaux 2.2.3.1-4 du volume B des *Tables Internationales* donne une liste de tous les semi-invariants de structure et le nombre de phases à choisir arbitrairement pour chaque famille de groupe d'espace qui possède les mêmes caractéristiques en matière de semi-invariance.

4.3.5 Aspects pratiques des méthodes directes

Les méthodes directes sont devenues un outil incontournable pour la résolution des structures organiques, inorganiques ou tout autre structure comprenant un nombre limité à quelques centaines d'atomes dans l'unité

asymétrique de la maille. Des logiciels libres très performants sont en mesure de résoudre la plupart de ces structures pratiquement sans intervention de l'utilisateur. En général, les étapes de résolution sont les suivantes:

1. Calibrage des mesures et génération des facteurs de structure normalisés $|E_h|$.
2. Choix des phases définissant l'origine avec des phases non semi-invariantes des modules $|E_h|$ les plus élevés possibles pour maximaliser la probabilité donnée dans (4.41). Le cas échéant, on peut encore fixer le signe d'une phase supplémentaire ϕ_h ou entre 0 et π ou entre 0 et $-\pi$ pour définir la chiralité de la structure.
3. Les phases qui ont été fixées sont utilisées dans les triplets invariants pour obtenir de nouvelles phases avec les plus grandes probabilités possibles.
4. Les nouvelles phases ainsi déterminées sont à leur tour insérées dans de nouveaux triplets invariants pour générer d'autres phases. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que toutes ou presque toutes les phases dont les modules sont supérieurs à une valeur limite soient déterminées.
5. On utilise la formule de la tangente (4.46) pour obtenir une meilleure estimation des phases de tout les E_h .
6. Calcul de la transformée de Fourier inverse pour obtenir une carte de densité électronique basée sur les facteurs de structure. Cette carte révèle dans la majeure partie des cas tous les atomes de la maille à l'exception éventuelle des atomes d'hydrogène.

Il peut s'avérer que dans certains cas, les phases fixant l'origine et la chiralité ne suffisent pas à générer les autres phases. Dans de tels cas, on peut attribuer symboliquement des valeurs à d'autres phases permettant ainsi de déterminer de nouvelles phases en fonction des valeurs symboliques. A la fin de la procédure, on attribue successivement à chacune des valeurs symboliques 4 phases situées chacune dans un des quatre quadrants du plan des phases et on cherche la solution qui donne la structure la plus plausible. Le nombre de cas à tester est donc multiplié par 4 pour chaque symbole supplémentaire.

Pour les structures centrosymétriques, les méthodes directes se simplifient considérablement puisque les phases ne prennent que les valeurs 0 ou π . En cas d'utilisation de phase symboliques, le nombre de cas à tester pour chaque valeur symbolique se réduit à deux.

On verra dans la prochaine section une autre méthode qui exploite des effets physiques et qui permet de résoudre des structures encore plus complexes telles que les macromolécules.

4.4 Autres méthodes de résolution de structures

4.4.1 Méthode basée sur la diffraction résonnante

Nous avons vu dans le paragraphe 3.3.3 qu'en première approximation le facteur de diffusion atomique peut être considéré comme indépendant de la longueur d'onde. Cependant, si le seuil d'absorption de l'atome diffractant est proche de l'énergie du rayon incident, un phénomène de résonance (voir dispersion au § 3.2.2 et § 3.7.3) entre en jeu et le facteur de diffusion atomique devient complexe. Nous allons montrer comment cet effet peut être exploité pour la résolution des structures les plus complexes. Exprimons tout d'abord le facteur de diffusion atomique f_λ pour un atome résonnant à la longueur d'onde λ :

$$f_\lambda = f^0 + f'_\lambda + i f''_\lambda = f^0 g \exp(i\delta). \quad (4.49)$$

Ici $f^0 + f'_\lambda$ et f''_λ sont les composantes réelles respectivement imaginaires du facteur de diffusion, lui-même égal à f^0 si l'énergie du rayon incident est suffisamment éloignée du niveau d'absorption atomique. Nous avons introduit les grandeurs g et δ pour faciliter la manipulation des grandeurs complexes.

$$g \cos \delta = \frac{f^0 + f'_\lambda}{f^0} \quad (4.50)$$

$$g \sin \delta = \frac{f''_\lambda}{f^0}. \quad (4.51)$$

Si l'effet de dispersion n'est pas négligeable, les facteurs de structure pour les vecteurs du réseau réciproque $\pm \mathbf{h}$ deviennent

$$F_{\mathbf{h}} = \sum f^0 g \exp(i\delta) \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}) \quad (4.52)$$

$$F_{-\mathbf{h}} = \sum f^0 g \exp(i\delta) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}). \quad (4.53)$$

On réalise que l'un de ces facteurs de structure n'est plus le conjugué complexe de l'autre car

$$F_{\mathbf{h}} \neq F_{-\mathbf{h}}^*. \quad (4.54)$$

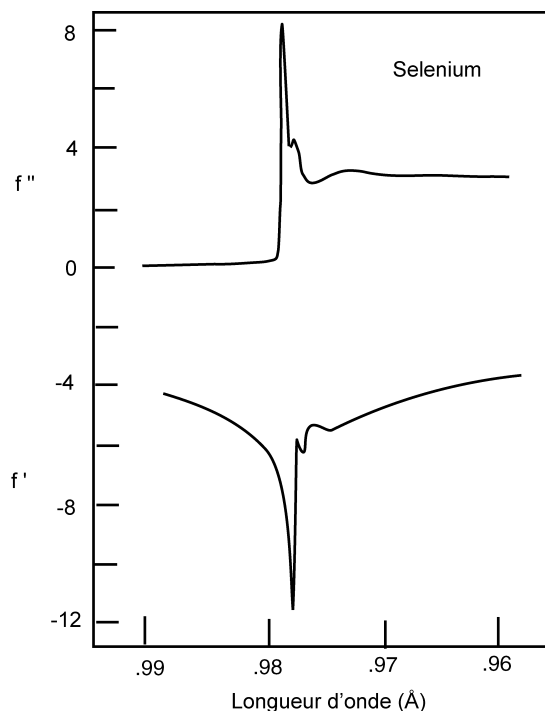


Fig. 4.12 Coefficients de dispersion f' et f'' du sélénium dans le voisinage du niveau d'absorption.

En d'autres termes, la relation de Friedel n'est plus valable en présence de diffraction résonante et ne représente donc qu'une approximation. Les valeurs de f' et f'' dépendent de la longueur d'onde et sont données dans le tableau 4.2.6.8 du volume C des *Tables Internationales* pour les longueurs d'onde caractéristiques les plus courantes. A titre d'exemple, les courbes de dispersion f' et f'' pour le sélénium sont données dans la figure 4.12.

Avec 34 électrons, on voit que le pouvoir diffusant du sélénium augmente d'une manière considérable en régime de diffraction résonnante. Dans le cas le plus favorable, le pouvoir de diffusion de l'atome change de l'ordre de 30%. En d'autres termes, le pouvoir de diffusion correspond approximativement à un nouvel atome avec le numéro atomique $34 - 10 = 24$. Dans la même figure, on voit également que l'effet de résonance maximal a lieu dans un laps d'énergie très étroit qui correspond à un millième d'Ångström soit une dizaine d'eV. Pour exploiter pleinement cet effet, il faut de préférence bénéficier de sources avec longueurs d'onde ajustables comme c'est le cas pour la radiation synchrotrique.

Les méthodes de résolution de structures basées sur la diffraction résonnante exploitent la propriété de l'énergie de résonance, qui est spécifique à chaque type

d'atome. Par un choix adéquat de la longueur d'onde, on sélectionne le type d'atome avec le plus grand effet de résonance. Ainsi, le facteur de structure peut être décomposé en deux parties, l'une qui concerne les atomes résonnants (R) et l'autre qui concerne les atomes non-résonnants (NR). En suivant la procédure décrite par exemple dans [4.8], on obtient en considérant la relation (4.49)

$$F_h = F_R + F_{NR}$$

$$= \sum_{j=1}^{m_R} f_j^0 g_j \exp(i\delta_j) \exp(2\pi i h x_j) + \sum_{j=m_R+1}^M f_j^0 \exp(2\pi i h x_j). \quad (4.55)$$

Dans cette relation, la première sommation se limite aux m_R atomes résonnants qui se trouvent dans la maille. On définit par F_R^0 le facteur de structure des atomes résonnants pour une longueur d'onde loin du seuil de résonance

$$F_R^0 = \sum_{j=1}^{m_R} f_j^0 \exp(2\pi i h x_j) = |F_R^0| \exp(i\phi_R^0). \quad (4.56)$$

En admettant que tous les atomes résonnants soient du même type, ce qui est plausible puisque la longueur d'onde est sélectionnée dans ce but, on a

$$F = |F_R^0| g \exp(i\delta + i\phi_R^0) + |F_{NR}| \exp(i\phi_{NR}) \quad (4.57)$$

et en définissant la nouvelle variable Δ

$$\Delta = \phi_R^0 - \phi_{NR} \quad (4.58)$$

on obtient l'expression de l'intensité

$$|F|^2 = |F_{NR}|^2 + g^2 |F_R^0|^2$$

$$+ 2g \cos \delta |F_R^0| |F_{NR}| \cos \Delta - 2g \sin \delta |F_R^0| |F_{NR}| \sin \Delta. \quad (4.59)$$

On remarque que cette équation contient quatre variables définies comme suit:

$$x_1 = |F_{NR}|^2$$

$$x_2 = |F_R^0|^2$$

$$x_3 = |F_R^0| |F_{NR}| \cos \Delta$$

$$x_4 = |F_R^0| |F_{NR}| \sin \Delta \quad (4.60)$$

mais avec la condition supplémentaire

$$x_1 x_2 = x_3^2 + x_4^2. \quad (4.61)$$

Si les modules des facteurs de structure correspondant aux vecteurs $\pm \mathbf{h}$ sont exprimés par $|F_+|$ et $|F_-|$, il s'agit donc de paires de Friedel, la différence et la somme des intensités correspondantes sont données par

$$\begin{aligned} |F_+|^2 - |F_-|^2 &= -4gx_4 \sin \delta \\ |F_+|^2 + |F_-|^2 &= 2(x_1 + g^2 x_2 + 2gx_3 \cos \delta). \end{aligned} \quad (4.62)$$

On constate que la différence entre les intensités des paires de Friedel détermine entièrement la variable x_4 tandis que les autres variables sont déterminées par la somme des intensités des paires de Friedel. En principe, on peut déterminer toutes les variables x_1 à x_4 avec deux jeux de mesure à différentes longueurs d'onde et comprenant également les paires de Friedel $|F_{\mathbf{h}}|$ et $|F_{-\mathbf{h}}|$. Si les paires de Friedel n'ont pas été toutes mesurées, un jeu de mesure supplémentaire à une troisième longueur d'onde est nécessaire. En pratique, on préfère que le problème soit sus-déterminé afin d'optimiser chacune des variables en tenant compte des erreurs de mesure.

Il faut noter ici que cette méthode ne donne pas une valeur absolue pour la phase mais seulement une phase relative Δ qui est la différence entre deux phases $\phi_R^0 - \phi_{NR}$. Afin de résoudre la structure, il est encore nécessaire d'obtenir la phase ϕ_R^0 du facteur de structure F_R^0 . La détermination de cette phase est relativement aisée puisque la méthode de diffraction résonnante nous donne directement la valeur de $|F_R^0|$. Cette grandeur n'est autre que le module du facteur de structure qui ne contient que les atomes résonnants dont le nombre est en général petit. Nous avons vu dans les sections précédentes qu'une telle structure peut être résolue aisément soit par la méthode de Patterson, soit par les méthodes directes. La résolution de la structure entière devient triviale puisque toutes les phases ϕ de F peuvent être calculées.

Cette méthode de résolution de structures connue sous le nom de *diffraction résonnante (ou anormale) multiple* (en anglais MAD, pour *multiple anomalous dispersion*) est très courante pour les macromolécules si bien que des lignes de lumières entières sont dédiées à ce type de mesure dans les laboratoires de radiation synchrotrique.

4.4.2 Méthode basée sur l'inversion de charge

Contrairement aux précédentes, la dernière méthode que nous allons présenter dans cet ouvrage est totalement nouvelle, et nous n'avons pas encore le recul

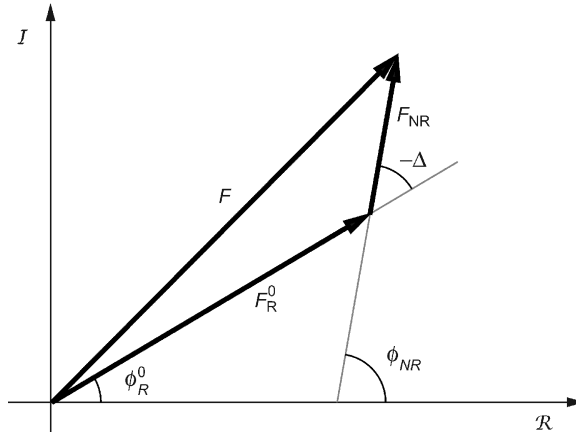


Fig. 4.13 Décomposition du facteur de structure F en fonction des atomes résonants et non-résonants.

nécessaire pour juger de son importance. Cependant, au vu de son potentiel et par là, du futur rôle important qu'elle pourrait être amenée à jouer, nous la présentons brièvement.

Cette méthode proposée récemment par Oszlányi et Sütő [4.9, 4.10] est une méthode *ab initio* qui n'a pour seul requis préalable que des mesures de bonne qualité à une seule longueur d'onde et avec une résolution atomique. La diffraction résonnante n'est pas exploitée et les facteurs de diffusion atomiques sont considérés comme réels. C'est une méthode itérative qui alterne entre l'espace direct et réciproque et qui fait appel à la transformée de Fourier discrète. L'algorithme itératif utilisé par cette méthode est particulièrement simple.

Nous donnons ici tout d'abord le principe général de la méthode, et dans une deuxième partie nous donnerons quelques précisions. La méthode consiste tout d'abord à donner des phases arbitraires variant de 0 à 2π à l'ensemble des modules $|F_h^o|$ des facteurs de structure sans se préoccuper de la définition de l'origine et de la symétrie. On obtient par transformée de Fourier inverse une densité $\rho(\mathbf{x})$. Il est clair que cette densité donne des valeurs positives et négatives. On construit un nouveau modèle de densité $g(\mathbf{x})$ dans lequel chaque valeur inférieure à un seuil prédéfini sur lequel nous reviendrons plus loin est inversée (*inversion de charge*) tandis que les valeurs supérieures ou égales à ce seuil restent inchangées. On calcule ensuite la transformée de Fourier de $g(\mathbf{x})$ et l'on obtient

$$G_h = \int_V g(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV. \quad (4.63)$$

On obtient les nouvelles valeurs de $F_{\mathbf{h}}$ à partir de l'expression

$$F_{\mathbf{h}} = |F_{\mathbf{h}}^o| \frac{G_{\mathbf{h}}}{|G_{\mathbf{h}}|}. \quad (4.64)$$

En d'autres termes, on attribue aux modules des facteurs de structure observés les phases $\phi_{\mathbf{h}}$ que l'on obtient par le calcul de la grandeur G . Le facteur d'échelle quant à lui est fixé par la relation $F_0 = G_0$. La procédure que l'on vient de décrire est recyclée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir finalement une densité électronique $\rho(\mathbf{x})$ qui résout la structure.

Schématiquement, la procédure peut être formulée comme suit, où FFT et FFT^{-1} représentent la transformée de Fourier rapide, respectivement la transformée inverse:

$$\begin{array}{ccc} \rho & \xrightarrow{\text{Inversion}} & g \\ \uparrow FFT^{-1} & & \downarrow FFT \\ F & \longleftarrow & G \end{array} \quad (4.65)$$

On peut s'étonner de voir qu'une méthode basée sur un algorithme aussi simple soit capable de résoudre les structures sans *a priori*. Pourtant, les premières tentatives montrent que pour des mailles contenant quelques centaines d'atomes, le nombre d'itérations nécessaires à la résolution demeure très raisonnable et peut varier de quelques dizaines à quelques milliers.

Le calcul de la densité électronique $\rho(\mathbf{x})$ mérite quelques considérations particulières. Seules les valeurs $\rho(\mathbf{x})$ pour les points \mathbf{x} fixés sur une grille pourront être calculées. Comme le nombre d'observations est limité par $\|\mathbf{h}\|_{\max} = 1/d_{\min}$, la dimension de la grille nécessaire au calcul de la fonction $G_{\mathbf{h}}$ est de l'ordre de $d_{\min}/2$. En d'autres termes, on peut se limiter à une grille dont les côtés sont de 0,4 Å. Ainsi, avec l'efficacité des algorithmes de transformée de Fourier ainsi que la rapidité des processeurs utilisés pour ce calcul, la résolution par inversion de charge est très attractive voire même rapide.

Pour ce qui concerne la symétrie du groupe d'espace de la structure qui est résolue, la méthode de l'inversion de charge considère que toutes les structures sont tricliniques, avec le groupe d'espace $P1$. Ceci simplifie énormément la procédure de résolution et laisse à une étape ultérieure la tâche d'identifier le groupe d'espace de la structure une fois que la position de tous les atomes de la maille est connue.

L'évolution de l'algorithme d'inversion de charge est très typique et présente en général 4 étapes caractéristiques bien distinctes comme le montre la figure 4.14 en fonction du nombre d'itérations. On peut caractériser ces étapes à l'aide du

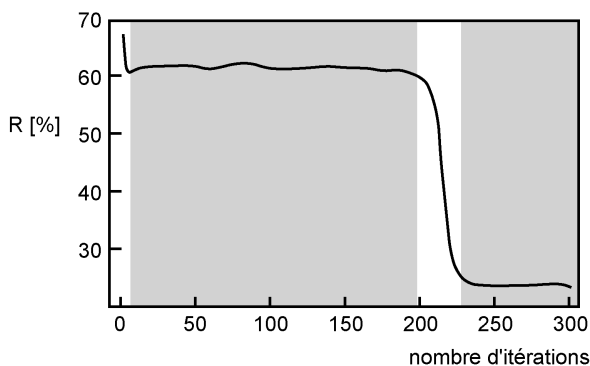


Fig. 4.14 Evolution typique de l'algorithme d'inversion de charge en fonction du nombre de cycle. Les différentes étapes caractéristiques sont indiquées par des teintes de gris.

facteur de confiance R que l'on définit comme suit pour la $n^{ième}$ itération:

$$R^{(n)} = \frac{\sum_{0 < h \leq \| \mathbf{h} \|_{\max}} \| G_{\mathbf{h}}^{(n)} \| - |F_{\mathbf{h}}^o|}{\sum_{0 < h \leq \| \mathbf{h} \|_{\max}} |F_{\mathbf{h}}^o|}. \quad (4.66)$$

La première étape est très éphémère, et suivie d'une longue étape de stagnation. La troisième étape est une période de transition typique de la convergence avec une largeur qui est indépendante du nombre d'itérations qui précèdent. La dernière étape est une étape d'équilibrage et de stabilisation.

Pour compléter la description de l'algorithme d'inversion de charge, il faut encore mentionner un point important qui concerne la fonction de densité $\rho(\mathbf{x})$. Pour une structure typique, cette fonction est pratiquement nulle partout, sauf sur les positions des atomes. Le calcul de cette densité par la transformée de Fourier est sujet à la limite supérieure du nombre de réflexions, donnée par $\| \mathbf{h} \| \leq \| \mathbf{h} \|_{\max}$. En d'autres termes, on peut considérer que toutes les valeurs $\rho(\mathbf{x})$ situées dans l'intervalle $[\delta, -\delta]$ sont dues à des effets de termination de série. C'est pour ces raisons que l'on inverse toutes les valeurs $\rho(\mathbf{x}) < \delta$. Le choix de δ est indépendant de la structure à résoudre et représente le seul paramètre libre de la méthode de résolution. Il est dans tous les cas inférieur à $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. En général, le seuil de δ est fixé de sorte que 80% des valeurs $\rho(\mathbf{x})$ soient inversées. Un traitement particulier des intensités faibles augmente encore l'efficacité de l'algorithme en remplaçant les valeurs $F_{\mathbf{h}}$ par $G_{\mathbf{h}} \exp(i\Delta\phi)$ où $\Delta\phi$ est légèrement supérieur à 90° comme le montrent les travaux les plus récents sur cette méthode.

On voit donc que la fonction $\rho(\mathbf{x})$ est en général petite et qu'elle adopte de grandes valeurs seulement sur un nombre restreint de points de la grille. Ce phénomène est à l'origine du succès de l'algorithme de résolution de structures par inversion de charge. Outre son extrême simplicité, l'aspect le plus remarquable de cette méthode concerne sa capacité de résoudre non seulement les structures cristallines périodiques mais aussi les structures aperiodiques et en particulier les structures incommensurables comme l'a montré Palatinus [4.11]. Les structures aperiodiques dont nous avons déjà mentionné l'existence au paragraphe 1.5.1 se distinguent par leur diagramme de diffraction qui nécessite plus de trois nombres entiers pour caractériser chaque réflexion. La résolution de telles structures nécessite une description de la densité électronique dans un espace à plus de trois dimensions. Il s'avère que la méthode d'inversion de charge est aussi en mesure de résoudre de telles structures puisqu'elle ne requiert aucun *a priori* initial, ce qui confère à cette nouvelle méthode un potentiel de développement très prometteur pour la résolution du problème des phases en cristallographie.

4.5 Affinement des structures

Dans la section précédente, nous avons décrit plusieurs méthodes qui permettent de résoudre différents types de structures. Le résultat est en général une liste de la majeure partie des atomes contenus dans la maille avec une précision relative de l'ordre du dixième d'Ångström. S'il s'agit d'une structure organique ou organométallique déterminée par rayons X, il est probable que seule une partie des atomes d'hydrogène soient présents, voire même qu'ils soient tous absents.

4.5.1 Méthode d'optimisation par moindres carrés

Le but de l'affinement d'une structure est d'une part de compléter les atomes manquants dans la maille et d'autre part d'ajuster les paramètres de chaque atome de sorte que le modèle de la structure reproduise au mieux les observations expérimentales. Les paramètres atomiques sont essentiellement les trois coordonnées relatives à l'origine de la maille ainsi que les six paramètres représentant les déplacements anisotropes moyens, comme mentionné dans le paragraphe 3.3.4. Comme toutes les mesures d'intensité sont données à une échelle relative, le facteur d'échelle est aussi un paramètre qui doit être ajusté lors de l'affinement.

Dans beaucoup de cas, la mesure expérimentale permet d'obtenir les intensités diffractées jusqu'à une valeur $\|\mathbf{h}_{\max}\|^{-1} \gtrsim 0,8 \text{ \AA}$. Pour une telle

résolution, le nombre d'intensités mesurées est d'un ordre de grandeur supérieur aux nombres de paramètres à déterminer. Comme le problème est largement surdéterminé et que les mesures comportent des erreurs, on utilise des méthodes d'optimisation pour obtenir les paramètres qui déterminent le meilleur modèle possible. Pour l'affinement des structures, la méthode d'optimisation de loin la plus fréquente est celle des moindres carrés. Si \mathbf{p} représente les paramètres du modèle à ajuster tels que coordonnées atomiques, paramètres de déplacements, facteur d'échelle ou tout autre paramètre du modèle, on cherche les meilleures valeurs qui minimisent la grandeur S

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [F_{o_i} - F_{c_i}(\mathbf{p})]^2. \quad (4.67)$$

Dans cette équation, F_o et F_c représentent les *modules* des facteurs de structure observés, respectivement calculés. La pondération w est l'inverse de la variance statistique de l'observation que l'on obtient par la mesure. La somme s'effectue sur l'ensemble de toutes les n mesures expérimentales. Les paramètres qui minimisent cette fonction doivent satisfaire les relations suivantes pour tous les paramètres p_j

$$\frac{\partial S}{\partial p_j} = -2 \sum_{i=1}^n w_i [F_{o_i} - F_{c_i}(\mathbf{p})] \frac{\partial F_{c_i}(\mathbf{p})}{\partial p_j} = 0. \quad (4.68)$$

La relation entre les facteurs de structure et les paramètres à estimer est loin d'être linéaire. Dans ce cas, si les paramètres structuraux ne sont pas trop éloignés de leurs vraies valeurs, le facteur de structure peut être développé comme une série de Taylor où seuls les termes linéaires sont pris en considération. Si ${}^0F_{c_i}$ représente le facteur de structure avec les données initiales du modèle et $\left(\frac{\partial F_{c_i}}{\partial p_j}\right)_0$ sa dérivée par rapport à p_j , le nouveau facteur de structure s'obtient par l'expression

$$F_{c_i} = {}^0F_{c_i} + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial F_{c_i}}{\partial p_j}\right)_0 dp_j \quad (4.69)$$

où la somme est effectuée sur les m paramètres à optimiser.

A ce point il est plus aisé d'utiliser la forme matricielle en redéfinissant les variables suivantes:

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= \left(\frac{\partial F_{c_i}}{\partial p_j} \right)_0 \\
x_j &= dp_j \\
W_{ii} &= w_i \\
\Delta_i &= F_{c_i} - {}^0F_{c_i}.
\end{aligned} \tag{4.70}$$

Dans cette notation, la fonction à minimiser devient

$$S = (\mathbf{\Delta} - \mathbf{Ax})^T \mathbf{W} (\mathbf{\Delta} - \mathbf{Ax}) \tag{4.71}$$

où $(\mathbf{\Delta} - \mathbf{Ax})$ est un vecteur colonne et sa transposée $(\mathbf{\Delta} - \mathbf{Ax})^T$ un vecteur ligne. La dérivation de cette expression permet d'obtenir les meilleures estimations des paramètres x_j à savoir $\hat{\mathbf{x}}$:

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{\Delta}. \tag{4.72}$$

Puisque la relation est non-linéaire, il faudra en général plusieurs cycles d'optimisation pour minimiser la fonction S . La théorie statistique des données nous livre encore un résultat très utile pour l'estimation des paramètres, à savoir leurs déviations standards ainsi que leurs corrélations. Si \hat{M}_{ij} représente la matrice de variance-covariance définie comme suit:

$$\hat{M}_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_1 \sigma_2 \rho_{12} & \cdots & \sigma_1 \sigma_n \rho_{1n} \\ \sigma_1 \sigma_2 \rho_{12} & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_2 \sigma_n \rho_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \sigma_1 \sigma_n \rho_{1n} & \sigma_2 \sigma_n \rho_{2n} & \cdots & \sigma_n^2 \end{pmatrix} \tag{4.73}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_i^2 &= \text{var}(x_i) \\
\sigma_i \sigma_j \rho_{ij} &= \text{cov}(x_i, x_j),
\end{aligned} \tag{4.74}$$

on montre que cette matrice peut être estimée en utilisant la relation

$$\hat{\mathbf{M}} = \frac{S}{n - p} (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} \tag{4.75}$$

où n et p représentent le nombre d'observations, respectivement le nombre de paramètres à optimiser. Le lecteur intéressé peut consulter par exemple le chapitre 8 du volume C des *Tables Internationales* pour obtenir des indications plus complètes sur l'affinement des structures et l'estimation des erreurs.

4.5.2 Facteurs de confiance et densité résiduelle

Toute structure déterminée expérimentalement doit être dûment validée par l'intermédiaire de critères de qualité afin de juger de la valeur de l'affinement. Il existe de nombreux critères basés sur des considérations algébriques telles que facteur de confiance, qualité de l'ajustement, sur des considérations cristallographiques, voire même sur des considérations physiques. Le critère le plus fréquemment utilisé est le *facteur de confiance* R défini par la relation

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |K|F_{\mathbf{h}}^c| - |F_{\mathbf{h}}^o||}{\sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}^o|} \quad (4.76)$$

où la somme parcourt l'ensemble de tous les points du réseau réciproque mesurés expérimentalement. Les indices o et c se rapportent aux données observées, respectivement calculées. Le coefficient K est le facteur d'échelle qui découle de l'affinement de la structure. On utilise aussi le facteur de confiance pondéré qui donne une importance d'autant plus grande aux facteurs de structure mesurés que l'erreur de mesure est plus petite.

$$R_w = \frac{\sum_{\mathbf{h}} [w(K|F_{\mathbf{h}}^c| - |F_{\mathbf{h}}^o|)]^2}{\sum_{\mathbf{h}} w|F_{\mathbf{h}}^o|^2}. \quad (4.77)$$

Avec les appareils de mesure actuels, on peut s'attendre à ce que R soit de l'ordre de 0,03 voire 0,04 et en général inférieur à 0,07.

Un autre test très efficace est lié à la densité électronique que l'on peut calculer pour tous les points de la maille. Plus précisément, on calcule la densité résiduelle $\rho_o(\mathbf{x}) - \rho_c(\mathbf{x})$ qui devrait être uniformément petite pour tous les points de la maille si l'on considère le bruit de fond inhérent à la limitation de la sommation de Fourier. La phase $\varphi_{\mathbf{h}}^o$ associée au facteur de structure $|F_{\mathbf{h}}^o|$ n'est évidemment pas accessible par les mesures mais pour une bonne approximation, on utilise la relation $\varphi_{\mathbf{h}}^o \approx \varphi_{\mathbf{h}}^c$ ce qui nous permet d'obtenir la relation

$$\Delta\rho(\mathbf{x}) = \rho_o(\mathbf{x}) - \rho_c(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (|F_{\mathbf{h}}^o| - |F_{\mathbf{h}}^c|) \exp(-2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x} + i\varphi_{\mathbf{h}}^c). \quad (4.78)$$

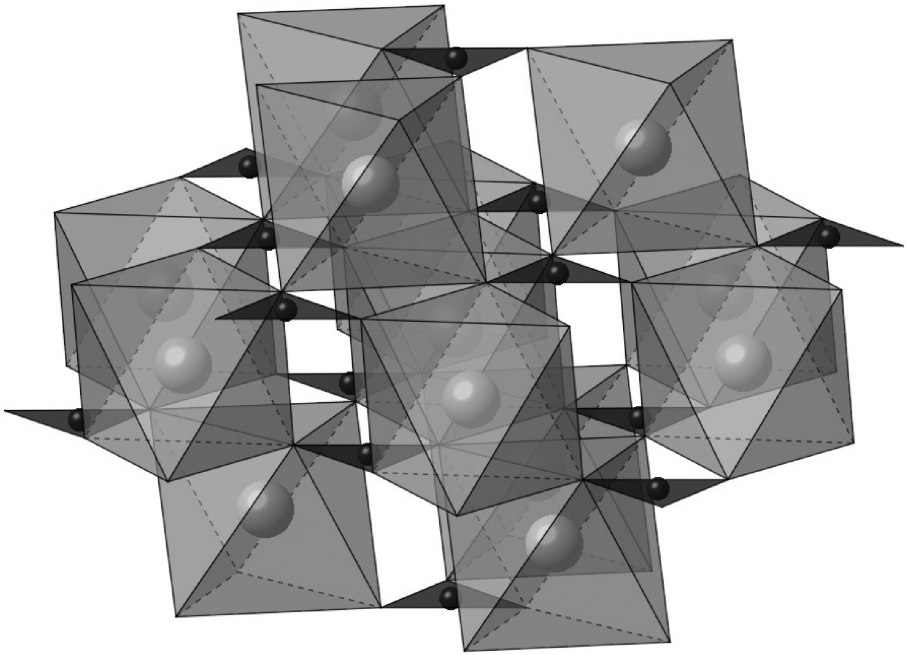
Pour un bon affinement, cette carte de densité résiduelle ne devrait pas montrer des valeurs $|\Delta\rho(\mathbf{x})|$ supérieures à $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ pour une structure organique. Elle peut cependant indiquer des valeurs supérieures en présence d'atomes avec des numéros atomiques très élevés. Des valeurs résiduelles importantes pointent les défauts du modèle, qui peut être amélioré soit en complétant les éventuels atomes manquants ou en modifiant le type d'atome placé sur un site particulier.

Finalement, le test le plus important se rapporte à la nature des liaisons chimiques que l'on obtient à partir du calcul des distances interatomiques et des angles entre les liaisons. Les valeurs déduites du modèle doivent en tout cas être compatibles avec les observations faites par d'autres méthodes que la diffraction ainsi qu'avec d'autres structures déjà connues.

Pour faire suite à la présentation des méthodes de résolution structurale, nous allons décrire dans le prochain chapitre un échantillon très limité de structures cristallines simples afin de nous familiariser avec leurs concepts de base.

CHAPITRE 5

ÉLÉMENTS DE STRUCTURES CRISTALLINES



Le but de ce chapitre est de présenter quelques principes de base qui permettent de comprendre les architectures structurales que l'on rencontre le plus fréquemment. Nous allons nous limiter ici à des considérations principalement géométriques et nous ne traiterons que très superficiellement les aspects qui concernent la liaison chimique ou plus généralement la stéréochimie.

5.1 Les empilements compacts de sphères rigides

Le modèle de structure le plus élémentaire que l'on puisse concevoir est composé de sphères rigides de mêmes dimensions. Essayons tout d'abord de les ordonner sur une surface plane. Si l'on exige que l'arrangement soit le plus dense possible, on obtient une structure comme celle qui est représentée dans la figure 5.1(a).

Dans ce modèle, on constate tout d'abord que chaque sphère est entourée de six voisins dont les centres forment un hexagone régulier. Cette structure rappelle d'ailleurs beaucoup celle d'une ruche d'abeille qui est un autre exemple d'arrangement aussi dense que possible de cellules identiques (fig. 5.2). La présence d'hexagones dans cette structure est d'ailleurs liée aux considérations précédentes (sect. 2.4) sur la symétrie dans lesquelles nous avons montré qu'aucun axe de rotation supérieur à six n'est compatible avec un réseau de translation. Par conséquent, l'hexagone est le polygone régulier qui se rapproche le plus de la forme du cercle (*i.e.* qui a le plus grand nombre de côtés) et qui remplit le plan sans laisser aucun espace intercalaire.

La disposition géométrique des sphères dans une strate compacte se retrouve encore dans une autre structure que l'on peut construire suivant des conditions radicalement différentes. Admettons que sur une surface plane délimitée, on

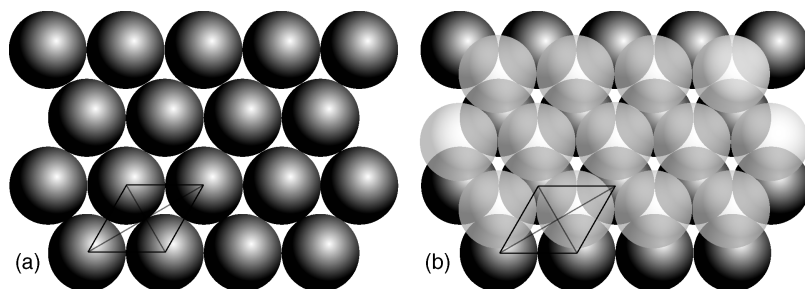


Fig. 5.1 Empilement compact de sphères rigides sur une surface plane (a). La figure (b) montre le résultat de la superposition de deux strates identiques.

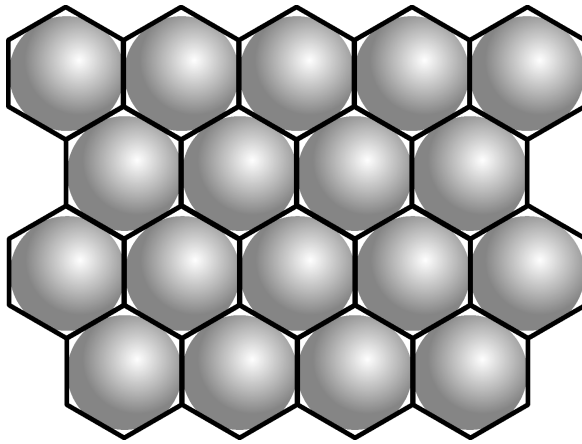


Fig. 5.2 Relation entre une strate compacte de sphères rigides et l'empilement d'hexagones que l'on retrouve dans la forme des ruches d'abeilles.

cherche l'emplacement des sphères de manière à maximaliser la distance entre chaque sphère. Il s'agit bien du problème inverse de celui que nous avons résolu auparavant, à savoir de créer l'empilement le plus compact possible. Il s'avère que la solution du problème de la maximalisation donne encore une structure identique, à savoir que chaque sphère sera située au centre d'un hexagone régulier dont les six sommets seront occupés par six sphères [5.1].

On voit donc que dans les architectures cristallines la présence d'une structure basée sur le modèle représenté dans la figure 5.1 n'est pas arbitraire. Il optimise à la fois des conditions d'attraction et de répulsion, conditions propres à de nombreux types de liaisons chimiques, et c'est précisément pour cette raison que l'on rencontre très fréquemment ce type d'architecture dans les structures cristallines.

Essayons maintenant de voir comment ces strates de sphères rigides peuvent s'empiler dans la troisième dimension tout en maintenant le principe de la plus grande densité de sphères par unité de volume. En se rapportant à la figure 5.1(a) on voit que la sphère de la strate adjacente peut prendre deux positions d'équilibre possible à l'intérieur de la maille hexagonale qui est indiquée dans la figure. Chaque sphère peut se placer sur la cavité laissée libre au centre de trois sphères qui se touchent et qui forment un triangle équilatéral. Les deux emplacements possibles sont mutuellement exclusifs puisque leur distance équivaut au tiers de la grande diagonale de la maille hexagonale, distance qui est inférieure à la distance entre deux sphères rigides donnée par le côté de cette même maille.

On peut sans doute imaginer d'autres manières d'empiler des strates de sphères rigides. Par exemple, on pourrait concevoir un empilement de strates

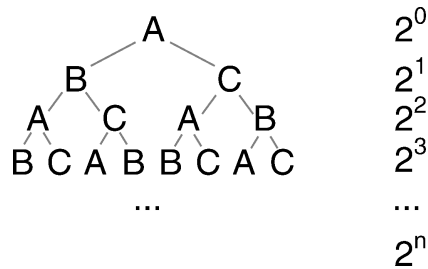


Fig. 5.3 Schéma illustrant le grand nombre de structures possibles résultant d'un empilement compact de n strates.

rigides de sorte que chaque sphère de la strate adjacente se place verticalement sur la sphère de la strate précédente. Il est cependant évident qu'un tel modèle n'est pas le plus compact possible et donc ne satisfait pas aux exigences que nous avons imposées.

Ainsi on voit que pour chaque nouvelle strate compacte qui vient se placer sur la précédente, il existe toujours deux cas possibles. Si l'on continue cet empilement, on voit que le nombre des possibilités augmente rapidement et après n strates, ce nombre est de l'ordre de 2^n comme indiqué dans le schéma de la figure 5.3.

Afin de caractériser les différents types d'empilement, il est usuel d'attribuer à chaque strate une lettre A, B ou C qui définit le décalage de chaque strate par rapport à une strate de référence. La lettre A correspond à l'origine de la maille de référence. Les strates B et C sont décalées de $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ respectivement $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ par rapport à la maille de référence. Toute structure basée sur le principe de l'empilement sera donc caractérisée par la séquence composée de trois lettres A, B et C. Pour des raisons évidentes que nous avons évoquées plus haut, aucune séquence ne peut contenir de paires de lettres identiques, ce qui est bien le cas dans le schéma indiqué dans 5.3. Dans la troisième dimension, la périodicité de la structure est imposée par la répétition de la séquence choisie de n lettres.

Toutes les séquences périodiques sont possibles et pourraient en principe correspondre à une structure monoatomique. En réalité, on verra que le nombre de cas correspondant à des structures réelles est relativement restreint et se limite en général au cas où les constantes de périodicité dans la troisième dimension sont les plus courtes.

Etudions tout d'abord la séquence caractérisée par la plus petite périodicité dans la troisième dimension. Cette séquence illustrée dans la figure 5.4(b) ainsi que la projection de sa maille en gris montre que la périodicité veut que chaque sphère de la strate supérieure soit toujours décalée dans la même direction, ce qui impose nécessairement la séquence ABC (ou ACB qui est équivalente).

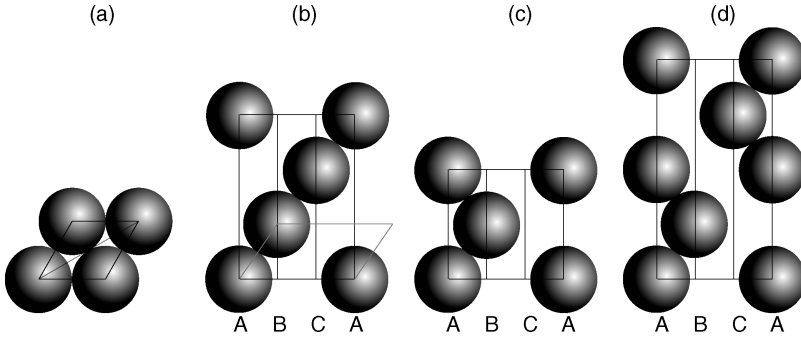


Fig. 5.4 (a) Base de la maille hexagonale. La suite des séquences se représente plus aisément dans le plan perpendiculaire à cette base et qui contient sa grande diagonale comme dans (b) séquence ABCABC... , (c) séquence ABAB... ou (d) séquence ABACABAC... La maille élémentaire de la séquence représentée sous (b) est un rhomboèdre (fig. 2.31) et sa projection est indiquée en gris.

La séquence ABC mérite que l'on s'y intéresse de plus près. Considérons tout d'abord la maille hexagonale donnée par les trois vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} et l'angle $\gamma = 120^\circ$. Dans le système hexagonal a et b sont égaux et correspondent à la distance entre deux sphères qui se touchent. A l'aide de la figure 5.4(b), on voit que la constante c se laisse aisément calculer à l'aide de la formule de Pythagore et l'on en déduit que $c^2 = 6a^2$ si l'on sait que les sphères se touchent.

Cependant par une transformation d'axe donnée par la relation suivante:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{2}{3}\mathbf{a} - \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= \frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{4}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= -\frac{4}{3}\mathbf{a} - \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c} \end{aligned} \quad (5.1)$$

et en utilisant la relation mentionnée plus haut

$$c^2 = 6a^2 \quad (5.2)$$

on déduit que

$$\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' = \mathbf{a}' \cdot \mathbf{c}' = \mathbf{b}' \cdot \mathbf{c}' = 0 \quad (5.3)$$

$$\|\mathbf{a}'\| = \|\mathbf{b}'\| = \|\mathbf{c}'\| \quad (5.4)$$

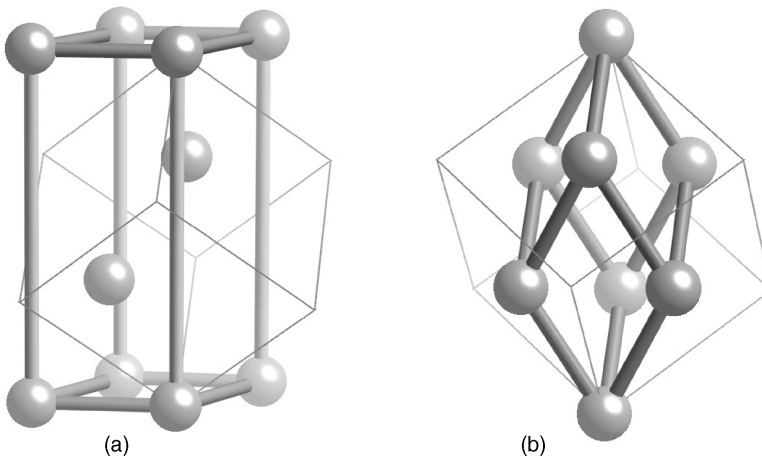


Fig. 5.5 Différentes mailles pouvant caractériser l'empilement donné par la séquence ABC. Dans cette illustration, le rayon des sphères a été réduit pour une meilleure représentation. (a) Relation entre la maille hexagonale R et la maille cubique. (b) Relation entre la maille rhomboédrique de la figure 5.4(b) et la maille cubique.

On découvre ainsi une propriété remarquable de ce nouveau système de coordonnées qui est donc cubique puisque les constantes sont toutes égales et que les angles sont tous de 90° . De plus on peut également montrer que le rapport entre le volume de la maille cubique et la maille hexagonale vaut $\frac{4}{3}$. La figure 5.5(b) montre la relation entre la maille élémentaire de la séquence d'empilement ABC (indiquée en gris dans la figure 5.4(b)) et la maille cubique. On voit que chaque sphère de la maille élémentaire qui forme un rhomboèdre occupe le milieu de chaque face du cube. Par conséquent, la maille cubique est de type toute face centrée que nous avons caractérisée par la lettre F dans les paragraphes 1.4.2 et 2.6.1. On dira donc que la séquence ABC forme un *empilement compact cubique*. On utilise en général l'abréviation *ecc* qui correspond à la version anglaise *ccp* pour *cubic close packing* ou encore *fcc* pour *face centered cubic*. Dans la maille hexagonale R (fig. 5.5a) on voit également que les deux sphères situées à l'intérieur de la maille en position $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ occupent le centre des faces de la maille cubique. Les figures 5.5(a) et (b) indiquent aussi clairement que les strates que nous avons empilées dans la troisième dimension sont perpendiculaires à la diagonale spatiale du cube, direction qui n'est pas directement apparente quand on considère cet objet. Puisque le cube possède quatre diagonales spatiales, on trouve des strates compactes perpendiculairement aux quatre orientations correspondantes caractérisées par les indices de Miller (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Sachant que l'*ecc* est celui qui exhibe la plus petite périodicité dans la troisième dimension, essayons de trouver le type d'empilement qui correspond

au prochain cas de la périodicité la plus courte dans la troisième dimension. On voit assez rapidement à l'aide de la figure 5.4c que la séquence ABAB... satisfait aux conditions que nous cherchons. En effet, la périodicité de cet empilement correspond à deux fois la distance entre deux strates consécutives. Le vecteur de translation \mathbf{c} est perpendiculaire aux vecteurs de base \mathbf{a} et \mathbf{b} que nous avons déjà rencontrés. En utilisant l'expression donnée dans (5.2) on peut montrer que la relation $c = \frac{4}{\sqrt{6}}a$ est valable pour cette maille. Pour cet empilement, aucune transformation de la maille hexagonale ne pourra donner une maille encore plus symétrique, comme nous avons pu le faire pour la séquence ABC. L'empilement compact décrit par la séquence AB est donc hexagonal, que l'on nomme *empilement compact hexagonal* ou *ech* (anglais: *hexagonal close packing* ou *hcp*).

On pourrait multiplier à souhait d'autres types d'empilements en les classant selon la composante \mathbf{c} de la maille hexagonale. La figure 5.4d par exemple montre que la séquence ABAC a une périodicité dans la direction hexagonale de 4 distances inter-strates. Ainsi tous les empilements compacts de sphères rigides possèdent des mailles hexagonales à l'exception de celle qui possède la maille élémentaire la plus petite caractérisée par une maille cubique à faces centrées F de volume 4 fois plus grand que la maille simple.

Une des propriétés intéressantes des structures cristallines concerne le type d'environnement de chaque atome, à savoir son *polyèdre* ou sa *sphère de coordination*. En plus des proches voisins et pour une caractérisation plus fine de l'environnement de chaque sphère, on peut également considérer la deuxième, voire la troisième sphère de coordination. Dans notre contexte, nous allons uniquement considérer la première. Pour une structure formée par un empilement compact de sphères rigides, chaque atome possède douze voisins équidistants. Sur la figure 5.1 on voit que chaque atome est entouré de six voisins dans la strate. De plus, chaque strate adjacente fournit encore trois atomes équidistants ce qui donne le nombre de douze. La distance entre les atomes est toujours égale au double du rayon des sphères. On voit également que le nombre d'atomes du polyèdre de coordination est indépendant du type d'empilement. C'est-à-dire que si l'on dispose d'une strate B ou C sur une strate A, le résultat est le même. Par contre la forme du polyèdre de coordination est différente s'il s'agit d'un empilement cubique ou hexagonal. La figure 5.6 montre les deux types de polyèdres que l'on trouve. Dans la figure 5.6(a) le polyèdre de coordination correspond à un empilement compact cubique et forme un *cubo-octaèdre* de symétrie $m\bar{3}m$. Comme son nom l'indique, ce polyèdre résulte de la combinaison d'un cube avec les faces $\{100\}$ et d'un octaèdre avec les faces $\{111\}$ pour un total de 14 faces dont six quadratiques et huit triangulaires-équilatérales. Dans cette figure de coordination, les strates compactes sont disposées perpendiculairement aux axes

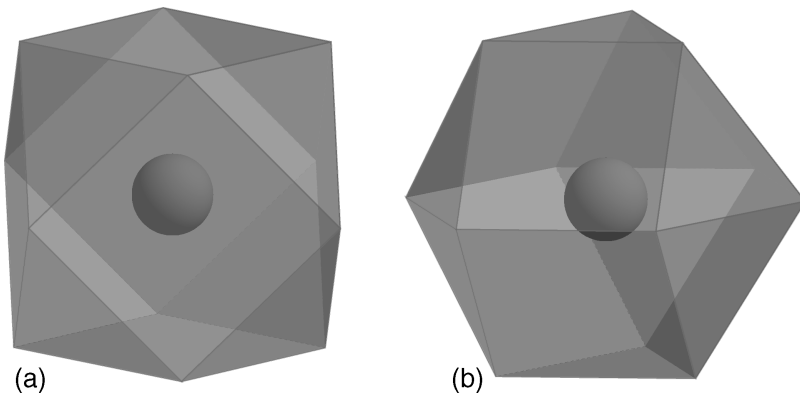


Fig. 5.6 Polyèdres de coordination résultant de l'empilement compact cubique (a) et de l'empilement compact hexagonal (b). Le polyèdre (a) est un cubo-octaèdre tandis que le polyèdre (b) est un disheptaèdre. Les deux polyèdres ont chacun 14 faces composées de carrés et de triangles équilatéraux.

de rotation ternaires du cube ou, ce qui est équivalent, parallèlement aux faces triangulaires de l'octaèdre.

Le polyèdre représenté dans la figure 5.6(b) résulte de l'empilement compact hexagonal AB. On reconnaît facilement le plan contenant six voisins ainsi que les deux triangles supérieurs et inférieurs. Ce polyèdre est appelé *disheptaèdre*, c'est-à-dire qu'il est composé de 2×7 faces et son groupe de symétrie ponctuel est $\bar{6}m2$. La différence fondamentale entre les deux polyèdres résulte de l'orientation des paires de triangles équilatéraux parallèles. Pour l'empilement compact hexagonal, ces triangles ont la même orientation alors que pour l'empilement compact cubique, ces deux triangles sont orientés de 180° l'un par rapport à l'autre.

5.2 Remarques sur la représentation des structures cristallines

Dans les sections qui suivent, nous allons décrire quelques structures qu'il serait plus aisé de représenter par une vue tridimensionnelle pour en faciliter la compréhension. Grâce à un utilitaire appelé *applet* que nous avons développé dans le langage Java et qui est disponible sur Internet, le lecteur intéressé peut lui-même introduire les données des structures et les représenter dans l'espace. L'applet *crystalOgraph* peut être téléchargé à l'adresse <http://lcr.epfl.ch> → Le cours interactif de cristallographie → *crystalOgraph*.

Grâce aux données que le lecteur introduit dans l'applet, il obtient une représentation tridimensionnelle de la structure qu'il peut manipuler virtuellement

dans l'espace pour en étudier tous les détails. Il peut également spécifier le nombre de mailles qu'il souhaite représenter et sélectionner une partie des atomes afin de mieux étudier la structure. Avec l'outil *crystalOgraph*, le lecteur pourra explorer dans toute son ampleur la diversité des structures et des architectures que l'on rencontre dans le monde cristallin et étendre ainsi ses connaissances bien au delà du nombre très limité d'exemples qui sont décrits dans le présent ouvrage. Le lecteur trouvera une grande partie des structures inorganiques connues dans l'ouvrage de A. F. Wells [5.2]. Il pourra également consulter les bases de données spécialisées où l'ensemble de pratiquement toutes les structures cristallines connues sont décrites [5.3].

Dans les sections qui suivent, chaque structure est caractérisée par sa formule stoechiométrique, par son groupe d'espace et les constantes de réseau indépendantes et finalement par la position de Wyckoff de tous les atomes indépendants de la maille (§ 2.7.2, § 2.7.4).

5.3 Exemples de structures basées sur les empilements compacts de sphères rigides

5.3.1 Structures du cuivre et du magnésium

Les structures monoatomiques basées sur les empilements compacts sont très fréquentes. Beaucoup de structures métalliques adoptent ces structures. La structure du cuivre par exemple dont les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5.7 est un exemple de structure basée sur un empilement compact cubique. La figure 5.8 montre divers aspects du contenu de la maille. En éliminant un atome situé sur un des sommets de la maille, on découvre aisément les six atomes formant une strate compacte d'atomes, perpendiculaire à la diagonale spatiale du cube. On reconnaît également la forme du polyèdre de coordination, le cubo-octaèdre qui entoure chaque atome.

Tableau 5.7 Données cristallographiques de la structure du cuivre.

Composé	Cu
Système	cubique
G. E.	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
a	3,60 Å
Z	4
Cu	(0,0,0)

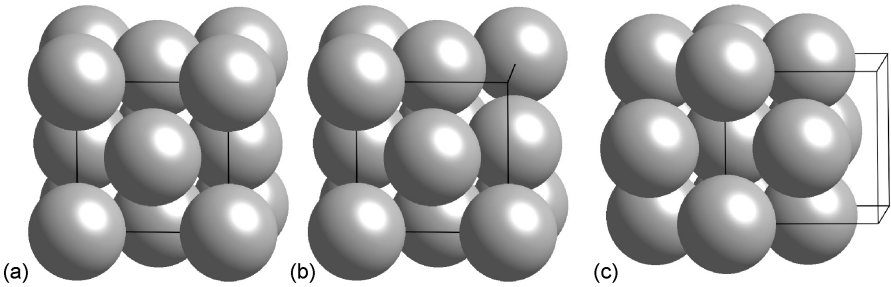


Fig. 5.8 Structure de Cu. (a) La maille est cubique centrée (F). (b) En éliminant un atome de cuivre sur un des sommets, on distingue aisément une strate compacte comprenant six sphères, perpendiculaire à une diagonale spatiale du cube. (c) Autre représentation de la structure dans laquelle on reconnaît la forme du cubo-octaèdre entourant l’atome central.

Comme la structure est cubique, on doit retrouver les strates perpendiculaires aux quatre diagonales spatiales du cube, ce qui est bien le cas.

Plusieurs métaux tels que l’aluminium, le nickel, le platine et certaines phases solides des gaz rares tels que néon, argon, krypton et xénon sont d’autres exemples de structures du même type. Il est évident que ce type de structure ne peut s’appliquer qu’aux éléments et particulièrement à ceux dans lesquels les forces sont centrales plutôt que directionnelles.

Le deuxième type d’empilement compact que nous avons déjà vu plus haut concerne l’empilement hexagonal. Contrairement à l’empilement cubique, l’empilement hexagonal possède un degré de liberté supplémentaire puisqu’une maille hexagonale est déterminée par deux constantes de réseau. Dans le cas d’un empilement compact idéal de type ABAB, le rapport c/a doit être égal à $\frac{4}{\sqrt{6}} = 1,63$. La déviation de la constante c , c’est-à-dire la distance entre les strates, permet de varier le degré de compacité de la structure. La structure du magnésium dont les caractéristiques sont données dans le tableau 5.9 se rapproche le plus d’un empilement compact hexagonal idéal. On voit que le rapport $c/a = 1,625$ est très

Tableau 5.9 Données cristallographiques de la structure du magnésium.

Composé	Mg
Système	hexagonal
G. E.	$P6_3/mmc$ (No. 194)
a	3,20 Å
c	5,20 Å
Z	2
Cu	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$

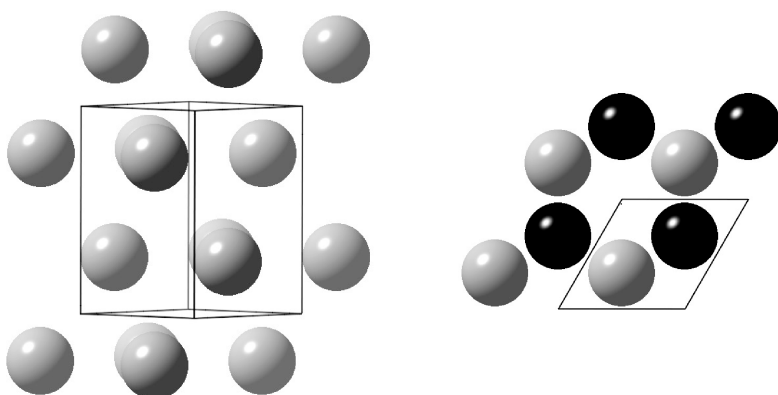


Fig. 5.10 Deux vues de la structure du magnésium perpendiculaire et parallèle à l'axe hexagonal c . Dans la figure de droite, les tons de gris distinguent les strates.

proche de la valeur théorique. Cette structure est illustrée dans la figure 5.10 selon deux orientations différentes. La projection de cette structure le long de l'axe hexagonal montre qu'elle forme des canaux parallèles à cet axe. Afin de mieux illustrer cette caractéristique, nous avons intentionnellement réduit le diamètre des sphères dans la figure tout en maintenant les constantes de réseau. On peut également voir ces mêmes canaux représentés d'une autre manière dans la figure 5.4(c), car aucun atome ne se trouve sur la position C.

Ce type de structure se retrouve très souvent parmi les métaux. Outre le magnésium, citons entre autres le titane, le cobalt, le ruthénium, le zinc, le cadmium et l'osmium. Le cobalt et l'argent ont la propriété de se trouver à l'état naturel dans les deux types d'empilement compact, cubique et hexagonal. De plus, l'argent exhibe aussi la forme hexagonale ABAC... cependant avec un rapport c/a plus grand que pour l'empilement compact idéal $8/\sqrt{6}$.

Les empilements compacts n'englobent certes pas toutes les structures métalliques. Nous décrirons plus loin dans ce chapitre un autre type important de structure métallique qui peut être considéré comme une généralisation de l'empilement compact et qui se base sur une maille cubique centrée (cc).

5.4 Espaces interstitiels dans les empilements compacts

L'étude des empilements compacts et en particulier de l'empilement hexagonal montre que la disposition des sphères laisse encore quelques espaces libres dans les canaux qui permettraient éventuellement de placer d'autres sphères

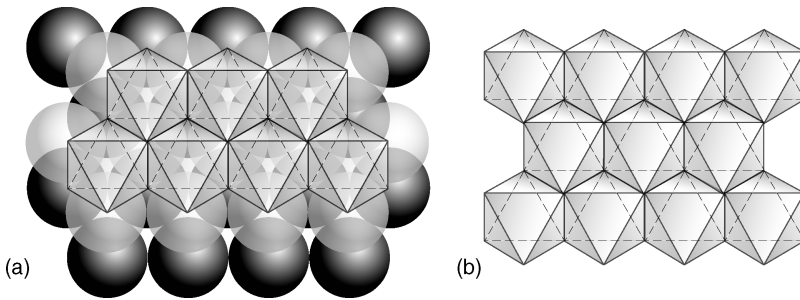


Fig. 5.11 (a) Interstices octaédriques et tétraédriques formés par deux strates compactes adjacentes. (b) Représentation des strates sous forme d'octaèdres et de tétraèdres.

plus petites sans toutefois perturber l'empilement des grandes sphères. On voit en effet qu'il existe des possibilités que nous allons étudier de plus près. La structure formée par deux strates adjacentes représentée dans la figure 5.11(a) montre que le polyèdre formé par trois sphères de la première strate et trois sphères de la seconde strate est un octaèdre. Sur son centre on trouve un interstice libre qui peut être occupé par une sphère dont le rayon est $r_o = (\sqrt{2} - 1)r = 0,41 r$ où r représente le rayon des grandes sphères. On voit donc que le rayon de ces sphères placées dans ces interstices est relativement grand puisqu'il représente tout de même plus du 40% de celui des grandes sphères. Ces espaces interstitiels sont appelés *interstices octaédriques* et leur nombre est égal au nombre de sphères formant l'empilement compact. En d'autres termes, le rapport des sphères de l'empilement compact par le nombre des interstices octaédriques est égal à 1. Pour reconnaître aisément la forme de l'octaèdre dans une structure basée sur un empilement de sphères, il est plus favorable de représenter l'octaèdre posé sur une de ses faces. En projection, cet octaèdre forme un hexagone qu'il est facile de compléter par deux triangles pour représenter toutes les faces. (L'octaèdre est un cas particulier de bipyramide à base quadratique dans lequel toutes les arêtes son identiques.)

On peut se demander si l'existence des interstices octaédriques dépend du type d'empilement, qu'il soit cubique ou hexagonal. Vu que les interstices sont définis par rapport à deux strates adjacentes, la notion d'espace interstitiel est donc indépendante du type de séquence d'empilement.

La représentation sous forme de strates d'octaèdres de la figure 5.11(b) montre encore un autre type d'interstice, mais plus petit que l'interstice octaédrique. Il s'agit de l'*interstice tétraédrique*. Cet interstice est formé par trois sphères contenues dans un plan et une autre sphère provenant de la strate adjacente et qui est posée sur les trois autres, le tout formant un tétraèdre. On voit également que l'interstice tétraédrique ne dépend que de deux strates adjacentes et qu'il est

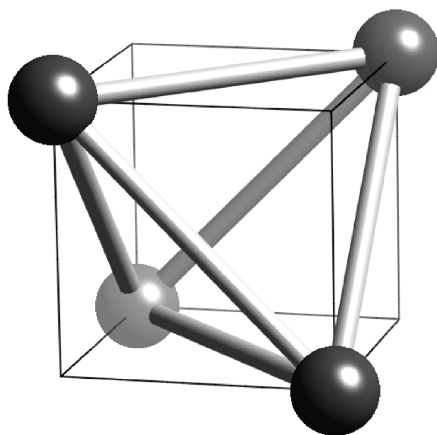


Fig. 5.12 Représentation d'un tétraèdre inscrit dans un cube.

donc indépendant du type d'empilement, comme c'est le cas pour les interstices octaédriques.

Pour déterminer la grandeur des sphères placées à l'intérieur des interstices tétraédriques, on utilise de préférence les propriétés géométriques très proches du cube et du tétraèdre. En effet, celui-ci s'inscrit parfaitement dans un cube, de sorte que ses quatre sommets forment quatre des huit sommets du cube, comme illustré dans la figure 5.12. On voit sur cette figure que la diagonale du carré représente la distance de deux sphères. Comme le centre de l'interstice se trouve au centre du cube, on peut déduire que $r_t = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)r = 0,225 r$. En d'autres termes, le rayon des sphères situées à l'intérieur des interstices tétraédriques peut atteindre 22% du rayon des sphères de l'empilement. La figure 5.11(b) montre également que les interstices octaédriques et tétraédriques représentent des sites indépendants, à savoir que chaque type d'interstice peut être occupé indépendamment l'un de l'autre. Cette même figure nous permet encore de trouver le rapport entre le nombre d'interstices tétraédriques et le nombre de sphères de l'empilement. Chaque octaèdre est accompagné d'un tétraèdre avec un sommet pointant vers le haut et d'un tétraèdre pointant vers le bas. Ainsi le rapport du nombre des interstices tétraédriques par rapport aux sphères de l'empilement est égal à deux.

En se basant sur le concept d'empilement compact de sphères ainsi que la possibilité de compléter cette structure en choisissant différents modes d'occupation des interstices octaédriques et tétraédriques, on peut créer une grande variété de structures possibles. On peut encore augmenter considérablement cette variété en associant à chaque type de sphère plusieurs types d'atomes. C'est ce que nous allons présenter dans la prochaine section.

5.5 Exemples de structures basées sur les empilements compacts et l'occupation des espaces interstitiels

Les structures que nous allons présenter représentent quelques exemples basés uniquement sur la combinaison des empilements de sphères et l'occupation complète ou partielle des espaces interstitiels résultant de ces empilements. Nous allons dans ce contexte également nous distancer de la notion de rayons de sphères que nous avons obtenus par des considérations purement géométriques. La notion de rayons atomiques dans les structures est basée sur des principes purement empiriques et c'est pourquoi ces notions ne seront pas développées ici plus en détail. Notre généralisation consistera à placer les sphères indépendamment de leur rayon sur les sites formés par les empilements compacts et les interstices. Il est donc clair que le terme de *compact* ne devra être dorénavant plus compris que dans son interprétation purement géométrique. En d'autres termes, nous allons prendre la liberté d'augmenter le rayon des atomes situés dans les interstices au détriment des atomes de l'empilement original dont le rayon pourra décroître. Par contre, dans cette opération les positions de chaque atome demeureront inchangées.

5.5.1 Structures de NaCl et NiAs

Nous décrirons ici un premier exemple de composé binaire. Il est basé sur un empilement compact cubique de sphères à l'intérieur duquel nous allons placer un autre type d'atome dans les interstices octaédriques. Si tous les interstices octaédriques sont occupés, on sait déjà que pour un tel composé binaire chaque type d'atome est en nombre égal. La structure du chlorure de sodium, NaCl, représentée dans la figure 5.14 remplit précisément cette condition. Si l'on considère uniquement les atomes de Cl dans cette structure ou en d'autres termes la *structure partielle* du chlore, on voit qu'ils forment une structure identique à un empilement cubique compact avec une maille F. De même, la structure partielle du sodium forme aussi une structure semblable à un empilement compact cubique de même maille F.

Dans la structure de NaCl, chaque Cl^- est entouré de 6 Na^+ disposés sur les sommets d'un octaèdre. Inversement, chaque Na^+ est entouré de 6 Cl^- disposés également sur les sommets d'un octaèdre. Si l'on projette cette structure le long de la diagonale spatiale, on remarque que les plans compacts de Cl correspondent aux plans du cuivre décrit auparavant. Dans NaCl, les atomes de sodium forment également une structure semblable à un empilement compact et intercalés entre deux plans de chlore consécutifs. Comme les centres des interstices octaédriques ont le même alignement que les sphères A, B ou C, nous allons choisir des

Tableau 5.13 Données cristallographiques du chlorure de sodium.

Composé	NaCl
Système	cubique
G. E.	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
a	3,63 Å
Z	4
Na^+	(0,0,0)
Cl^-	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

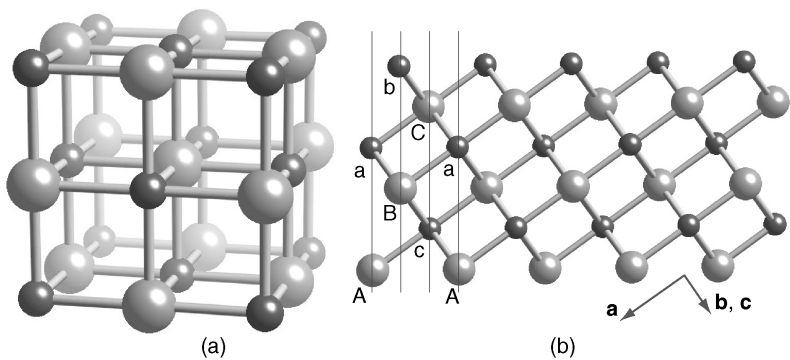


Fig. 5.14 Structure du chlorure de sodium. (a) Les atomes de sodium sont placés au sommet et sur le centre des faces du cube. Les atomes de chlore forment la même structure mais décalée de la moitié de l'arête du cube. (b) Une autre vue de la structure montrant l'empilement des strates de chlore et de sodium.

lettres a, b et c pour caractériser leurs positions. Ainsi, la structure est entièrement caractérisée par la séquence

Cl	Na	Cl	Na	Cl	Na	Cl	Na
A	c	B	a	C	b	A	c
↑		↑		↑		↑	

Ce type de structure est très courant parmi les halogènes alcalins, les oxydes, sulfures et sélénures de Mg, Ca, Sr et Ba; beaucoup de composés intermétalliques possèdent également cette structure.

Le pendant de la structure du chlorure de sodium, mais basé sur un empilement compact hexagonal, correspond à la structure de l'arsénure de nickel, NiAs. Cette structure représentée dans la figure 5.15 montre que la structure partielle de l'arsenic est semblable à un empilement compact hexagonal que l'on reconnaît

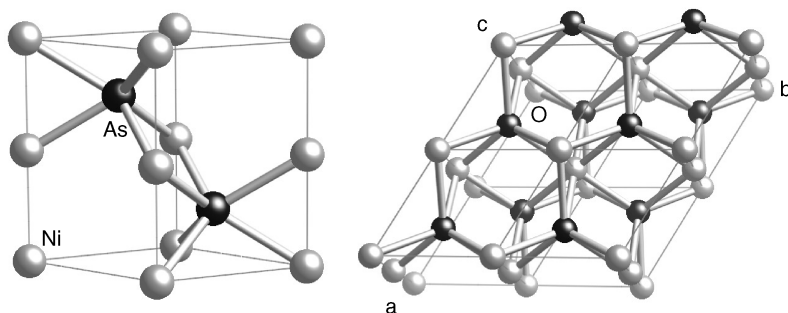


Fig. 5.15 Deux représentations de la structure de l'arsénure de nickel. Les atomes d'arsenic forment une structure semblable à un empilement compact hexagonal. Les atomes de nickel sont placés au centre des interstices octaédriques de l'*ech*.

Tableau 5.16 Données cristallographiques de l'arsénure de nickel.

Composé	NiAs
Système	hexagonal
G. E.	$P6_3/mmc$ (No. 194)
a	3,57 Å
c	5,1 Å
Z	2
Ni	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$
As	(0,0,0)

aisément par la séquence ABAB de l'empilement. Les atomes de nickel occupent tous les interstices octaédriques et sont donc entourés de six voisins d'As formant un octaèdre. Le polyèdre de coordination de l'arsenic est par contre différent. A l'aide de la figure 5.15, on reconnaît bien la forme d'un prisme triangulaire droit. Cette caractéristique est particulière à l'empilement hexagonal qui se distingue de l'empilement cubique. Le degré de liberté permis par le rapport des constantes c/a donne beaucoup de souplesse à ce type de structure. Les structures de VS, FeS, NiS et FeSb par exemple exhibent toutes ce même type, tout en exploitant très largement la variation du rapport.

5.5.2 Les structures de ZnS et du diamant

Le deuxième type de structures dérivées des empilements de sphères concerne l'occupation des interstices tétraédriques. Nous allons tout d'abord considérer les structures dans lesquelles seule la moitié des interstices tétraédriques est occupée.

Tableau 5.17 Données cristallographiques du sulfure de zinc.

Composé	ZnS (blende)	ZnS (wurtzite)
Système	cubique	hexagonal
G. E.	$F\bar{4}3m$ (No. 216)	$P6_3mc$ (No. 186)
a	5,41 Å	3,81 Å
c		6,23 Å
Z	4	2
Zn	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
S	(0,0,0)	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8})$

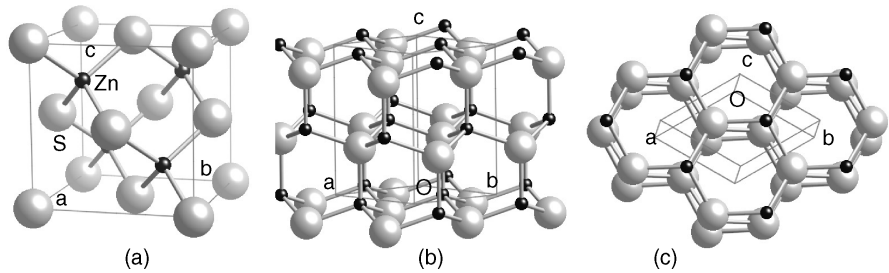


Fig. 5.18 Deux modifications de la structure du sulfure de zinc basées sur les empilements cubique (a) et hexagonal (b et c) des atomes de soufre. La moitié des interstices tétraédriques sont occupés par les atomes de zinc.

Comme le nombre d’interstices est le double du nombre de sphères, la formule chimique du composé binaire sera AB (à ne pas confondre avec la séquence des empilements caractérisés par les lettres A, B et C). Le tableau 5.17 montre que le sulfure de zinc exhibe les deux modifications basées sur les empilements cubique et hexagonal. La première question qui vient à l’esprit est de savoir comment sélectionner la moitié des interstices tétraédriques qui seront occupés. La figure 5.11(b) montre que les interstices se distinguent par leur cote relative aux strates de sphères. Les interstices tétraédriques forment deux groupes distincts et plus précisément deux strates de même densité, l’une qui est plus proche de la strate supérieure et l’autre qui est plus proche de la strate inférieure. Pour les structures de ZnS, une seule de ces strates est occupée et la portion de structure formée par les paires de strates Zn et S sera toujours identique dans l’espace cristallin. Il faut remarquer ici que si l’on exige que les tétraèdres ne puissent partager une face ou arête en commun, le choix de la moitié des interstices n’est plus libre et aucune alternative n’est possible.

Tableau 5.19 Données cristallographiques du diamant.

Composé	C (diamant)
Système	cubique
G. E.	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)
a	3,56 Å
Z	4
C	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$

Dans les deux modifications de ZnS, chaque atome de Zn est entouré de quatre atomes de S formant un tétraèdre et, inversement, chaque atome de S est entouré de quatre atomes de Zn formant également un tétraèdre. Ici aussi les structures partielles de Zn et de S forment des structures identiques aux empilements compacts cubique et hexagonal. Nous sommes ici très loin des structures compactes dans lesquelles chaque atome est entouré de douze voisins proches. Contrairement aux structures monoatomiques basées sur les empilements compacts où les liaisons chimiques n'ont aucune orientation particulière, les structures de ZnS montrent par contre des liaisons chimiques avec des orientations très spécifiques (directions tétraédriques dans le cas particulier) et de plus en petit nombre. Ce type de liaison est caractéristique des liaisons covalentes que l'on observe également dans les structures du carbone, que ce soit le diamant, le graphite les fullerènes ou les nanotubes.

On retrouve la structure de la blende dans de nombreux composés. En particulier dans les composés de GaAs, CdS, InSb, BeS et de CuF. La structure de la wurtzite quant à elle se retrouve dans les composés de MgTe, BeO, ZnO et également dans le composé CdS qui cristallise dans les deux types. Il est intéressant de noter ici que les semi-conducteurs qui présentent un intérêt d'ordre technologique exhibent très souvent de telles structures.

La structure de la blende se retrouve aussi dans un composé particulièrement connu, le diamant en l'occurrence, dont les données cristallographiques sont spécifiées dans le tableau 5.19. Si l'on remplace les atomes de zinc et de soufre par du carbone, nous obtenons précisément la structure du diamant comme représentée dans la figure 5.20.

On reconnaît dans la structure du diamant les orbitales sp^3 du carbone qui a pour propriété de se lier à quatre voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre. On reconnaît également dans cette structure les anneaux formés de six carbones en forme de chaise que l'on retrouve par exemple dans la molécule de cyclohexane. La propriété mécanique de dureté caractéristique du diamant est due à la force de ses liaisons covalentes sujettes à la symétrie du réseau cubique et non pas à

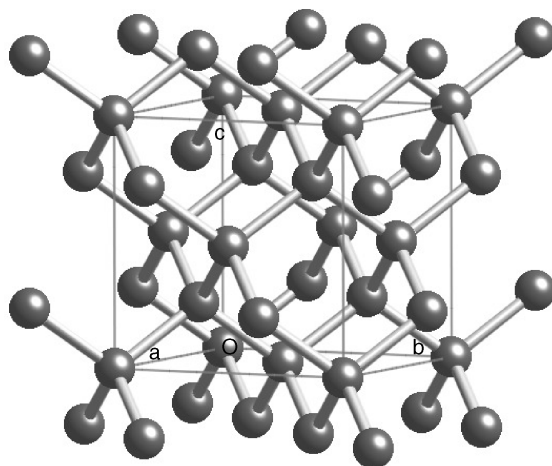


Fig. 5.20 Structure du diamant. L'origine de la maille a été déplacée de $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ par rapport aux données du tableau 5.19 pour mieux illustrer la maille cubique à faces centrées. Chaque atome de carbone est entouré de quatre voisins formant les sommets d'un tétraèdre.

la densité des atomes dans la structure, qui demeure toutefois très ouverte. On retrouve la structure du diamant dans le silicium et le germanium, composés qui ont également la propriété de former des liaisons covalentes tétraédriques.

De même qu'il existe plusieurs formes de structures de ZnS basées sur la séquence des empilements, on retrouve cette même propriété dans la structure du carbone. Il existe une forme de structure du carbone basée sur une séquence hexagonale d'empilement, appelée lonsdaléite. Ce minéral est une variante à haute pression de la structure du diamant, très rare et qui a été trouvée dans des météorites.

5.5.3 Fluorure de calcium

Nous avons exploité jusqu'à présent toutes les variantes d'empilements compacts avec une moitié des interstices tétraédriques occupée par un même ou un autre type d'atome. Quelle serait la structure qui résulterait si l'ensemble de tous les interstices tétraédriques étaient occupés? Une telle structure existe et correspond à celle du fluorure de calcium, CaF_2 . Le rapport stoechiométrique 1:2 est donné par le nombre des interstices tétraédriques qui est le double du nombre des sphères, comme nous l'avons vu auparavant. Ainsi, les atomes de calcium forment une structure semblable à un empilement compact cubique, alors que les atomes de fluor occupent les positions qui correspondent aux interstices tétraédriques. La figure 5.21 montre la structure de CaF_2 dans laquelle chaque atome de fluor est entouré par quatre atomes de calcium équidistants et disposés

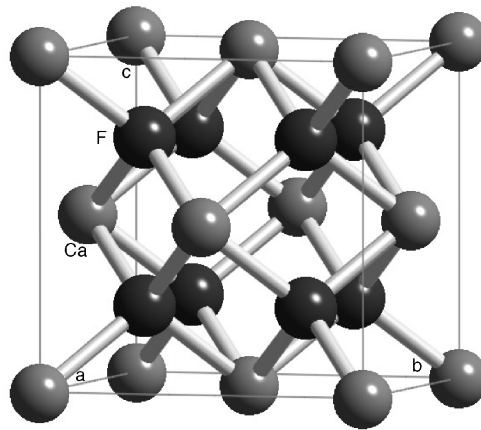


Fig. 5.21 Structure cubique du fluorure de calcium. La position des atomes de calcium est semblable à celle d'un empilement compact cubique, tandis que les atomes de fluor occupent la position de tous les interstices tétraédriques formés par les atomes de calcium.

Tableau 5.22 Données cristallographiques du fluorure de calcium.

Composé	CaF ₂
Système	cubique
G. E.	Fm $\bar{3}$ m (No. 225)
<i>a</i>	5,45 Å
<i>Z</i>	4
Ca	(0,0,0)
F	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)

sur les sommets d'un tétraèdre. Par contre, les atomes de calcium sont au centre d'un cube dont les huit sommets sont occupés par des atomes de fluor. Il est aussi intéressant de noter que si la structure partielle des atomes de calcium forme une structure semblable à un empilement compact cubique, donc une maille de type F, la structure partielle des atomes de fluor forme une maille cubique simple (P) avec un paramètre de maille qui est la moitié de celui de la maille F.

On retrouve également cette structure pour les composés de BaF₂, ThO₂, UO₂ et SrF₂.

5.5.4 Iodure et chlorure de cadmium

Le principe très simple de sélectionner différentes manières d’occuper les interstices créés par les empilements compacts donne un nombre presque illimité de possibilités, dont beaucoup sont observées dans de nombreux composés. La structure du iodure de cadmium est un exemple de cette diversité et est basée sur un empilement hexagonal de type ABAB des atomes d’iode. Seule la moitié des interstices octaédriques est occupée, ce qui détermine la formule stoechiométrique CdI_2 . Le choix de l’occupation des interstices consiste en une alternance de strates occupées et vides normales à l’axe hexagonal. La figure 5.23 montre deux vues de cette structure dont les caractéristiques sont données dans le tableau 5.24. La figure de gauche montre l’alternance des interstices dans la direction de l’axe hexagonal, tandis que la représentation de droite montre une projection de cette structure le long de l’axe hexagonal.

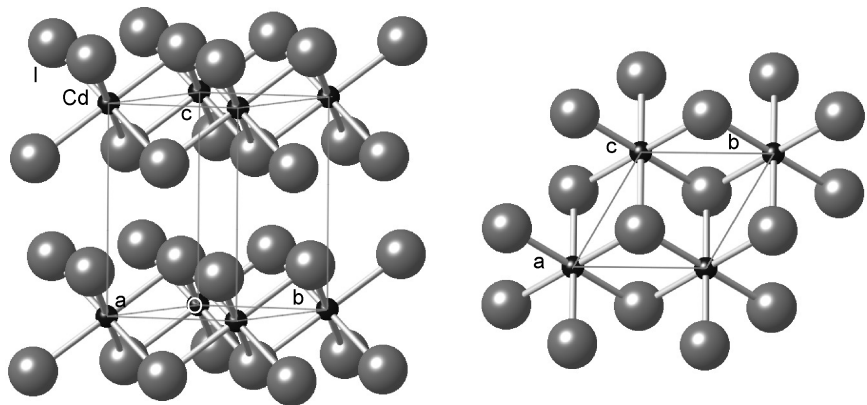
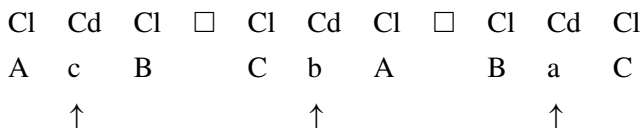


Fig. 5.23 Deux vues de la structure hexagonale du iodure de cadmium. Les atomes d’iode forment une structure semblable à un empilement compact hexagonal tandis que les atomes de cadmium occupent la moitié des interstices octaédriques.

Tableau 5.24 Données cristallographiques du iodure de cadmium.

Composé	CdI_2	CdCl_2
Système	hexagonal	trigonal
G. E.	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (No. 164)	$\text{R}\bar{3}\text{m}$ (No. 166)
a	4,24 Å	3,85 Å
c	6,84 Å	17,46 Å
Z	1	3
Cd	(0,0,0)	(0,0,0)
I/Cl	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \sim \frac{1}{12})$

Dans cette structure, le rapport $c/a = 1,61$ est très proche de la valeur optimale 1,63. CdI_2 est un exemple de structure en couche puisque les liaisons Cd-I (2,99 Å) qui donnent la stabilité à chaque strate sont bien plus fortes que les distances I-I (4,24 Å) qui forment les seuls contacts reliant les strates entre elles. On retrouve cette structure dans beaucoup d'halogénures tels que CaI_2 , PbI_2 , MgI_2 , FeBr_2 ou MgBr_2 . Il existe également un pendant de la structure de CdI_2 mais basée sur une séquence cubique d'empilement. Il s'agit de la structure de CdCl_2 (tab. 5.24) qui forme également des strates. On peut la décrire par la séquence



où □ représente une strate non-occupée. On voit ici que si la séquence des atomes de Cl est du type ABCABC, la séquence des atomes de Cd est cbacba. En d'autres termes la séquence du Cd est inversée par rapport à la séquence de Cl. D'autres composés tels que ZnI_2 , FeCl_2 , MgCl_2 et une autre forme de PbI_2 appartiennent à ce même type de structure.

5.5.5 Perovskite

Dans cette section, la structure de la perovskite est le seul composé ternaire que nous allons traiter. Le nom perovskite provient du minéral CaTiO_3 mais, par extension, le nom de perovskite décrit tout type de composé dont la structure est proche de celle qui est représentée dans la figure 5.25(a). Le choix de cette structure est justifié par son importance technologique, pour ses propriétés piézoélectriques, diélectriques, ferroélectriques, de supraconductivité, de magnétorésistance, de conductivité ionique et électronique, pour ne citer que celles qui sont le plus exploitées industriellement.

Les données cristallographiques de la structure de BaTiO_3 à température ambiante sont indiquées dans le tableau 5.26. Au delà de 120° , la structure devient cubique. (Voir exercice 7.3.6 pour les données de la phase cubique.) On constate tout d'abord que les dimensions de la maille se rapprochent de très près d'une maille cubique. Si l'on représente cette structure comme illustrée dans la figure 5.25(b), on distingue une série de strates parallèles qui sont empilées selon la séquence ABCABC. De plus les atomes de titane sont au centre des interstices octaédriques de l'empilement. Cependant, seul le quart des interstices octaédriques est occupé selon le schéma donné dans la figure. Une particularité de cette structure est illustrée dans la figure 5.25(c) qui représente une strate composée de deux types d'atomes, oxygène et baryum. Dans chaque strate, le nombre d'oxygènes est trois fois supérieur au nombre des atomes de baryum. La composition chimique de

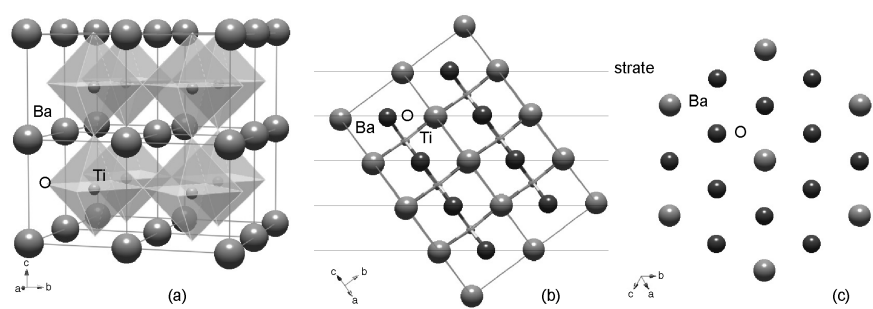


Fig. 5.25 (a) La structure de la perovskite BaTiO_3 peut aussi être analysée en termes d’empilements. (b) Les strates sont empilées selon la séquence cubique ABC et le quart des interstices octaédriques est occupé par les atomes de Ti. (c) Dans cette structure, chaque strate est composée de deux types d’atomes O et Ba.

Tableau 5.26 Données cristallographiques de la perovskite BaTiO_3 .

Composé	BaTiO ₃
Système	tétragonal
G. E.	P4/mmm (No. 123)
a	3,994 Å
c	4,034 Å
Z	1
Ba	(0,0,0)
Ti	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
O1	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)
O2	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$)

chaque strate est donc BaO_3 et comme seul le quart des interstices tétraédrique est occupé, la formule chimique est par conséquent BaTiO_3 .

On trouve un très grand nombre de variantes de cette structure qui se distinguent en général par la déviation de l’orientation des octaèdres par rapport aux axes cristallographiques et par le déplacement des cations relativement au centre de l’octaèdre. On trouve d’autres variantes de perovskites comprenant des parties en forme de strates ou de chaînes unidimensionnelles.

Parmi les nombreuses structures de perovskites qui ont été identifiées jusqu’à présent citons uniquement celles qui se rapprochent le plus de la perovskite idéale: KMgF_3 et LaAlO_3 sont toutes deux cubiques.

5.5.6 Récapitulation

Le tableau synoptique 5.27 donne une vue synthétique des structures décrites dans les paragraphes qui précèdent. Chaque structure se caractérise par l’occupation des espaces interstitiels formés par les empilements. Ce tableau se limite cependant uniquement aux empilements dont les périodes de translation hors du plan des strates sont les plus courtes.

Tableau 5.27 Tableau récapitulatif des structures basées sur les empilements compacts et leurs interstices.

Empilement	ecc	ech
interstices libres	Cu	Mg
int. octaédriques occupés	NaCl	NiAs
int. tétraédriques occupés	CaF ₂	
int. tétraédriques occupés (1/2)	ZnS (blende) C (diamant)	ZnS (wurtzite) C (lonsdaléite)
int. octaédriques occupés (1/2)	CdCl ₂	CdI ₂
int. octaédriques occupés (1/4)	BaTiO ₃ perovskite strate composée de BaO ₃	

5.6 Généralisation du principe de l’empilement compact

Jusqu’ici nous nous sommes concentrés uniquement sur les structures basées sur les empilements compacts ainsi que l’occupation des espaces interstitiels octaédriques et tétraédriques. Notre but ici est de montrer qu’en considérant d’autres structures dont l’architecture ne découle pas directement de l’empilement compact, on retrouve tout de même d’une manière sous-jacente ce même principe d’empilement.

Considérons la structure du tungstène. Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5.28 et la structure est représentée dans la figure 5.29. Il s’agit donc d’une structure monoatomique, cubique centrée (*cc*, en anglais *body centered cubic*, *bcc*) dont le degré de compacité donne 0,68 (voir exercice 7.5.1) si l’on considère que les sphères rigides se touchent. On remarque tout d’abord que ce chiffre est assez proche du degré de compacité de l’empilement compact

Tableau 5.28 Données cristallographiques du tungstène.

Composé	W
Système	cubique
G. E.	$Im\bar{3}m$ (No. 229)
a	3,065 Å
Z	2
W	(0,0,0)

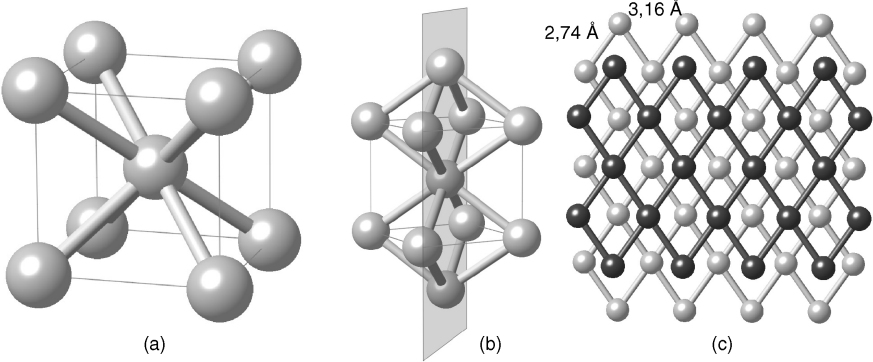
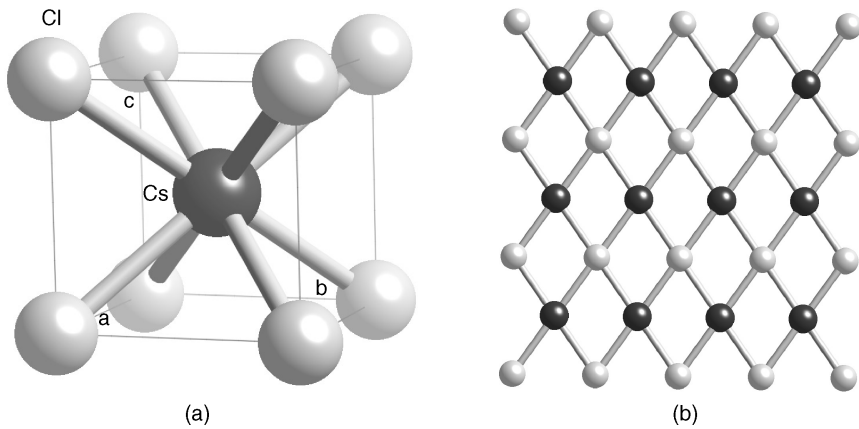


Fig. 5.29 (a) Structure du tungstène. (b) Plan (110) de la structure. (c) Représentation de deux strates adjacentes de tungstène normales à (110). Les liaisons interstrates ont été omises.

qui est de 0,74. Considérons une strate de tungstène dans le plan (110) comme indiqué dans la figure 5.29(c). On remarque que chaque atome est entouré de six voisins, quatre à une distance de 2,74 Å et deux à une distance de 3,16 Å. Il s’agit donc d’une strate hexagonale légèrement déformée. La strate adjacente est identique mais décalée, de sorte que chaque sphère repose sur deux sphères de la strate précédente, ce qui distingue cet empilement du compact dans lequel chaque sphère repose sur trois autres de la strate adjacente. On trouve des couches presque compactes dans les six directions suivantes (110), (101), (011), ($\bar{1}10$), ($10\bar{1}$) et ($0\bar{1}1$). Le nombre de proches voisins est de huit, auquel on peut ajouter six autres à une distance de $\frac{2}{\sqrt{3}}$ supérieure. En admettant une certaine liberté dans la définition du nombre de coordination, on peut admettre que le tungstène est entouré de quatorze voisins. Outre le tungstène, les métaux alcalins adoptent cette structure. Citons en particulier le vanadium, le chrome, le niobium, le molybdène et le tantale. Ainsi avec les trois types d’empilements, à savoir *ecc*, *ech* et *cc*, on englobe la majeure partie des éléments métalliques.

Tableau 5.30 Données cristallographiques du chlorure de césium.

Composé	CsCl
Système	cubique
G. E.	$Pm\bar{3}m$ (No. 221)
a	4,02 Å
Z	1
Cl	(0,0,0)
Cs	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

**Fig. 5.31** (a) Structure du chlorure de césium. (b) Vue d'une strate perpendiculaire à (110).

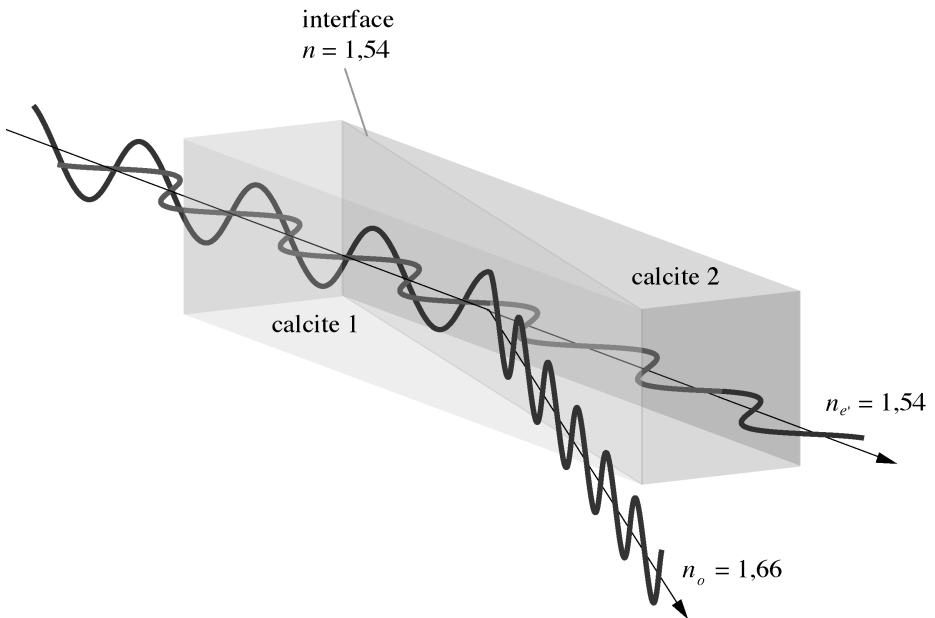
Nous terminerons ce bref aperçu de structures par celle du chlorure de césium, CsCl dont les données sont présentées dans le tableau 5.30. On peut considérer cette structure comme une généralisation de celle du tungstène dans laquelle les atomes au sommet du cube sont remplacés par le chlore, tandis que l'atome du centre de la maille est remplacé par le césium. Il est utile de rappeler qu'une telle maille n'est pas centrée puisque l'atome situé sur l'origine n'est pas identique par translation à l'atome situé au centre de la maille. Ainsi, la maille cubique est donc de type P (fig. 5.31). Les structures partielles du chlore et du césium sont les mêmes et forment un réseau cubique simple.

L'analyse de cette structure en terme de strates est similaire à celle du tungstène. La différence consiste dans la nature des strates qui sont composées de deux types d'atomes, Cs et Cl comme indiqué dans la figure 5.31(b). Sur la strate adjacente, chaque atome d'un même type se retrouve sur une paire d'atomes de l'autre type.

On voit donc que le principe de l'empilement de sphères rigides est très souvent sous-jacent dans les structures, bien qu'il n'apparaisse pas toujours d'une manière évidente. Cette constatation n'est pas seulement limitée aux structures de composés binaires ou ternaires étudiés dans cet ouvrage. On le retrouve aussi dans des structures beaucoup plus complexes, voire même les structures organiques, bien que la forme des molécules soit loin de rappeler celle de sphères rigides!

CHAPITRE 6

PROPRIÉTÉS TENSORIELLES DES CRISTAUX



6.1 Anisotropie et symétrie

La matière cristalline est *anisotrope* (sect. 1.1). Quelques-unes de ses propriétés dépendent donc de la direction selon laquelle on l'observe. Ainsi, la conductibilité électrique peut dépendre de l'orientation de la tension électrique appliquée au cristal; le module de Young qui exprime la déformation longitudinale d'un matériel sujet à une contrainte longitudinale est également une fonction de la direction. Par contre, pour un matériel isotrope, aucune propriété ne dépend de la direction. L'anisotropie engendre aussi des caractéristiques qui font défaut aux matériaux isotropes. Comme exemples, mentionnons la piézoélectricité (couplage entre contrainte mécanique et polarisation électrique) et la biréfringence. Aux effets longitudinaux peuvent s'ajouter des effets transversaux: dans un cristal, le courant électrique n'est pas nécessairement parallèle au champ électrique appliqué; en général, un cristal soumis à une contrainte longitudinale subira également, outre un allongement longitudinal, un cisaillement.

La description de l'anisotropie des propriétés cristallines se base sur le concept de la symétrie. La symétrie macroscopique d'un cristal est caractérisée par un des 32 groupes ponctuels cristallographiques (classes cristallines, § 2.5.4 et 2.5.5). Rappelons que les éléments de symétrie qui génèrent ces groupes sont les axes de rotation x , et les axes de roto-inversion \bar{x} reliant des *directions* équivalentes relatives à toutes les propriétés. Ainsi, les déformations d'un cristal tétragonal soumis à des tensions longitudinales parallèles aux directions $[uvw]$, ou $[\bar{v}uw]$, ou $[\bar{u}\bar{v}w]$, ou encore $[\bar{v}\bar{u}w]$ doivent être équivalentes. En effet, on détermine la symétrie du cristal par l'étude de la symétrie de ses propriétés. Les formes extérieures par exemple expriment l'anisotropie de la vitesse de croissance; le phénomène de la diffraction met également en évidence les directions équivalentes (méthode de Laue, § 3.5.1); les mesures de conductibilité, d'élasticité ou encore de piézoélectricité peuvent toutes contribuer à la détermination de la symétrie d'un cristal. L'isotropie, c'est-à-dire l'équivalence de toutes les directions dans l'espace, implique donc au moins le groupe de toutes les rotations $\infty\infty$ (§ 2.5.6).

Une propriété cristalline peut cependant posséder une symétrie intrinsèque. Ainsi, d'après la loi de Friedel connue en diffraction (§ 3.7.3), les intensités hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont approximativement égales, même pour un cristal non centrosymétrique. La symétrie intrinsèque de la diffraction est donc (approximativement) $\bar{1}$. L'observation d'une seule propriété ne suffit généralement pas à déterminer la symétrie. La vraie symétrie du cristal peut être un sous-groupe du groupe déduit par les observations.

L'anisotropie des propriétés macroscopiques découle de la structure atomique ordonnée du cristal, donc de son réseau cristallin qui est mis en évidence par

la diffraction des rayons X. Cet ordre conduisant à des effets très particuliers a été caractérisé par W. Voigt [*Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910] de la manière suivante:

«Imaginons-nous quelques centaines d'excellents violonistes dans une grande salle qui jouent tous la même pièce avec des instruments parfaitement accordés. Mais ils commencent à jouer la pièce à des endroits différents, chacun joue pour lui-même et ne se soucie pas des autres violonistes. L'effet ne sera pas réjouissant; ce sera un mélange pitoyable de sons caractéristiques non pas de la pièce jouée, mais seulement de la moyenne de toutes les notes jouées. C'est la musique des molécules dans les gaz et les liquides. Ce sont peut-être des molécules très douées et d'une architecture merveilleuse, mais chacune déränge l'autre dans son activité. Le cristal, lui, correspond au même orchestre dirigé par un directeur renommé. La pièce jouée est maintenant mise en valeur, la mélodie et le rythme sont maintenant renforcés et non pas détruits par le nombre élevé de musiciens. Cette image nous montre que les cristaux possèdent des propriétés qui font défaut aux autres corps ou qui ne s'expriment chez les gaz et les liquides que par des moyennes monotones et mornes. La musique des lois physiques se manifeste dans la physique des cristaux par les accords les plus beaux et les plus riches.»

Les applications de la cristallographie dans la technologie moderne sont nombreuses. Le développement des techniques de hautes fréquences, des semi-conducteurs et des lasers se base sur les propriétés cristallines. Dans ce cours, nous ne développons que quelques notions fondamentales. Les propriétés non tensorielles (croissance cristalline, dureté, clivage, transitions de phase) ne seront pas traitées.

6.2 Tenseurs

6.2.1 Causes et effets

Pour éviter les difficultés mathématiques liées à la métrique (sect. 1.2), on n'utilise en cristallographie que des repères unitaires: trois axes $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ mutuellement perpendiculaires et de longueur $\|\mathbf{e}_i\| = 1$. Dans ce repère, un vecteur \mathbf{A} est représenté par une matrice 3×1 (vecteur colonne); la représentation transposée \mathbf{A}^T est un vecteur ligne.

Une propriété physique est une relation entre deux grandeurs mesurables, qui elles-mêmes ne représentent aucune propriété du matériel en question: la densité est la masse divisée par le volume, la conductibilité électrique est la densité du courant divisée par l'intensité du champ électrique. Dans le deuxième exemple, la conductibilité apparaît comme une relation entre deux vecteurs qui n'est représentée par un scalaire (nombre) que dans le cas où les vecteurs sont parallèles.

Représentons la densité du courant électrique par le vecteur \mathbf{J} avec les composantes (J_1, J_2, J_3) et le champ électrique par \mathbf{E} avec les composantes (E_1, E_2, E_3) . La relation générale entre ces deux vecteurs est représentée par les fonctions:

$$\left. \begin{aligned} J_m &= J_m(E_1, E_2, E_3); \quad m = 1 \text{ à } 3 \\ J_m(0, 0, 0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

On développe J_m en une série de Taylor au point $(0, 0, 0)$:

$$\begin{aligned} J_m(E_1, E_2, E_3) &= \sum_n \frac{\partial J_m}{\partial E_n} E_n + \frac{1}{2!} \sum_n \sum_p \frac{\partial^2 J_m}{\partial E_n \partial E_p} E_n E_p + \dots \\ J_m(\mathbf{E}) &= \sum_n \sigma_{mn} E_n + \sum_n \sum_p \sigma'_{mnp} E_n E_p + \dots \end{aligned} \quad (6.2)$$

On appelle les ensembles σ_{mn} et σ'_{mnp} des *tenseurs*. Le nombre d'indices est le *rang* du tenseur:

- rang 0; 1 coefficient, scalaire (densité, température);
- rang 1; 3 coefficients, vecteur (champ électrique);
- rang 2; 9 coefficients (conductibilité linéaire);
- rang 3; 27 coefficients (conductibilité non linéaire, piézoélectricité);
- rang 4; 81 coefficients (élasticité linéaire);
- etc.

Les propriétés physiques des matériaux sont donc représentées par des équations tensorielles:

$$\underset{\mathbf{B}}{\text{effet}} = \underset{\boldsymbol{\sigma}}{\text{propriété}} * \underset{\mathbf{A}}{\text{cause}} \quad (6.3)$$

Si la cause \mathbf{A} est un tenseur du rang M et l'effet \mathbf{B} un tenseur du rang N , alors la propriété linéaire $\boldsymbol{\sigma}$ est un tenseur du rang $M + N$:

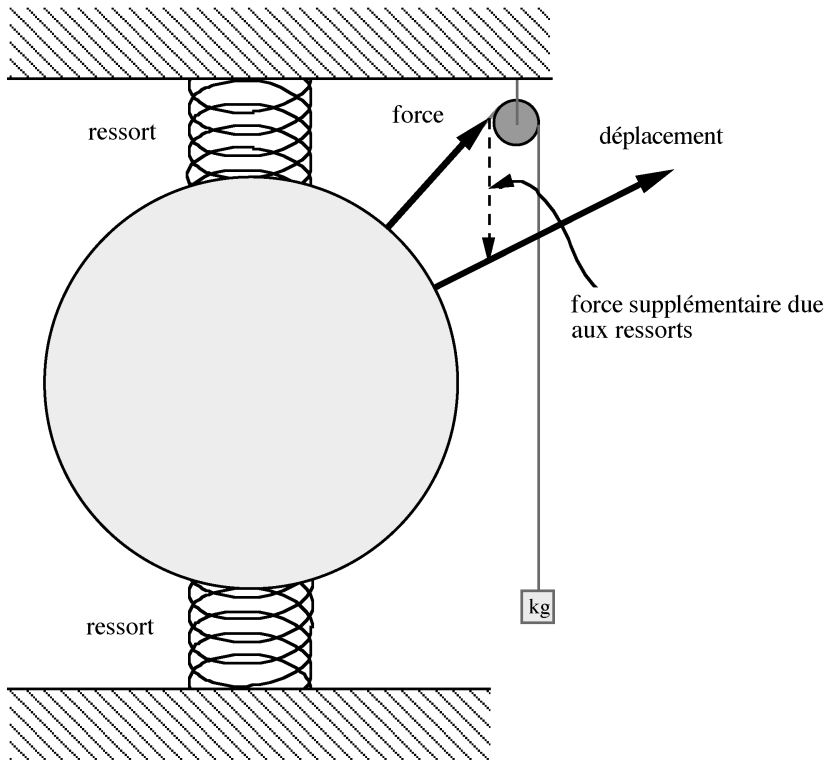


Fig. 6.1 Le déplacement d'une boule suspendue entre deux ressorts n'est en général pas parallèle à la force à laquelle elle est soumise.

$$B_{mnop} = \sum_{rstu\dots}^3 \sigma_{mnop\dots rstu\dots} A_{rstu\dots} \quad (6.4)$$

N
 $M + N$
 M

Les propriétés non linéaires sont du rang $M + N + 1$, $M + N + 2$, etc.

Il est évident que l'équation tensorielle pour la conductibilité (6.2) a pour conséquence que \mathbf{E} et \mathbf{J} ne sont pas nécessairement parallèles, et que la valeur absolue $\|\mathbf{J}\|$ est une fonction de la direction de \mathbf{E} . La propriété est donc anisotrope. L'isotropie est caractérisée par l'équation $\sigma_{ij} = \delta_{ij}\sigma$. La figure 6.1 montre un exemple de relation tensorielle.

6.2.2 Invariance par rapport au choix du repère

Un tenseur du rang 2 peut être représenté par une matrice 3×3 (espace tridimensionnel \mathbb{R}^3). Il ne faut cependant pas le confondre avec une matrice

décrivant un changement de système de coordonnées. Une grandeur physique est invariante par rapport à un changement de coordonnées. En particulier, la norme d'un vecteur ($\|\mathbf{E}\|^2, \|\mathbf{J}\|^2$) et le produit scalaire de deux vecteurs ($\mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{E}^T \mathbf{J} = \mathbf{J}^T \mathbf{E}$) doivent être indépendants des repères choisis.

Un changement du repère est représenté par une matrice de transformation \mathbf{U} orthogonale (repères unitaires),

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}'_1 \\ \mathbf{e}'_2 \\ \mathbf{e}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix},$$

$$|\mathbf{U}| = \pm 1, \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^T \text{ (}\mathbf{U}^T \text{ est la matrice } \mathbf{U} \text{ transposée, § 2.2.3).}$$

Les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{J} se transforment selon

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' &= \mathbf{U}\mathbf{E}, \mathbf{J}' = \mathbf{U}\mathbf{J}, \mathbf{E}'^T \mathbf{J}' = \mathbf{E}^T \mathbf{U}^T \mathbf{U} \mathbf{J} = \mathbf{E}^T \mathbf{J}, \\ E'_m &= \sum_n u_{mn} E_n; J'_m = \sum_n u_{mn} J_n. \end{aligned} \quad (6.5)$$

La conductibilité σ_{mn} relie \mathbf{J} et \mathbf{E} , et également \mathbf{J}' et \mathbf{E}' :

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}, \mathbf{J}' = \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{E}'.$$

L'invariance du produit $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{J}' \cdot \mathbf{E}'$ montre que $\mathbf{E}'^T \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{E}$ doit être invariant. A l'aide de (6.5), on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{-1} \mathbf{J}' &= \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{U}^{-1} \mathbf{E}', \text{ donc } \mathbf{J}' = \mathbf{U} \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{U}^T \mathbf{E}', \\ \boldsymbol{\sigma}' &= \mathbf{U} \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{U}^T, \\ \sigma'_{mn} &= \sum_p \sum_q u_{mp} u_{nq} \sigma_{pq}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Pour les tenseurs de rang supérieur (qui ne peuvent plus être décrits par des matrices), on procède de manière analogue. Ainsi, en exprimant (6.4) dans deux repères différents,

$$\mathbf{B}(\text{rang } N) = \boldsymbol{\sigma}(\text{rang } M + N) \quad \mathbf{A}(\text{rang } M),$$

et

$$\mathbf{B}'(\text{rang } N) = \boldsymbol{\sigma}'(\text{rang } M + N) \quad \mathbf{A}'(\text{rang } M),$$

et en connaissant les transformations des tenseurs de rang M et N , on dérive la transformation du tenseur de rang $M + N$. Pour un tenseur de rang τ , on obtient:

$$\underset{\tau}{\sigma'}_{mnop\dots} = \sum_{rstu\dots}^3 \underset{\tau \text{ facteurs}}{u_{mr} u_{ns} u_{ot} u_{pu} \dots} \underset{\tau}{\sigma}_{rstu\dots}. \quad (6.7)$$

On peut utiliser (6.7) pour caractériser la notion de tenseur. Un tenseur est défini par la manière dont il se transforme. En d'autres termes, un tenseur représente une entité qui ne dépend pas du choix du repère.

Soit $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ un vecteur de coordonnées qui se transforme d'après (6.5). Les produits de τ coordonnées se transforment alors selon (6.7):

$$x'_m = \sum_p^3 u_{mp} x_p; \text{ donc } x'_m x'_n = \sum_p^3 \sum_q^3 u_{mp} u_{nq} x_p x_q, \quad (\tau = 2) \quad (6.8)$$

$$x'_m x'_n x'_o = \sum_{pqr}^3 u_{mp} u_{nq} u_{or} x_p x_q x_r. \quad (\tau = 3) \quad (6.9)$$

Les produits $x_m x_n$ peuvent être assimilés à un tenseur de rang 2, les produits $x_m x_n x_o$ à un tenseur de rang 3, etc. Il s'agit cependant de tenseurs dits totalement symétriques dans les indices: puisque $x_m x_n = x_n x_m$, le terme (12) est égal au terme (21); dans le cas de $\tau = 3$, les termes (123), (231), (312), (213), (132), (321) sont tous égaux entre eux. Compte tenu de cette restriction, les produits des coordonnées permettent d'obtenir rapidement la transformation d'un tenseur.

EXEMPLE $(x'_1, x'_2, x'_3) = (x_1, x_2, -x_3)$

$$\begin{aligned} x_i'^2 &= x_i^2 \quad (i = 1, 2, 3) \\ x'_1 x'_2 &= x_1 x_2 \\ x'_1 x'_3 &= -x_1 x_3 \\ x'_2 x'_3 &= -x_2 x_3. \end{aligned}$$

Une inversion de la coordonnée \mathbf{e}_3 en $-\mathbf{e}_3$ transforme donc le tenseur σ en

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Si la matrice de transformation \mathbf{U} permute les coordonnées x_i , il faut en général appliquer la relation (6.7), qui s'adapte aisément au calcul numérique par ordinateur.

6.2.3 Principe de Neumann

Nous avons mentionné plus haut que les propriétés physiques d'un cristal correspondent à sa symétrie. En effet, une opération de symétrie représente une invariance de toutes les propriétés du cristal. La symétrie de la propriété (par exemple de la conductibilité) peut cependant être supérieure à celle du cristal. C'est l'origine du *principe de Neumann*:

Le groupe de symétrie de toute propriété est un super-groupe, soit trivial soit non trivial, du groupe ponctuel du cristal.

Il s'ensuit que la symétrie d'un cristal est le sous-groupe commun à tous les groupes de symétrie de ses propriétés.

Comme exemple, décrivons le cas du tenseur de rang 2, σ_{mn} :

- Centre de symétrie $\bar{1}$. Le centre de symétrie transforme un vecteur \mathbf{x} en $\mathbf{x}' = -\mathbf{x} = (-x_1, -x_2, -x_3)$. Les produits de deux coordonnées sont donc invariants, $x'_m x'_n = x_m x_n$, et la transformation $\bar{1}$ ne change pas la représentation du tenseur: $\sigma'_{mn} = \sigma_{mn}$. Un tenseur du rang 2 possède donc la symétrie intrinsèque $\bar{1}$; la propriété correspondante est centrosymétrique, même si le cristal ne l'est pas. Si l'on inverse la direction du champ électrique, on inverse toujours également la direction du courant. Ceci n'est pas valable pour la conductibilité non linéaire.
- Réflexion \mathbf{m} perpendiculaire à \mathbf{e}_3 . Le vecteur \mathbf{x} se transforme en $\mathbf{x}' = (x_1, x_2, -x_3)$. La transformation de σ_{mn} a été décrite ci-dessus (§ 6.2.2):

$$\sigma'_{mn} = \begin{cases} -\sigma_{mn}, & \text{pour } m \neq n; m \text{ ou } n = 3 \\ \sigma_{mn} & \text{autrement} \end{cases}$$

Si le cristal possède la symétrie \mathbf{m} (\mathbf{e}_3 perpendiculaire au plan de réflexion), le tenseur doit également posséder cette même symétrie, $\sigma'_{mn} = \sigma_{mn}$, et par

conséquent $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{32} = 0$. De la symétrie propre $\bar{1}$ du tenseur, il découle que cette condition est également valable pour les groupes 2 et 2/m:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{groupes 2, m, 2/m} \\ \text{(monoclinique, axe unique } \mathbf{e}_3) \end{array} \quad (6.10)$$

- Les trois groupes orthorhombiques 222, mm2 et mmm possèdent des axes binaires ou des plans de réflexion dans les trois directions \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 et \mathbf{e}_3 :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{groupes 222, mm2, mmm} \\ \text{(orthorhombique)} \end{array} \quad (6.11)$$

- Supposons la présence d'un axe quaternaire parallèle à \mathbf{e}_3 . Le vecteur \mathbf{x} se transforme en $\mathbf{x}' = (-x_2, x_1, x_3)$. L'équation (6.6) donne:

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma_{22} & -\sigma_{21} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{12} & \sigma_{11} & \sigma_{13} \\ -\sigma_{32} & \sigma_{31} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad \text{et } \sigma' = \sigma \text{ d'après Neumann.}$$

On obtient le même résultat pour un axe ternaire ou sénaire. Pour les classes de Laue (§ 2.5.7) $\bar{3}$, 4/m, 6/m, on obtient ainsi:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ -\sigma_{12} & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{groupes } \bar{3}, \bar{3} \\ 4, \bar{4}, 4/m \\ 6, \bar{6}, 6/m \end{array} \quad (6.12)$$

- Pour les classes 4/mmm, $\bar{3}m$ et 6/mmm, l'équation (6.12) combinée avec la réflexion perpendiculaire à \mathbf{e}_1 donne:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{classes de Laue} \\ \bar{3}m, 4/mmm, 6/mmm \end{array} \quad (6.13)$$

- Un axe ternaire le long de $[111] = \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3$ transforme \mathbf{x} en $\mathbf{x}' = (x_2, x_3, x_1)$, d'où l'on dérive les conditions $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$; $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31}$; $\sigma_{21} = \sigma_{32} = \sigma_{13}$. Pour le groupe cubique 23, ces conditions s'ajoutent à celles obtenues pour mmm (6.11). Le tenseur du rang 2 est donc *isotrope* pour le groupe 23 et également pour les autres groupes cubiques:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{groupes cubiques, isotropes par} \\ \text{rapport à un tenseur du rang 2} \end{array} \quad (6.14)$$

Pour un *tenseur symétrique* du rang 2, $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$. On distingue alors cinq cas:

triclinique : 6 termes; *uniaxial* 3, 4, 6 : 2 termes;
monoclinique : 4 termes; *cubique* : 1 terme, *isotrope*;
orthorhombique : 3 termes.

6.2.4 Vecteurs polaires et vecteurs axiaux

On appelle *polaires* les vecteurs qui se transforment comme (6.5). Le produit vectoriel de deux vecteurs polaires \mathbf{p} et \mathbf{q} , $\mathbf{r} = \mathbf{p} \times \mathbf{q}$ est également considéré comme vecteur. Les propriétés de transformation de \mathbf{r} diffèrent cependant de celles de \mathbf{p} et \mathbf{q} : \mathbf{r} est invariant par rapport à un plan de réflexion perpendiculaire au vecteur et inversé par un plan de réflexion parallèle au vecteur. La symétrie de \mathbf{p} et \mathbf{q} est ∞m , celle de \mathbf{r} ∞/m . \mathbf{r} est un *vecteur axial*. Comme exemple, citons le champ magnétique \mathbf{H} . Si les composantes de \mathbf{p} et \mathbf{q} sont p_i et q_i respectivement, les composantes de \mathbf{r} sont:

$$\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3) = [(p_2q_3 - p_3q_2), (p_3q_1 - p_1q_3), (p_1q_2 - p_2q_1)]. \quad (6.15)$$

Puisqu'il s'agit de produits de coordonnées, l'équation (6.15) se transforme comme un tenseur de rang 2 ((6.6) et (6.8)). En effet, il s'agit du tenseur antisymétrique

$$\mathbf{p} \times \mathbf{q} = \begin{pmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{pmatrix}; \quad (\mathbf{p} \times \mathbf{q})_{mn} = p_m q_n - p_n q_m. \quad (6.16)$$

La transformation de $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ par la matrice \mathbf{U} s'obtient aisément en utilisant ou (6.15), ou (6.16) et (6.6),

$$r'_1 = (u_{22}u_{33} - u_{23}u_{32})r_1 + (u_{23}u_{31} - u_{21}u_{33})r_2 + (u_{21}u_{32} - u_{22}u_{31})r_3 \quad (6.17)$$

et des expressions analogues pour r'_2 et r'_3 . Les sous-déterminants $u_{mp}u_{nq} - u_{mq}u_{np}$ sont proportionnels aux coefficients v de la matrice inverse U^{-1} , par exemple:

$$(u_{23}u_{31} - u_{21}u_{33}) = |U|v_{21}.$$

Pour une matrice orthogonale, $|U| = \pm 1$, $v_{21} = u_{12}$, et l'équation (6.17) devient

$$\mathbf{r}' = \pm U\mathbf{r}, \quad r'_m = \pm \sum_n^3 u_{mn}r_n, \quad (6.18)$$

+ pour une rotation

– pour une roto-inversion.

Un tenseur qui relie deux vecteurs axiaux se transforme comme celui qui relie deux vecteurs polaires. Ainsi, la susceptibilité magnétique reliant le champ magnétique avec l'aimantation est un tenseur polaire de rang 2.

Par ailleurs, la susceptibilité magnéto-électrique, c'est-à-dire l'aimantation d'un cristal obtenu par l'application d'un champ électrique, est décrite par un tenseur axial de rang 2 (aussi nommé pseudo-tenseur), qui se transforme comme:

$$\sigma'_{mn} = \pm \sum_p^3 \sum_q^3 u_{mp}u_{nq}\sigma_{pq}, \quad + \text{ pour rotation, } - \text{ pour roto-inversion.} \quad (6.19)$$

Un tenseur axial de rang 2 s'annule en présence d'un centre de symétrie $\bar{1}$. Pour une réflexion m perpendiculaire à \mathbf{e}_3 , seuls σ_{13} , σ_{23} , σ_{31} , σ_{32} subsistent; tandis que pour un axe binaire, on obtient (6.10). Notons encore qu'il existe aussi le pseudo-scalaire (tenseur axial de rang 0), par exemple le pouvoir rotatoire d'une solution optiquement active.

6.2.5 Tenseurs de rang 2: surface de référence

Un tenseur général de rang 2 peut être considéré comme la somme d'un tenseur symétrique et d'un tenseur antisymétrique:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sigma(s) + \sigma(a) \\ \sigma(s)_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ij} + \sigma_{ji}); & \sigma(a)_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ij} - \sigma_{ji}) \\ \sigma(s)_{ji} &= \sigma(s)_{ij}; & \sigma(a)_{ji} &= -\sigma(a)_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (6.20)$$

Le tenseur antisymétrique décrit une partie transversale pure \mathbf{B}_a de l'effet \mathbf{B} : $\mathbf{B}_a = \boldsymbol{\sigma}(a)\mathbf{A}$, $\mathbf{B}_a \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A}^T \boldsymbol{\sigma}(a)^T \mathbf{A} = 0$ pour tout vecteur \mathbf{A} . Le vecteur \mathbf{B}_a est également perpendiculaire à l'axe de $\boldsymbol{\sigma}(a)$, c'est-à-dire à la direction du vecteur axial $[\boldsymbol{\sigma}(a)_{23}, \boldsymbol{\sigma}(a)_{31}, \boldsymbol{\sigma}(a)_{12}]$. Ce vecteur est le vecteur propre réel de $\boldsymbol{\sigma}(a)$ avec une valeur propre égale à zéro. Il ne faut pas confondre le vecteur \mathbf{B}_a avec la partie transversale \mathbf{B}_T décrite ci-après.

Expérimentalement, il s'avère que \mathbf{B}_a est difficile à mesurer. Cependant, la majeure partie des tenseurs du rang 2 d'intérêt physique sont symétriques avec $\boldsymbol{\sigma}(a) = \mathbf{0}$. Nous montrerons cette caractéristique pour les propriétés d'équilibre (§ 6.4.1, 6.4.2 et 6.4.6).

La relation tensorielle $\mathbf{B} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{A}$ implique que \mathbf{B} et \mathbf{A} ne sont pas nécessairement parallèles, même si $\boldsymbol{\sigma}$ est symétrique. L'effet longitudinal est la projection de \mathbf{B} sur \mathbf{A} , $B_L = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} / \|\mathbf{A}\|$. La propriété longitudinale est donc $\sigma_L = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} / \|\mathbf{A}\|^2$ vu que $\mathbf{B}_L = \sigma_L \mathbf{A}$. L'effet transversal est perpendiculaire à \mathbf{A} : $\mathbf{B}_T \cdot \mathbf{A} = 0$; $\mathbf{B} = \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_T = \sigma_L \mathbf{A} + \mathbf{B}_T$. Si l'on représente le vecteur \mathbf{A} par ses cosinus directeurs $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3) = \|\mathbf{A}\|(l_1, l_2, l_3)$; $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1$, on a:

$$\begin{aligned} B_m &= \|\mathbf{A}\| \sum_n^3 \sigma_{mn} l_n, \\ \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} &= \sum_m^3 A_m B_m = \|\mathbf{A}\|^2 \sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} l_m l_n, \\ \sigma_L &= \sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} l_m l_n. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Les composantes transversales sont $(\sigma_T)_{mn} = \sigma_{mn} - \delta_{mn} \sigma_L$, $\mathbf{B}_T = \boldsymbol{\sigma}_T \mathbf{A}$. Elles ne sont pas dues au tenseur antisymétrique décrit ci-dessus.

Pour les tenseurs de rang supérieur à 2, on peut également définir un effet longitudinal pour chaque direction $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$, ainsi que des effets transversaux (§ 6.4.2).

Dans certaines directions, l'effet transversal \mathbf{B}_T est absent. Pour les tenseurs du rang 2, il suffit de calculer les vecteurs propres de la matrice $\boldsymbol{\sigma}$. En effet, $\mathbf{B}_T = \mathbf{0}$ si \mathbf{A}_0 obéit à

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{A}_0 = \lambda \mathbf{A}_0, \quad (\boldsymbol{\sigma} - \lambda \mathbf{E})\mathbf{A}_0 = \mathbf{0},$$

\mathbf{E} étant la matrice d'unité, $E_{mn} = \delta_{mn}$. Si $\boldsymbol{\sigma}$ est symétrique, les trois vecteurs \mathbf{A}_0 et valeurs propres λ sont réels.

On peut représenter le tenseur $\boldsymbol{\sigma}$ par la surface de 2^{ème} ordre

$$\sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \sigma_{mn} x_m x_n = 1.$$

Cette expression représente seulement la partie symétrique, puisque pour $m \neq n$ on obtient le terme $(\sigma_{mn} + \sigma_{nm})x_m x_n$. Supposons que les *valeurs propres* de σ soient *toutes positives*. La surface est alors un ellipsoïde:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{11}x_1^2 + \sigma_{22}x_2^2 + \sigma_{33}x_3^2 + 2\sigma_{12}x_1x_2 + 2\sigma_{13}x_1x_3 + 2\sigma_{23}x_2x_3 = 1. \\ \text{ellipsoïde de référence.} \end{aligned} \right\} \quad (6.22)$$

Soit \mathbf{r} le vecteur qui va de l'origine du système de coordonnées au point $P(x_1, x_2, x_3)$ sur l'ellipsoïde,

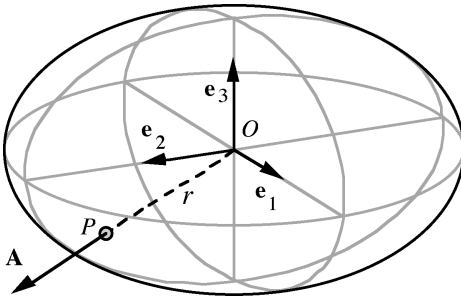
$$(x_1, x_2, x_3) = r(l_1, l_2, l_3), \quad l_i = \text{cosinus directeur de } \mathbf{r}, \text{ et } r = \|\mathbf{r}\|,$$

$$\sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} x_m x_n = r^2 \sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} l_m l_n = r^2 \sigma_L = 1,$$

$$r = \frac{1}{\sqrt{\sigma_L}} \quad (\text{fig.6.2}). \quad (6.23)$$

Le plan tangent à l'ellipsoïde au point $P(x_1, x_2, x_3)$ est

$$\left. \begin{aligned} r \sum_m^3 \left\{ \sum_n^3 \sigma_{mn} l_n \right\} x'_m &= p_1 x'_1 + p_2 x'_2 + p_3 x'_3 = \mathbf{p}^T \mathbf{r}' = 1. \\ \mathbf{p} &= \sigma \mathbf{r}, \quad p_m = r \sum_n^3 \sigma_{mn} l_n; \text{ plan tangent.} \end{aligned} \right\} \quad (6.24)$$



$$B_L = \sigma_L \|\mathbf{A}\|$$

$$r = 1 / \sqrt{\sigma_L}$$

Fig. 6.2 La distance de l'origine O au point $P(x_1, x_2, x_3)$ dans la direction du vecteur \mathbf{A} (par exemple champ électrique) est égale à $r = 1 / \sqrt{\sigma_L}$, σ_L étant la propriété longitudinale (par exemple conductibilité longitudinale parallèle au champ électrique).

En effet, le plan $\mathbf{p}^T \mathbf{r}' = \mathbf{r}^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{r}' = 1$ et l'ellipsoïde $\mathbf{r}^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{r} = \sum \sum \sigma_{mn} x_m x_n = 1$ n'ont qu'un seul point en commun: $\mathbf{r}^T \boldsymbol{\sigma} (\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0$ implique que $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ si les valeurs propres de $\boldsymbol{\sigma}$ sont toutes différentes de zéro. Le vecteur \mathbf{p} est la normale au plan tangent. Sa direction est celle de \mathbf{B} (fig. 6.3),

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{A} = (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{r}) \frac{\|\mathbf{A}\|}{r} = \frac{\|\mathbf{A}\|}{r} \mathbf{p}. \quad (6.25)$$

En choisissant comme système de coordonnées les vecteurs propres de $\boldsymbol{\sigma}$, le tenseur se réduit à une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres $\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III}$. L'ellipsoïde de référence devient $\sigma_I x_1^2 + \sigma_{II} x_2^2 + \sigma_{III} x_3^2 = 1$, et ses demi-axes sont $1/\sqrt{\sigma_I}, 1/\sqrt{\sigma_{II}}, 1/\sqrt{\sigma_{III}}$. Si une ou deux valeurs propres sont négatives, la surface de référence est un hyperboloïde. Si $\sigma_{III} < 0, \sigma_I$ et $\sigma_{II} > 0$, il faut considérer les deux surfaces:

$$\begin{aligned} \sigma_I x_1^2 + \sigma_{II} x_2^2 - |\sigma_{III}| x_3^2 &= 1, \text{ effet longitudinal positif;} \\ \sigma_I x_1^2 + \sigma_{II} x_2^2 - |\sigma_{III}| x_3^2 &= -1, \text{ effet longitudinal négatif.} \end{aligned}$$

La figure 6.4 montre la construction analogue à celle de la figure 6.3.

La symétrie ponctuelle d'un ellipsoïde ou hyperboloïde est *mmm*. *La symétrie propre d'un tenseur symétrique du rang 2 est donc mmm*. A l'aide du principe de Neumann (§ 6.2.3), on déduit la symétrie des ellipsoïdes pour différents systèmes cristallins:

- triclinique: les six termes du tenseur correspondent aux trois valeurs propres et aux trois angles d'orientation de l'ellipsoïde; différentes propriétés sont représentées par des ellipsoïdes de différentes orientations;

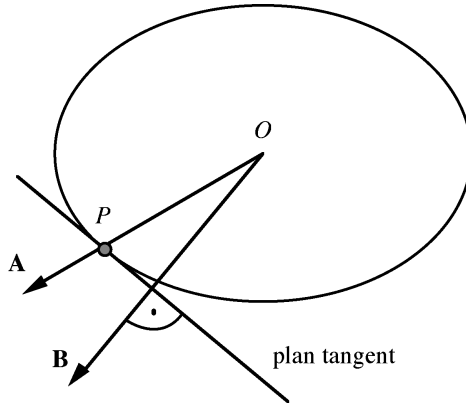


Fig. 6.3 La normale du plan tangent au point P de la figure 6.2 indique la direction de \mathbf{B} (par exemple \mathbf{A} = champ électrique, \mathbf{B} = courant).

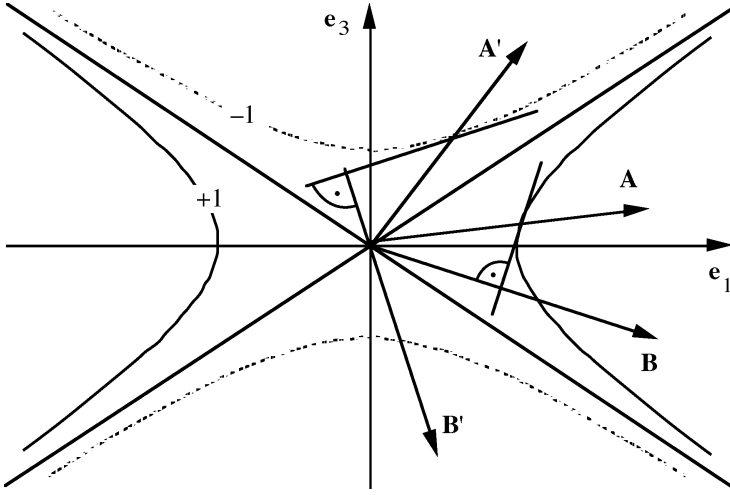


Fig. 6.4 Hyperboloïdes dans le plan $x_2 = 0$. **A**, **B**: effet longitudinal positif; **A'**, **B'**: effet longitudinal négatif.

- monoclinique; un vecteur propre est nécessairement parallèle à l'axe binaire ou à la normale au plan de réflexion; les quatre termes du tenseur (6.10) correspondent aux trois valeurs propres et à un seul angle d'orientation;
- orthorhombique; l'orientation de l'ellipsoïde est prescrite par la symétrie; les trois termes du tenseur (6.11) correspondent aux trois valeurs propres;
- trigonal, tétragonal, hexagonal; le tenseur est représenté par un ellipsoïde de révolution, dont l'axe principal est parallèle à l'axe unique; les deux termes du tenseur (6.13) correspondent aux deux valeurs propres parallèle et perpendiculaire à l'axe unique;
- cubique; le tenseur (6.14) est représenté par une sphère; toutes les valeurs propres sont identiques; le cristal est isotrope par rapport à un tenseur de rang 2.

La propriété inverse est représentée par la matrice inverse $\sigma^{-1} : \mathbf{B} = \sigma \mathbf{A}$, donc $\mathbf{A} = \sigma^{-1} \mathbf{B}$. Si σ est la conductibilité, σ^{-1} est la résistance. Le tenseur σ^{-1} est représenté par l'ellipsoïde dont les axes principaux sont $\sqrt{\sigma_I}$, $\sqrt{\sigma_{II}}$, $\sqrt{\sigma_{III}}$. Pour les tenseurs inverses d'ordre supérieur, l'analogie avec les matrices n'existe pas.

La norme de \mathbf{B} est donnée par $\|\mathbf{B}\|^2 = \mathbf{B}^T \mathbf{B} = \mathbf{A}^T \sigma \sigma \mathbf{A}$ (σ symétrique). Inversément, on obtient $\|\mathbf{A}\|^2 = \mathbf{B}^T [\sigma \sigma]^{-1} \mathbf{B}$. Soit $\mathbf{B} = \|\mathbf{B}\| (b_1, b_2, b_3)$, b_i étant les cosinus directeurs de \mathbf{B} , et $[\sigma \sigma]^{-1} = \mathbf{S}$:

$$\|\mathbf{A}\|^2 = \|\mathbf{B}\|^2 \sum_m \sum_n^3 S_{mn} b_m b_n, \text{ et pour } \|\mathbf{A}\| = 1 :$$

$$\|\mathbf{B}\| = \left(\sum_m^3 \sum_n^3 S_{mn} b_m b_n \right)^{-1/2}. \quad (6.26)$$

L'ellipsoïde $\sum \sum S_{mn} x_m x_n = 1$ (fig. 6.5) représente la valeur de $\|\mathbf{B}\|$ pour $\|\mathbf{A}\| = 1$. En se référant aux vecteurs propres de $\boldsymbol{\sigma}$, son équation est:

$$\frac{x_1^2}{\sigma_1^2} + \frac{x_2^2}{\sigma_2^2} + \frac{x_3^2}{\sigma_3^2} = 1. \quad (6.27)$$

REMARQUES

- On pourrait construire une surface dont la longueur du rayon parallèle à \mathbf{A} représenterait la propriété longitudinale. Une telle surface n'est cependant pas de deuxième ordre. La surface

$$r^{-3} \sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} x_m x_n = 1; \quad r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$$

possède la propriété que la distance de l'origine à la surface dans la direction du vecteur \mathbf{A} est égale à σ_L .

- Pour déterminer le tenseur $\boldsymbol{\sigma}$, on mesure les effets longitudinaux dans différentes directions (6 pour un tenseur du rang 2). Une composante antisymétrique éventuelle ne serait pas prise en considération puisqu'elle ne créerait que des effets transversaux.

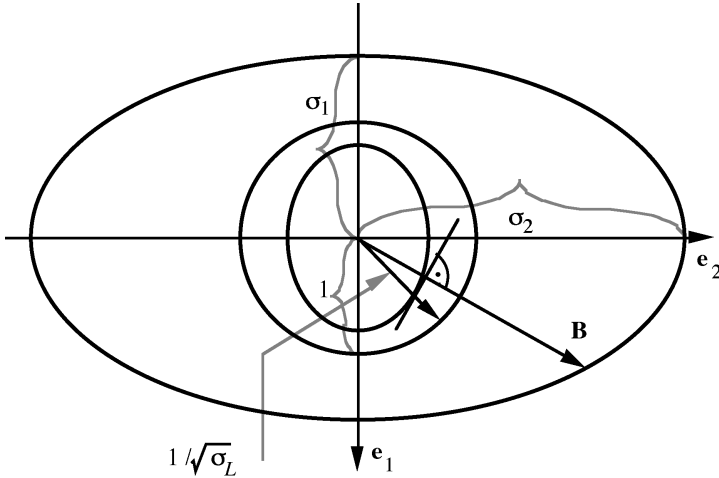


Fig. 6.5 Ellipsoïde représentant la valeur de $\|\mathbf{B}\|$ pour $\|\mathbf{A}\| = 1$; sphère de rayon 1; ellipsoïde de référence (par exemple \mathbf{A} = champ électrique, \mathbf{B} = courant).

6.3 Contraintes et déformations

6.3.1 Tenseur des contraintes mécaniques

Considérons des forces agissant sur un élément de volume d'un corps solide en forme de parallélépipède (fig. 6.6).

Une contrainte est une force par unité de surface. Elle agit de manière opposée sur deux faces parallèles (il s'agit d'un *couple*). En particulier, σ_{mn} est la contrainte parallèle à \mathbf{e}_m agissant sur la face perpendiculaire à \mathbf{e}_n . Les contraintes σ_{mm} normales aux faces sont *positives* dans le cas d'une *extension* du solide.

La composante du moment du couple dans la direction \mathbf{e}_1 est donnée par:

$$M_1 = \Delta_2 \mathbf{e}_2 \times (\sigma_{32} \Delta_1 \Delta_3) \mathbf{e}_3 + \Delta_3 \mathbf{e}_3 \times (\sigma_{23} \Delta_1 \Delta_2) \mathbf{e}_2 = \delta V (\sigma_{32} - \sigma_{23}) \mathbf{e}_1. \quad (6.28)$$

Le moment du couple résultant de tous les σ_{mn} est donc:

$$\mathbf{M} = -\delta V [(\sigma_{23} - \sigma_{32}) \mathbf{e}_1 + (\sigma_{31} - \sigma_{13}) \mathbf{e}_2 + (\sigma_{12} - \sigma_{21}) \mathbf{e}_3]. \quad (6.29)$$

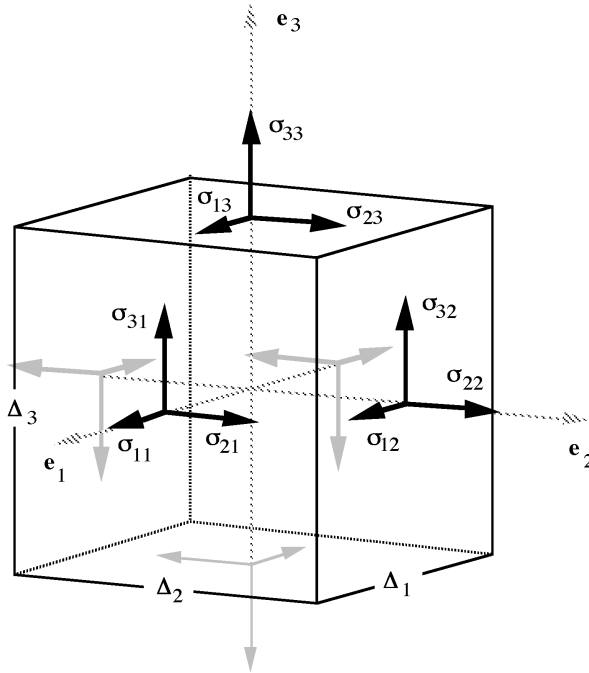


Fig. 6.6 Contraintes agissant sur un parallélépipède en équilibre statique; dimensions $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$; volume δV .

Il s'agit d'un vecteur axial. Si l'élément de volume est en équilibre, $\mathbf{M} = 0$. Il s'ensuit que

$$\sigma_{mn} = \sigma_{nm}. \quad (6.30)$$

Le tenseur des contraintes est symétrique. Pour les contraintes inhomogènes où σ_{mn} est une fonction de la position, il convient de consulter J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*.

Calculons les forces exercées sur un plan d'orientation $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$; $\|\mathbf{l}\| = 1$. On suppose que le tétraèdre de la figure 6.7 est en équilibre. La résultante de toutes les forces agissant sur ses faces est donc zéro. En désignant la surface du triangle OP_iP_j par S_{ij} , on obtient pour la composante f_1 de la force \mathbf{f} :

$$f_1 = \sigma_{11}S_{23} + \sigma_{12}S_{13} + \sigma_{13}S_{12}.$$

La contrainte \mathbf{p} est

$$\mathbf{p} = \mathbf{f}/S_{123}, \quad S_{123} \text{ étant la surface du triangle } P_1P_2P_3.$$

Comme le rapport des surfaces est $S_{ij}/S_{123} = l_k (i \neq j \neq k \neq i)$, il vient que

$$p_m = \sum_n \sigma_{mn} l_n; \quad \mathbf{p} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{l}. \quad (6.31)$$

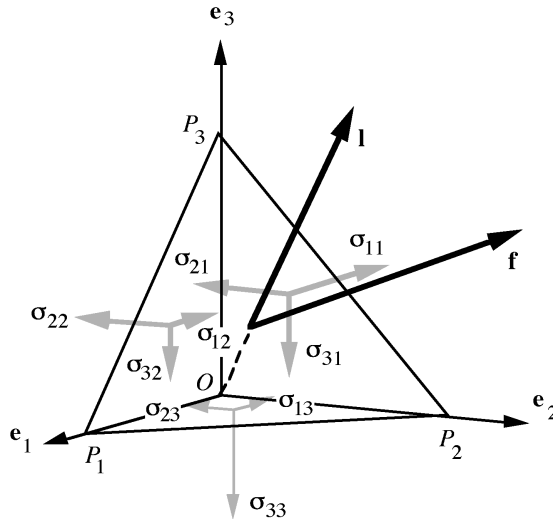


Fig. 6.7 Contraintes sur les faces d'un tétraèdre.

La composante longitudinale, normale au plan est égale à

$$p_L = \sum_m^3 \sum_n^3 \sigma_{mn} l_m l_n. \quad (6.32)$$

L'ellipsoïde de référence $\sum \sum \sigma_{mn} x_m x_n = 1$ représente

- la contrainte parallèle à \mathbf{l} (distance origine-surface = $1/\sqrt{p_L}$);
- la direction de la contrainte totale \mathbf{p} agissant sur le plan (normale au plan tangent).

Une *contrainte uniaxiale* σ parallèle à la direction $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$ est donnée par le tenseur $\sigma_{mn} = \sigma l_m l_n$:

$$\sigma \begin{pmatrix} l_1^2 & l_1 l_2 & l_1 l_3 \\ l_1 l_2 & l_2^2 & l_2 l_3 \\ l_1 l_3 & l_2 l_3 & l_3^2 \end{pmatrix}, \quad \text{contrainte uniaxiale.} \quad (6.33)$$

En effet, l'équation (6.31) devient $p_m = \sigma \sum_n l_m l_n^2 = \sigma l_m$. Toute contrainte peut être décomposée d'après trois contraintes uniaxiales mutuellement perpendiculaires (les trois vecteurs propres et les trois valeurs propres de σ). La *pression hydrostatique* par exemple est donnée par

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

6.3.2 Tenseur des déformations

La déformation longitudinale homogène d'un solide, par exemple d'une barre métallique (fig. 6.8), est définie comme l'allongement par unité de longueur du corps non déformé:

$$\varepsilon = \frac{L' - L}{L} = \frac{u}{L} \quad (6.34)$$

Par analogie, le cisaillement homogène d'un parallélépipède (fig. 6.8) est le rapport du déplacement causé par la déformation et de la dimension du solide perpendiculaire au déplacement:

$$\gamma = \frac{u}{H} \approx \text{angle de cisaillement} \quad (6.35)$$

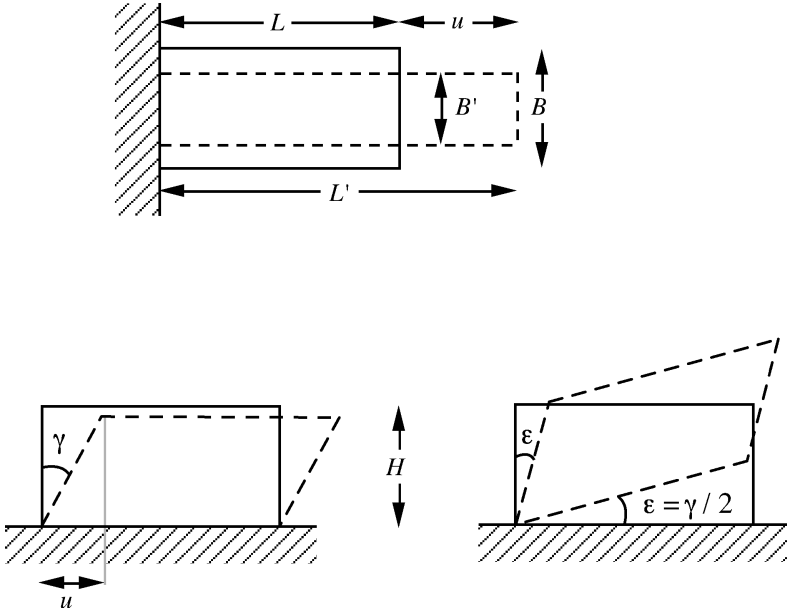


Fig. 6.8 Déformation longitudinale et cisaillement.

Une rotation du corps déformé permet une description alternative par l'angle $\varepsilon = \gamma/2$.

En général, on mesure la déformation homogène d'un corps par le déplacement relatif de deux points P_1 et P_2 séparés par le vecteur \mathbf{r} , le système de coordonnées restant invariant (fig. 6.9). La déformation déplace le point $P_1(x_i)$ au point $P'_1(x_i + \xi_i)$, et le point $P_2(x_i + r_i)$ à $P'_2(x_i + r_i + \xi_i + u_i)$. Le vecteur $\mathbf{r} + \mathbf{u}$ donne la position relative des deux points après la déformation. Par analogie à (6.34) et (6.35), le tenseur des déformations \mathbf{e} exprime le déplacement \mathbf{u} par unité de longueur de \mathbf{r} . On développe les composantes de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en série de Taylor,

$$u_m = \sum_n \frac{\partial u_m}{\partial r_n} r_n + \frac{1}{2!} \sum_n \sum_p \frac{\partial^2 u_m}{\partial r_n \partial r_p} r_n r_p + \dots$$

En ne retenant que les termes linéaires, on obtient le *tenseur des déformations*,

$$\mathbf{u} = \mathbf{e} \mathbf{r}; \quad e_{mn} = \frac{\partial u_m}{\partial r_n}. \quad (6.36)$$

Les e_{mn} sont des nombres sans dimension.

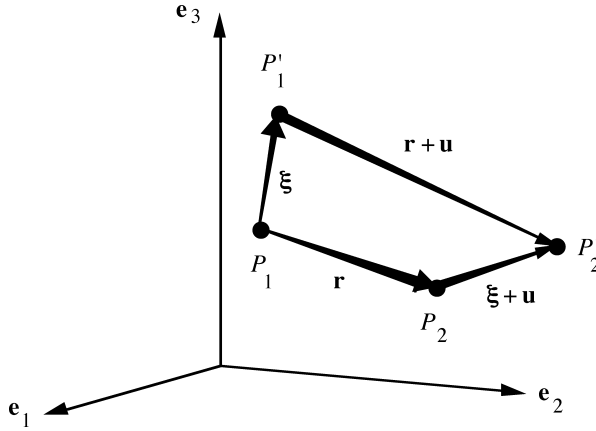


Fig. 6.9 Description de la déformation homogène d'un corps.

Dans le cas de déformations inhomogènes, on considère le comportement de deux points P_1 et P_2 très rapprochés; \mathbf{u} et \mathbf{e} sont des fonctions de la position (x_1, x_2, x_3) .

D'après (6.20), on décompose \mathbf{e} en tenseurs symétrique et antisymétrique:

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{mn} + \mathbf{e}_{nm}); \quad \rho_{mn} = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{mn} - \mathbf{e}_{nm}). \quad (6.37)$$

La partie antisymétrique $\boldsymbol{\rho}$ exprime une rotation du solide autour du vecteur propre \mathbf{v}_0 de $\boldsymbol{\rho}$ possédant la valeur propre 0, $\boldsymbol{\rho} \mathbf{v}_0 = 0$,

$$\mathbf{v}_0 = (\rho_{23}, \rho_{31}, \rho_{12})^T = (\mathbf{e}_{23} - \mathbf{e}_{32}, \mathbf{e}_{31} - \mathbf{e}_{13}, \mathbf{e}_{12} - \mathbf{e}_{21})^T. \quad (6.38)$$

La partie antisymétrique du vecteur \mathbf{u} , $\mathbf{u}_a = \boldsymbol{\rho} \mathbf{r}$ est perpendiculaire à \mathbf{r} et à \mathbf{v}_0 : $\mathbf{r}^T \mathbf{u}_a = \mathbf{r}^T \boldsymbol{\rho} \mathbf{r} = 0$, $\mathbf{v}_0^T \mathbf{u}_a = \mathbf{v}_0^T \boldsymbol{\rho} \mathbf{r} = 0$. Par conséquent, \mathbf{u}_a ne contribue pas à la déformation du solide. La déformation proprement dite, après soustraction des mouvements du corps rigide, est exprimée par le *tenseur symétrique* ε ,

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{r}. \quad (6.39)$$

Dans le cas de déformations inhomogènes, les rotations locales peuvent exister, toutefois sans contribuer à l'énergie de déformation. La figure 6.10 illustre la signification des tenseurs \mathbf{e} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\rho}$. Les termes ε_{ii} représentent les effets longitudinaux (élongations, contractions), alors que les termes $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ représentent les cisaillements.

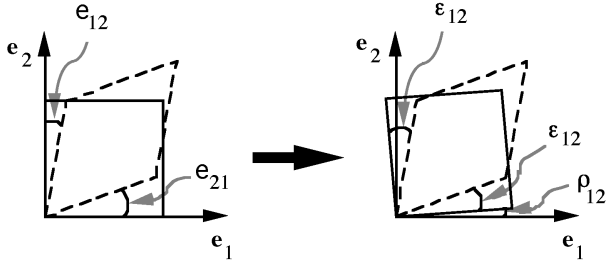


Fig. 6.10 Illustration des tenseurs \mathbf{e} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\rho}$.

L'ellipsoïde de référence $\sum \varepsilon_{ij} x_i x_j = 1$ représente:

- la déformation longitudinale parallèle à \mathbf{l} (distance origine-surface $1/\sqrt{\varepsilon_L}$);
- la direction du déplacement relatif \mathbf{u} de deux points séparés par le vecteur \mathbf{l} (normale au plan tangent).

EXEMPLE. Sous l'effet d'une déformation homogène $\boldsymbol{\varepsilon}$, un cube de dimension linéaire D , caractérisé par les arêtes $\mathbf{a}_i = D \mathbf{e}_i (i = 1, 2, 3)$, se transforme en un parallélépipède. D'après (6.39), le déplacement \mathbf{u}_1 selon l'arête \mathbf{a}_1 est donné par

$$\mathbf{u}_1 = D\{\varepsilon_{11}\mathbf{e}_1 + \varepsilon_{12}\mathbf{e}_2 + \varepsilon_{13}\mathbf{e}_3\} = D\{\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}\}.$$

Après déformation, l'équation de l'arête est

$$\mathbf{a}'_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{u}_1 = D\{(1 + \varepsilon_{11}), \varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}\}.$$

Pour les autres arêtes, on obtient de manière analogue

$$\mathbf{a}'_2 = D\{\varepsilon_{12}, (1 + \varepsilon_{22}), \varepsilon_{23}\},$$

$$\mathbf{a}'_3 = D\{\varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}, (1 + \varepsilon_{33})\}.$$

En retenant uniquement les termes linéaires, le parallélépipède est caractérisé par:

$$\|\mathbf{a}'_1\| \approx D(1 + \varepsilon_{11}); \quad \|\mathbf{a}'_2\| \approx D(1 + \varepsilon_{22}); \quad \|\mathbf{a}'_3\| \approx D(1 + \varepsilon_{33});$$

$$\cos\alpha_1 \approx \frac{2\varepsilon_{23}}{1 + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}}; \quad \cos\alpha_2 \approx \frac{2\varepsilon_{13}}{1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}}; \quad \cos\alpha_3 \approx \frac{2\varepsilon_{12}}{1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}};$$

$$\alpha_1 \approx \pi/2 - 2\varepsilon_{23}; \quad \alpha_2 \approx \pi/2 - 2\varepsilon_{13}; \quad \alpha_3 \approx \pi/2 - 2\varepsilon_{12}.$$

Le volume après déformation est approximativement:

$$\begin{aligned} V' &\approx D^3(1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) = V(1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}), \\ \frac{V' - V}{V} &\approx \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}. \end{aligned} \quad (6.40)$$

L'équation (6.40) est une bonne approximation, indépendamment de la forme du solide.

6.3.3 Notation de Voigt

Pour les applications, il est parfois utile d'écrire le tenseur des contraintes et celui des déformations comme vecteur de dimension 6. Les indices sont assignés comme suit:

$$\begin{array}{ll} \text{tenseur:} & 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23 \quad 13 \quad 12 \\ \text{«vecteur»:} & 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

Le tenseur des contraintes devient:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \rightarrow (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 \sigma_5 \sigma_6)^T. \quad (6.41)$$

Pour les déformations, on utilise la notation des ingénieurs qui préfèrent utiliser les angles $2\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ (fig. 6.8):

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6/2 & \varepsilon_5/2 \\ \varepsilon_6/2 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4/2 \\ \varepsilon_5/2 & \varepsilon_4/2 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & \varepsilon_5 & \varepsilon_6 \end{pmatrix}^T. \quad (6.42)$$

$\varepsilon_k = 2\varepsilon_{ij} (i \neq j, k = 9 - i - j)$

REMARQUE. Les «vecteurs» ne représentent qu'une notation! Lors d'un changement du système des coordonnées, seules les lois de transformation tensorielle sont applicables.

6.4 Exemples de propriétés tensorielles

Dans la section, nous présentons quelques propriétés d'équilibre des cristaux telles que polarisation électrique, élasticité, piézoélectricité. Les propriétés de transport ne seront pas traitées dans cet ouvrage.

6.4.1 Polarisation électrique: tenseur du rang 2

Dans le vide, le déplacement diélectrique \mathbf{D} est proportionnel au champ électrique \mathbf{E} ,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (6.43)$$

$$\varepsilon_0 = 8,854188 \times 10^{-12} \text{ C/Vm, perméabilité du vide,}$$

$$[D] = \text{Coulomb/m}^2,$$

$$[E] = \text{Volt/m.}$$

$D = \|\mathbf{D}\|$ est la densité de charge induite dans une plaque métallique, ou la densité de charge nécessaire pour créer le champ $E = \|\mathbf{E}\|$ dans un condensateur.

Dans un diélectrique isotrope, la relation entre \mathbf{D} et \mathbf{E} est:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (6.44)$$

où $\varepsilon \geq 1$ est la constante diélectrique du matériel et \mathbf{E} le champ électrique à l'intérieur du matériel. La polarisation électrique \mathbf{P} est définie par:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \mathbf{D}_0 + \mathbf{P}, \\ \mathbf{P} &= \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (6.45)$$

où $\chi \geq 0$ est la susceptibilité électrique du matériel. \mathbf{P} est le moment électrique dipolaire par unité de volume, $P = \|\mathbf{P}\|$ la charge de polarisation par unité de surface normale au vecteur \mathbf{P} . $D = \|\mathbf{D}\|$ exprime également la densité de charge d'un condensateur nécessaire pour maintenir le champ \mathbf{E} à l'intérieur du diélectrique (fig. 6.11).

REMARQUE. Dans le diélectrique, le champ \mathbf{E} créé par un champ externe \mathbf{E}_v homogène dépend en général de la forme du diélectrique. Le diélectrique engendre un champ de dépolarisation \mathbf{E}_d de sorte que $\mathbf{E} = \mathbf{E}_v + \mathbf{E}_d$. Pour la plaque représentée dans la figure 6.11, ces grandeurs sont évidemment données par $\mathbf{E} = \mathbf{E}_v / \varepsilon$, donc $\mathbf{E}_d = -(\varepsilon - 1) \mathbf{E} = -\chi \mathbf{E}$ et $\mathbf{P} = -\varepsilon_0 \mathbf{E}_d$. Pour une longue barre de matériel isotrope dont l'axe est parallèle à \mathbf{E}_v , $\mathbf{E} = \mathbf{E}_v$ et $\mathbf{E}_d = \mathbf{0}$ parce que le champ est continu à travers l'interface vide/solide. En général, \mathbf{E} n'est pas homogène, même si \mathbf{E}_v l'est.

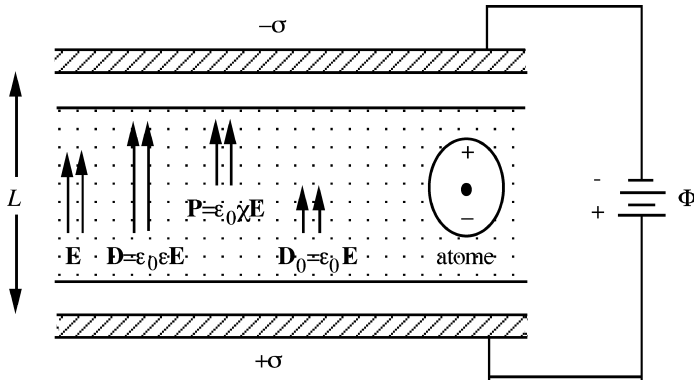


Fig. 6.11 Condensateur contenant un matériel diélectrique isotrope. La valeur du champ \mathbf{E} est $E = \Phi/L$, la densité de charge est $\sigma = D = \epsilon\epsilon_0 E$. Dans les fentes vides, le champ est $E_v = \sigma/\epsilon_0 = \epsilon E > E$. Le champ \mathbf{E} polarise les atomes et induit la polarisation \mathbf{P} .

Dans un diélectrique anisotrope, la relation entre \mathbf{D} et \mathbf{E} est caractérisée par un tenseur de rang 2,

$$\left. \begin{aligned} D_m &= \epsilon_0 \sum_n^3 \epsilon_{mn} E_n, \\ P_m &= \epsilon_0 \sum_n^3 \chi_{mn} E_n, \quad \chi_{mn} = \epsilon_{mn} - \delta_{mn}. \end{aligned} \right\} \quad (6.46)$$

\mathbf{E} , \mathbf{D} et \mathbf{P} ne sont en général pas parallèles. La figure 6.12 montre les relations qui lient ces vecteurs.

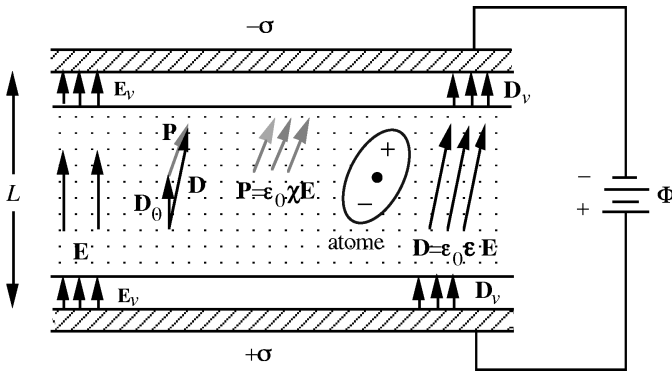


Fig. 6.12 Condensateur contenant un matériel diélectrique anisotrope. Les fentes vides sont très étroites en comparaison avec la distance L . Selon [D.F. NYE, *Physical Properties of Crystals*].

Le potentiel électrostatique est constant à la surface des plaques du condensateur. Dans le vide, le champ \mathbf{E}_V est donc perpendiculaire aux plaques. Le déplacement diélectrique dans le vide est $\mathbf{D}_V = \varepsilon_0 \mathbf{E}_V$, $\|\mathbf{D}_V\| = \sigma$. L'interface cristal/vide obéit aux conditions de continuité suivantes:

- la composante tangentielle du champ électrique et la composante normale du déplacement diélectrique sont continues à travers l'interface;
- la composante normale du champ électrique et la composante tangentielle du déplacement diélectrique peuvent être discontinues à travers l'interface.

La composante tangentielle de \mathbf{E}_V étant zéro, \mathbf{E} est également perpendiculaire aux plaques. La largeur des fentes vides est négligeable par rapport à l'épaisseur du cristal, donc $\|\mathbf{E}\| = \Phi/L$. Une composante tangentielle peut s'ajouter au déplacement diélectrique, c'est-à-dire que \mathbf{D} n'est pas toujours parallèle à \mathbf{D}_V . La composante normale \mathbf{D}_L est égale à \mathbf{D}_V ,

$$D_L = \varepsilon_0 \varepsilon_L \|\mathbf{E}\| = \|\mathbf{D}_V\| = \sigma,$$

$$\varepsilon_L = \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} l_m l_n \quad \text{selon (6.21).}$$

Les cosinus directeurs l_i définissent l'orientation du réseau cristallin par rapport des plaques du condensateur. La susceptibilité longitudinale est

$$\chi_L = \sum_m^3 \sum_n^3 \chi_{mn} l_m l_n = \varepsilon_L - 1; \quad l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1.$$

Dans le vide, le champ est

$$\|\mathbf{E}_V\| = \frac{1}{\varepsilon_0} \|\mathbf{D}_V\| = \varepsilon_L \|\mathbf{E}\|.$$

La capacité C du condensateur par unité de surface est σ/Φ ,

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_L \|\mathbf{E}\| / \Phi = \varepsilon_0 \varepsilon_L / L.$$

La constante diélectrique longitudinale s'obtient à l'aide de la relation:

$$\frac{C \text{ (avec cristal anisotrope)}}{C \text{ (sans diélectrique)}} = \varepsilon_L.$$

Ainsi, on ne mesure pas l'effet transversal. La mesure de ε_L dans six directions différentes suffit pour obtenir le tenseur symétrique d'un cristal triclinique.

Une éventuelle contribution antisymétrique échapperait cependant aux mesures (§ 6.2.5).

Un condensateur avec des plaques de surface F sous tension Φ contient une charge totale $F\sigma$. Son énergie électrostatique est

$$W = \int \Phi d(\sigma F) = F \int L \|\mathbf{E}\| d(\varepsilon_0 \varepsilon_L \|\mathbf{E}\|) = F L \varepsilon_0 \varepsilon_L \int \|\mathbf{E}\| d\|\mathbf{E}\|.$$

L'énergie par unité de volume est alors

$$w = \frac{W}{FL} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_L \|\mathbf{E}\|^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \|\mathbf{E}\|^2 \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} l_m l_n.$$

Posant $\mathbf{E} = \|\mathbf{E}\|(l_1, l_2, l_3)$, on obtient:

$$w = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} E_m E_n = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathbf{E}^T \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.47)$$

Une composante antisymétrique éventuelle n'apporterait aucune contribution à l'énergie puisqu'elle induirait une polarisation, c'est-à-dire une séparation des charges, dans une direction normale au champ. La polarisation transversale impliquée par le tenseur symétrique $\frac{1}{2}(\varepsilon_{mn} + \varepsilon_{nm})$ est liée à l'anisotropie de l'effet longitudinal ε_L . Quant à un tenseur antisymétrique éventuel, par contre, il n'existe aucune justification de son existence et aucun moyen pour l'observer. De manière plus formelle, on raisonne comme suit. L'énergie w ne dépend que de l'état, et non pas de l'histoire, du solide; elle est donc une *fonction d'état*. Il s'ensuit que

$$\text{rot grad } w(\mathbf{E}) = \text{rot } \mathbf{D} = 0;$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial E_m \partial E_n} = \frac{\partial^2 w}{\partial E_n \partial E_m},$$

$$\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}, \text{ le tenseur est symétrique.} \quad (6.48)$$

Notons que $\mathbf{D} = \text{grad } w(\mathbf{E})$ est la normale du plan tangent à l'ellipsoïde de référence (équation (6.25), fig. 6.3).

Les tenseurs compatibles avec différentes symétries ont les formes (6.10), (6.11), (6.13) et (6.14). Les ellipsoïdes de référence sont décrits dans le paragraphe

6.2.5. Les valeurs propres de ε sont toutes positives. Pour un champ électrique alternatif, le tenseur ε varie avec la fréquence.

EXEMPLES

quartz SiO_2 (groupe 32): $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 4,5; \varepsilon_{33} = 4,6$.

rutile TiO_2 (groupe 4/mmm): $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 89; \varepsilon_{33} = 173$
à une fréquence de $4 \cdot 10^8/\text{sec}$.

Les propriétés suivantes sont caractérisées par des tenseurs symétriques de rang 2: susceptibilité magnétique (valeurs propres négatives pour les matériaux diamagnétiques); conductivités électrique et thermique (ces tenseurs sont symétriques selon le principe d'Onsager); dilatation thermique.

6.4.2 Elasticité: tenseur de rang 4

Les coefficients d'élasticité expriment les déformations sous l'effet de contraintes. Les *deux modules* d'élasticité linéaire pour les *solides isotropes* sont bien connus:

- l'effet longitudinal (fig. 6.8), contrainte σ , déformation $\varepsilon = u/L$:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{1}{E} \sigma, E = \text{module de Young.} \\ (\text{loi de Hooke}) \end{array} \right\} \quad (6.49)$$

- le cisaillement (fig. 6.8 et 6.13), contraintes transversale τ , $\gamma = \frac{u}{H}$:

$$\gamma = \frac{1}{G} \tau, G = \text{module de cisaillement.} \quad (6.50)$$

Un barreau soumis à une contrainte longitudinale (6.49) parallèle à son axe subit une contraction ε' perpendiculaire à l'allongement (fig. 6.8):

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon' = \frac{B' - B}{B} = -m \varepsilon = -\frac{m}{E} \sigma \\ \text{avec } m = \text{nombre de Poisson.} \end{array} \right\} \quad (6.51)$$

Le volume du barreau après dilatation $L'B'^2$ ne peut pas être inférieur au volume LB^2 avant déformation, d'où l'on tire que

$$0 \leq m \leq \frac{1}{2}. \quad (6.52)$$

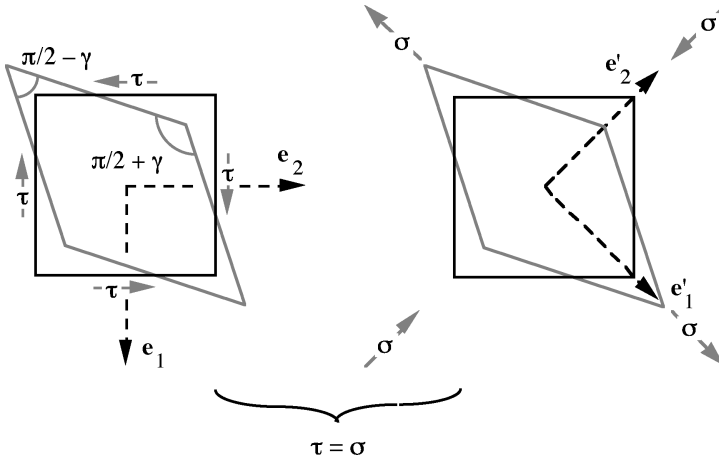


Fig. 6.13 Un changement du repère $(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2) \rightarrow (\mathbf{e}'_1\mathbf{e}'_2)$ transforme les contraintes transversales $\tau = \sigma_{12} = \sigma_{21}$ en contraintes longitudinales $\sigma = \sigma'_{11} = -\sigma'_{22}$.

Un cube d'arête A est soumis à une contrainte transversale τ (fig. 6.13, $\tau = \sigma_{12} = \sigma_{21}$ dans la terminologie du paragraphe 6.3.1). A l'aide du cisaillement γ d'après (6.50), on calcule les diagonales du cube déformé:

$$\left. \begin{array}{l} \text{diagonale longue: } 2A \cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\gamma}{2}\right) \approx \sqrt{2} A \left(1 + \frac{\gamma}{2}\right) \\ \text{diagonale courte: } 2A \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\gamma}{2}\right) \approx \sqrt{2} A \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \end{array} \right\} \gamma = \frac{1}{G} \tau.$$

En changeant le repère $\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2$ en $\mathbf{e}'_1\mathbf{e}'_2$ (fig. 6.13), le tenseur des contraintes se transforme d'après (6.6),

$$\tau \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \tau \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

La contrainte transversale τ équivaut donc à une contrainte de dilatation parallèle à \mathbf{e}'_1 plus une contrainte de compression le long de \mathbf{e}'_2 ; dans la figure 6.13, $\tau = \sigma$. D'après (6.49) et (6.51), les deux diagonales changent comme suit:

$$\left. \begin{array}{l} \text{diagonale longue: } A\sqrt{2}(1 + \varepsilon)(1 + m\varepsilon) \approx A\sqrt{2}[1 + (1 + m)\varepsilon] \\ \text{diagonale courte: } A\sqrt{2}(1 - \varepsilon)(1 - m\varepsilon) \approx A\sqrt{2}[1 - (1 + m)\varepsilon] \end{array} \right\} \varepsilon = \frac{1}{E} \sigma.$$

D'où l'on tire la relation entre G , E et m :

$$\frac{\gamma}{2} = (1 + m)\varepsilon,$$

$$m = \frac{E}{2G} - 1, \quad (6.53)$$

$$2G \leq E \leq 3G; \quad \frac{E}{3} \leq G \leq \frac{E}{2}. \quad (6.54)$$

L'élasticité linéaire d'un *solide anisotrope* est une propriété tensorielle de rang 4. Elle caractérise la relation entre les contraintes σ et les déformations ε , tous deux tenseurs de rang 2:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{mn} &= \sum_p^3 \sum_q^3 S_{mnpq} \sigma_{pq}; \\ \sigma_{mn} &= \sum_p^3 \sum_q^3 C_{mnpq} \varepsilon_{pq}. \end{aligned} \right\} \quad (6.55)$$

avec

S_{mnpq} : tenseur des coefficients élastiques («conformité»);

C_{mnpq} : tenseur des modules élastiques («rigidité»).

Les tenseurs ε et σ sont symétriques, $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$, $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$, donc

$$S_{mnpq} = S_{nmpq} = S_{mnpq} = S_{nmqp}. \quad (6.56)$$

Ces conditions permettent d'utiliser la notation de Voigt, ((6.41) et (6.42)):

$$\varepsilon_i = \sum_j^6 S_{ij} \sigma_j; \quad \sigma_i = \sum_j^6 C_{ij} \varepsilon_j. \quad (6.57)$$

Rappelons que d'après (6.42), $\varepsilon_j = 2\varepsilon_{mn}$ pour $m \neq n$. En plus, d'après (6.56), $S_{mnpq}\sigma_{pq} + S_{mnpq}\sigma_{qp} = 2S_{mnpq}\sigma_{pq}$. Il en résulte pour les coefficients de (6.57):

$$S_{ij} = \left\{ \begin{array}{ll} S_{mnpq} & (i \text{ et } j \text{ sont } 1, 2, 3) \\ 2S_{mnpq} & (i \text{ ou } j \text{ sont } 4, 5, 6) \\ 4S_{mnpq} & (i \text{ et } j \text{ sont } 4, 5, 6) \end{array} \right\}; \quad (6.58)$$

$$C_{mnpq} = C_{ij}.$$

Les S_{ij} et C_{ij} forment des matrices 6×6 , $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}$ (pour une information plus détaillée, voir le paragraphe 6.4.6). Pour dériver les propriétés de transformation, il faut cependant utiliser les quatre indices.

Par analogie aux tenseurs de rang 2, \mathbf{C} et \mathbf{S} peuvent être considérés comme la somme d'un tenseur symétrique et d'un tenseur antisymétrique (6.20):

$$\begin{aligned} \text{symétrique:} & \quad \frac{1}{2}(S_{ij} + S_{ji}); \quad \frac{1}{2}(C_{ij} + C_{ji}); \\ \text{antisymétrique:} & \quad \frac{1}{2}(S_{ij} - S_{ji}); \quad \frac{1}{2}(C_{ij} - C_{ji}). \end{aligned}$$

L'effet longitudinal ε_L est l'allongement du cristal dans la direction d'une contrainte uniaxiale. D'après (6.33), la contrainte σ parallèle à \mathbf{l} est représentée par un tenseur dont les éléments sont $\sigma l_m l_n$. La déformation résultante est

$$\varepsilon_{mn} = \sigma \sum_p \sum_q S_{mnpq} l_p l_q.$$

L'effet longitudinal est donc

$$\varepsilon_L = \sum_m \sum_n \varepsilon_{mn} l_m l_n = \sigma \sum_{mnpq} S_{mnpq} l_m l_n l_p l_q = \sigma S_L. \quad (6.59)$$

Le produit $l_m l_n l_p l_q$ est invariant par rapport à toutes les permutations des indices. Il en résulte que S_L ne représente que la partie de \mathbf{S} totalement symétrique par rapport aux indices. En particulier, une composante antisymétrique éventuelle de \mathbf{S} n'ajouterait qu'un effet transversal pur aux effets transversaux inhérents à la partie symétrique.

La surface de rang 4

$$\sum_{mnpq} S_{mnpq} x_m x_n x_p x_q = 1$$

représente la partie de \mathbf{S} totalement symétrique par rapport aux indices. La longueur d'un vecteur de l'origine à un point $(x_1, x_2, x_3) = r(l_1, l_2, l_3)$ sur la surface est

$r = S_L^{-1/4}$. Pour la surface

$$\frac{1}{r^5} \sum_{mnpq}^3 S_{mnpq} x_m x_n x_p x_q = 1 \text{ avec } r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2,$$

la longueur de r est égale à S_L . La surface qui représente $1/S_L$ est appelée surface d'élasticité, parce que $1/S_L$ peut être assimilé à un module de Young anisotrope.

L'énergie de déformation d'un solide est égale au produit scalaire de la force appliquée et de l'allongement résultant. L'énergie par unité de volume est donc égale au produit d'une contrainte σ et d'une déformation ε correspondante; plus précisément, on calcule les produits des contraintes σ_{mn} et des déformations ε_{mn} qui leur sont parallèles,

$$w = \int_0^\sigma \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} d\sigma_{mn} = \int_0^\sigma \sum_m^3 \sum_n^3 \sum_p^3 \sum_q^3 S_{mnpq} \sigma_{pq} d\sigma_{mn}. \quad (6.60)$$

L'équation (6.60) est une intégrale curviligne. On peut atteindre la contrainte finale σ de différentes manières: par exemple, on peut d'abord appliquer σ_{11} ($\sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$), ensuite σ_{22} (σ_{11} constant, $\sigma_{33} = \sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$), et ainsi de suite jusqu'à σ_{23} . Tout autre ordre dans l'application des σ_{mn} conduit au même état de contrainte final et résulte donc dans la même valeur de w . Cet argument implique que de la matrice \mathbf{S} de dimension $[6 \times 6]$ est symétrique,

$$\left. \begin{aligned} S_{mnpq} &= S_{pqmn}; \quad S_{ij} = S_{ji} \\ C_{mnpq} &= C_{pqmn}; \quad C_{ij} = C_{ji} \end{aligned} \right\} \quad (6.61)$$

Par analogie à la polarisation électrique (6.47), la partie antisymétrique du tenseur \mathbf{S} ne contribue pas à l'énergie puisqu'elle représente un effet transversal pur. Cet effet n'a pas de raison énergétique de se produire et la partie antisymétrique de \mathbf{S} est supposé d'être nulle. L'énergie de déformation devient

$$w = \frac{1}{2} \sum_m^3 \sum_n^3 \sum_p^3 \sum_q^3 S_{mnpq} \sigma_{mn} \sigma_{pq} = \frac{1}{2} \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} \sigma_{mn} = \frac{1}{2} \sum_i^6 \varepsilon_i \sigma_i. \quad (6.62)$$

De (6.56) et (6.61), il découle que les termes de **S** et de **C** sont égaux pour les permutations d'indices:

$$mnpq = mnqp = nmpq = nmqp = pqmn = qpmn = pqnm = qpnm.$$

Comme $S_{mnpq} \neq S_{mpnq}$, le tenseur n'est toutefois pas totalement symétrique. Le comportement élastique d'un cristal triclinique est donc caractérisé par 21 constantes ou modules d'élasticité dont les indices sont:

notation tensorielle						notation de Voigt					
1111	1122	1133	1123	1113	1112	11	12	13	14	15	16
	2222	2233	2223	2213	2212		22	23	24	25	26
		3333	3323	3313	3312			33	34	35	36
			2323	2313	2312				44	45	46
				1313	1312					55	56
					1212						66

groupes 1, $\bar{1}$ (6.63)

Le tenseur d'élasticité se transforme d'après (6.7), c'est-à-dire comme les produits de 4 coordonnées. Un centre d'inversion transforme les coordonnées (x_1, x_2, x_3) en $(x'_1, x'_2, x'_3) = (-x_1, -x_2, -x_3)$, donc $S'_{mnpq} = (-1)^4 S_{mnpq} = S_{mnpq}$. Le tenseur est donc invariant par rapport à l'inversion.

Un tenseur de rang pair (2, 4, 6, ...) est invariant par rapport à un centre d'inversion. Le centre de symétrie $\bar{1}$ est un élément de symétrie intrinsèque du tenseur.

L'étude des 11 classes de Laue suffit donc pour caractériser les tenseurs de rang pair.

Un plan de réflexion perpendiculaire à \mathbf{e}_3 transforme (x_1, x_2, x_3) en $(x'_1, x'_2, x'_3) = (x_1, x_2, -x_3)$, donc $S'_{mnpq} = (-1)^j S_{mnpq}$ où j est le nombre d'indices de valeur 3. Si le tenseur est invariant par rapport à la réflexion, $S'_{mnpq} = S_{mnpq}$. Dans la notation de Voigt, il possède la forme suivante:

11	12	13	0	0	16
	22	23	0	0	26
		33	0	0	36
			44	45	0
				55	0
					66

groupes 11m, 112, 11 2/m (6.64)

Le lecteur est invité à dériver la forme du tenseur pour les autres classes de Laue ou se référera à la littérature (par exemple J.F. NYE, *Physical Properties of Crystals*). Mentionnons ici les classes cubiques qui ne se distinguent pas entre elles quant à l'élasticité:

S_{11}	S_{12}	$-S_{12}$	0	0	0
S_{12}	S_{11}	S_{12}	0	0	0
S_{12}	$-S_{12}$	S_{11}	0	0	0
0	0	0	S_{44}	0	0
0	0	0	0	S_{44}	0
0	0	0	0	0	S_{44}

classes cubiques, 3 termes; la matrice \mathbf{C} possède la même forme. (6.65)

Nous avons vu que les corps isotropes possèdent deux modules élastiques indépendants. Les cristaux cubiques ne sont donc pas isotropes quant à leur élasticité. Pour un corps isotrope, la *condition supplémentaire* aux conditions cubiques est

$$S_{44} = 2(S_{11} - S_{12}); \quad C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}); \quad \text{isotrope.} \quad (6.66)$$

Il en résulte que:

$$\varepsilon_1 = S_{11}\sigma_1 + S_{12}\sigma_2 + S_{12}\sigma_3 = \{\sigma_1 - m(\sigma_2 + \sigma_3)\}/E, \text{ selon (6.49), (6.51);}$$

$$\varepsilon_4 = 2(S_{11} - S_{12})\sigma_4 = \sigma_4/G, \text{ selon (6.50);}$$

d'où

$$S_{11} = 1/E; \quad S_{12} = -m/E; \quad 2(S_{11} - S_{12}) = 1/G. \quad (6.67)$$

On en déduit aisément les relations (6.53) et (6.54). Pour les modules C_{ij} , les relations sont plus complexes:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad (6.68)$$

$$C_{44} = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}).$$

Les constantes d'élasticité obéissent à certaines autres conditions supplémentaires. Ainsi, l'énergie de déformation est positive,

$$2w = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i \sigma_i > 0.$$

Pour un cristal cubique, on en déduit que

$$S_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) + 2S_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3) + S_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) > 0;$$

en posant $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$: $S_{11} > 0$;

en posant $\sigma_1 = \sigma_2$, $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$: $S_{11} + S_{12} > 0$;

en posant $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$: $S_{11} + 2S_{12} > 0$;

en posant $\sigma_1 = -\sigma_2$, $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$: $S_{11} - S_{12} > 0$;

en posant $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$: $S_{44} > 0$;

donc $S_{11} > 0$, $-S_{11}/2 < S_{12} < S_{11}$, $S_{44} > 0$.

Dans le cas isotrope, on obtient:

$$E > 0, G > 0, m < \frac{1}{2}.$$

L'effet d'une pression hydrostatique appliquée à un cristal est décrite par

$$\varepsilon_{mn} = -h_{mn} \sigma, \quad h_{mn} = \sum_p^3 S_{mnpq}. \quad (6.69)$$

A l'aide de (6.40), la compressibilité du cristal devient:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{V - V'}{V \sigma} = \frac{-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}}{\sigma} = \sum_m^3 \sum_p^3 S_{mmpq} \\ &= (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}). \end{aligned} \quad (6.70)$$

Pour un solide isotrope: $\kappa = \frac{3}{E}(1-2m)$.

EXEMPLE

Quartz dextrogyre, SiO_2 , symétrie 32 , \mathbf{e}_1 parallèle à 2 , \mathbf{e}_3 parallèle à 3 . Cette symétrie impose au tenseur \mathbf{S} la forme suivante:

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	0	0
	S_{11}	S_{13}	$-S_{14}$	0	0
		S_{33}	0	0	0
			S_{44}	0	0
				S_{44}	$2S_{14}$
					$2(S_{11}-S_{12})$

Le tenseur \mathbf{C} possède la même forme, avec la différence que $C_{56} = C_{14}$, $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$. Les constantes élastiques (pour un champ électrique nul, § 6.4.6) sont en unités de $10^{-12} \text{ Pa}^{-1} = 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$:

$$S_{11} = 17,294; S_{33} = 12,021; S_{12} = -2,825; S_{13} = -1,615; S_{14} = -5,756;$$

$$S_{44} = 26,457.$$

Les modules élastiques sont en unités de $10^{11} \text{ Pa} = 10^3 \text{ kbar}$:

$$C_{11} = 0,8674; C_{33} = 1,072; C_{12} = 0,0699; C_{13} = 0,1191; C_{14} = -0,1791;$$

$$C_{44} = 0,5794.$$

Une contrainte uniaxiale de $1 \text{ kbar} = 10^8 \text{ Pa}$ parallèle à \mathbf{e}_1 (axe binaire) donne les déformations en unités de 10^{-3} :

$$\varepsilon_1 = 1,73; \varepsilon_2 = -0,28; \varepsilon_3 = -0,16; \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} = 0,58; \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0,$$

donc un allongement le long de l'axe binaire, et un rétrécissement anisotrope accompagné d'un cisaillement dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire. L'effet longitudinal est de $\varepsilon_L = 1,73 \times 10^{-3}$.

6.4.3 Ondes élastiques dans un cristal

La figure 6.14 montre un élément de volume $dx_1 dx_2 dx_3$ centré à (x_1, x_2, x_3) . Lors du passage d'une onde élastique, une force \mathbf{f} agit sur cet élément de volume. On calcule \mathbf{f} par l'intermédiaire du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}(x_1, x_2, x_3)$ qui est dans ce cas une fonction de x_1, x_2, x_3 .

Considérons la composante f_1 parallèle à \mathbf{e}_1 de la force \mathbf{f} . La contribution de σ_{11} agissant sur les deux faces de l'élément de volume perpendiculaires à \mathbf{e}_1 est

$$\text{pour la face avant: } \sigma_{11}(x_1 + dx_1/2, x_2, x_3) dx_2 dx_3;$$

$$\text{pour la face arrière: } -\sigma_{11}(x_1 - dx_1/2, x_2, x_3) dx_2 dx_3.$$

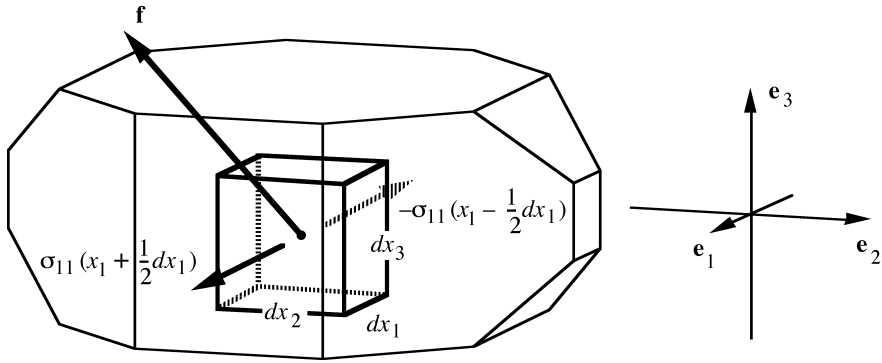


Fig. 6.14 Forces agissants sur un élément de volume lors du passage d'une onde élastique.

De manière analogue, on obtient les contributions de σ_{12} et σ_{13} agissant respectivement sur les faces perpendiculaires à \mathbf{e}_2 et \mathbf{e}_3 . Les composantes de \mathbf{f} sont donc

$$f_1 = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} \right) dx_1 dx_2 dx_3,$$

$$f_2 = \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} \right) dx_1 dx_2 dx_3,$$

$$f_3 = \left(\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} \right) dx_1 dx_2 dx_3.$$

La contrainte $\boldsymbol{\sigma}(x_1, x_2, x_3)$ engendre une déformation inhomogène du cristal,

$$\sigma_{mn}(x_1, x_2, x_3) = \sum_p \sum_q C_{mnpq} \varepsilon_{pq}(x_1, x_2, x_3).$$

Selon (6.36), la déformation est la dérivée du déplacement \mathbf{u} de l'élément de volume par rapport au cristal non déformé,

$$\varepsilon_{pq}(x_1, x_2, x_3) = \frac{\partial u_p(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_q} = \frac{\partial u_q(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_p}.$$

La force agissant sur l'élément de volume est ainsi reliée avec les deuxièmes dérivées des déplacements élastiques,

$$f_m = dx_1 dx_2 dx_3 \sum_{n=1}^3 \frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial x_n} = dx_1 dx_2 dx_3 \sum_n \sum_p \sum_q C_{mnpq} \frac{\partial^2 u_p}{\partial x_n \partial x_q}.$$

Elle est également donnée par l'accélération de l'élément de volume,

$$f_m = dx_1 dx_2 dx_3 \rho \frac{\partial^2 u_m}{\partial t^2}.$$

où ρ est la masse volumique du cristal et t le temps. D'où l'on obtient l'équation d'onde différentielle

$$\rho \frac{\partial^2 u_m}{\partial t^2} = \sum_n^3 \sum_p^3 \sum_q^3 C_{mnpq} \frac{\partial^2 u_p}{\partial x_n \partial x_q}. \quad (6.71)$$

La solution générale de (6.71) pour un solide isotrope montre l'existence d'ondes purement longitudinales (compressives) et d'ondes purement transversales (cisaillements). Dans le cas plus difficile d'un solide anisotrope, on suppose l'existence d'une onde plane représentée par

$$\mathbf{u} = A \mathbf{p} \exp[2\pi i(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - vt)/\lambda],$$

où A est l'amplitude, \mathbf{p} le vecteur de polarisation ($\|\mathbf{p}\| = 1$), $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)^T$ le vecteur d'onde normal au plan d'onde ($\|\mathbf{n}\| = 1$), v la vitesse de propagation et λ la longueur d'onde. On calcule aisément les quantités de (6.71),

$$\frac{\partial^2 u_p}{\partial x_n \partial x_q} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} n_n n_q u_p; \quad \frac{\partial^2 u_m}{\partial t^2} = -4\pi^2 \frac{v^2}{\lambda^2} u_m;$$

$$\rho v^2 p_m = \sum_n^3 \sum_p^3 \sum_q^3 C_{mnpq} n_n n_q p_p.$$

Ceci est une équation de valeurs et vecteurs propres,

$$\rho v^2 \mathbf{p} = \mathbf{B} \mathbf{p}; \quad B_{mn} = \sum_r \sum_s C_{mrns} n_r n_s. \quad (6.72)$$

On déduit de (6.72) que:

- pour chaque vecteur d'onde \mathbf{n} , on a en général trois ondes élastiques qui se propagent à des vitesses v_i différentes, les valeurs propres de \mathbf{B} étant ρv_i^2 ;
- les trois ondes sont polarisées selon les vecteurs propres de \mathbf{B} ; les vecteurs \mathbf{p}_i sont donc mutuellement perpendiculaires, mais il ne sont en général ni parallèles, ni perpendiculaires à \mathbf{n} ;
- si deux valeurs propres sont égales, $v_i^2 = v_j^2$, toute combinaison linéaire $\mathbf{p} = a\mathbf{p}_i + b\mathbf{p}_j$ est une solution de (6.72); toutes les ondes correspondantes peuvent exister dans le cristal.

En utilisant (6.58), on obtient explicitement pour **B**:

$$\begin{aligned}
 B_{11} &= C_{11}n_1^2 + C_{66}n_2^2 + C_{55}n_3^2 + 2C_{16}n_1n_2 & + 2C_{15}n_1n_3 & + 2C_{56}n_2n_3 \\
 B_{22} &= C_{66}n_1^2 + C_{22}n_2^2 + C_{44}n_3^2 + 2C_{26}n_1n_2 & + 2C_{46}n_1n_3 & + 2C_{24}n_2n_3 \\
 B_{33} &= C_{55}n_1^2 + C_{44}n_2^2 + C_{33}n_3^2 + 2C_{45}n_1n_2 & + 2C_{35}n_1n_3 & + 2C_{34}n_2n_3 \\
 B_{12} &= C_{16}n_1^2 + C_{26}n_2^2 + C_{45}n_3^2 + (C_{12} + C_{66})n_1n_2 + (C_{14} + C_{56})n_1n_3 + (C_{46} + C_{25})n_2n_3 \\
 B_{13} &= C_{15}n_1^2 + C_{46}n_2^2 + C_{35}n_3^2 + (C_{14} + C_{56})n_1n_2 + (C_{13} + C_{55})n_1n_3 + (C_{36} + C_{45})n_2n_3 \\
 B_{23} &= C_{56}n_1^2 + C_{24}n_2^2 + C_{34}n_3^2 + (C_{46} + C_{25})n_1n_2 + (C_{36} + C_{45})n_1n_3 + (C_{23} + C_{44})n_2n_3
 \end{aligned}$$

Dans un *milieu isotrope*, on obtient en utilisant (6.65), (6.66), (6.67) et (6.68):

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_1^2 + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_1n_2 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_1n_3 \\ \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_1n_2 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_2^2 + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_2n_3 \\ \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_1n_3 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_2n_3 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})n_3^2 + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}$$

Les grandeurs $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$ et $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ sont les *modules de Lamé*. Les valeurs et vecteurs propres de **B** sont

- $\rho v_1^2 = C_{11} = E \frac{1-m}{(1+m)(1-2m)}$; $\mathbf{p}_1 = \mathbf{n}$, onde longitudinale;
- $\rho v_2^2 = \rho v_3^2 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = E \frac{1}{2(1+m)} = G/E$; \mathbf{p}_2 et \mathbf{p}_3 sont perpendiculaires à \mathbf{n} ; ondes transversales.

E est le module de Young, G le module de cisaillement et m le nombre de Poisson. Le rapport des vitesses dans le milieu isotrope est:

$$\frac{v_1}{v_{2,3}} = \left(\frac{2(1-m)}{1-2m} \right)^{1/2}; \quad \frac{v_1}{v_{2,3}} > \sqrt{2}.$$

6.4.4 Pyroélectricité: tenseur de rang 1

Lors d'un changement de température, certains cristaux développent une polarisation électrique. La tourmaline, un silicate de bore et d'aluminium, symétrie 3m, en est l'exemple le plus connu. En réchauffant un tel cristal, il devient négativement chargé d'un côté et positivement de l'autre. La pyroélectricité est un tenseur de rang 1 (vecteur),

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} \Delta T, \tag{6.73}$$

où **P** est la polarisation électrique ou le moment dipolaire par unité de volume, et ΔT le changement de température.

Un changement de repère transforme le vecteur polaire \mathbf{p} selon (6.5). Il est facile de montrer que l'effet pyroélectrique ne peut apparaître que dans des *directions polaires et uniques*, donc dans les groupes suivants:

- 1 (\mathbf{p} peut pointer dans n'importe quelle direction);
- m (\mathbf{p} est parallèle au plan de réflexion);
- 2, 3, 4, 6, mm2, 3m, 4mm, 6mm (\mathbf{p} est parallèle à l'axe unique).

L'effet pyroélectrique est surtout dû à l'effet piézoélectrique (§ 6.4.5). Lors de l'échauffement, le cristal se déforme sous l'effet de la dilatation thermique,

$$\varepsilon_{mn} = e_{mn} \Delta T, \quad \text{dilatation thermique.} \quad (6.74)$$

Cette déformation entraîne un effet piézoélectrique,

$$\sigma_{mn} = \sum_p \sum_q C_{mnpq} \varepsilon_{pq} = \sum_p \sum_q C_{mnpq} e_{pq} \Delta T, \quad \text{élasticité (§ 4.4.2)}$$

$$P_i = \sum_m \sum_n d_{imn} \sigma_{mn}, \quad \text{piézoélectricité (§ 4.4.5)}$$

$$p_i = \sum_m \sum_n \sum_p \sum_q d_{imn} C_{mnpq} e_{pq}. \quad (6.75)$$

L'effet pyroélectrique dit primaire, c'est-à-dire à volume constant, est extrêmement petit.

EXEMPLE. Tourmaline, classe cristalline 3m.

$p_1 = p_2 = 0$; $p_3 = 4 \times 10^{-6}$ Coulomb m⁻² degré⁻¹. La constante diélectrique le long de l'axe ternaire est $\varepsilon_{33} = 7,1$. La susceptibilité électrique correspondante est donc $\chi_{33} = 6,1$. Le champ électrostatique E_3 nécessaire pour créer la même polarisation qu'une hausse de température de 1 °C est calculé en posant $P_3 = \varepsilon_0 \chi_{33} E_3 = p_3$, donc $E_3 = 740$ volt/cm.

6.4.5 Piézoélectricité: tenseur de rang 3

Dans certains cristaux, on observe une polarisation électrique \mathbf{P} (c'est-à-dire un moment dipolaire par unité de volume) sous l'effet d'une contrainte $\boldsymbol{\sigma}$, due au réarrangement des charges dans la maille (fig. 6.15). Il s'agit de l'effet

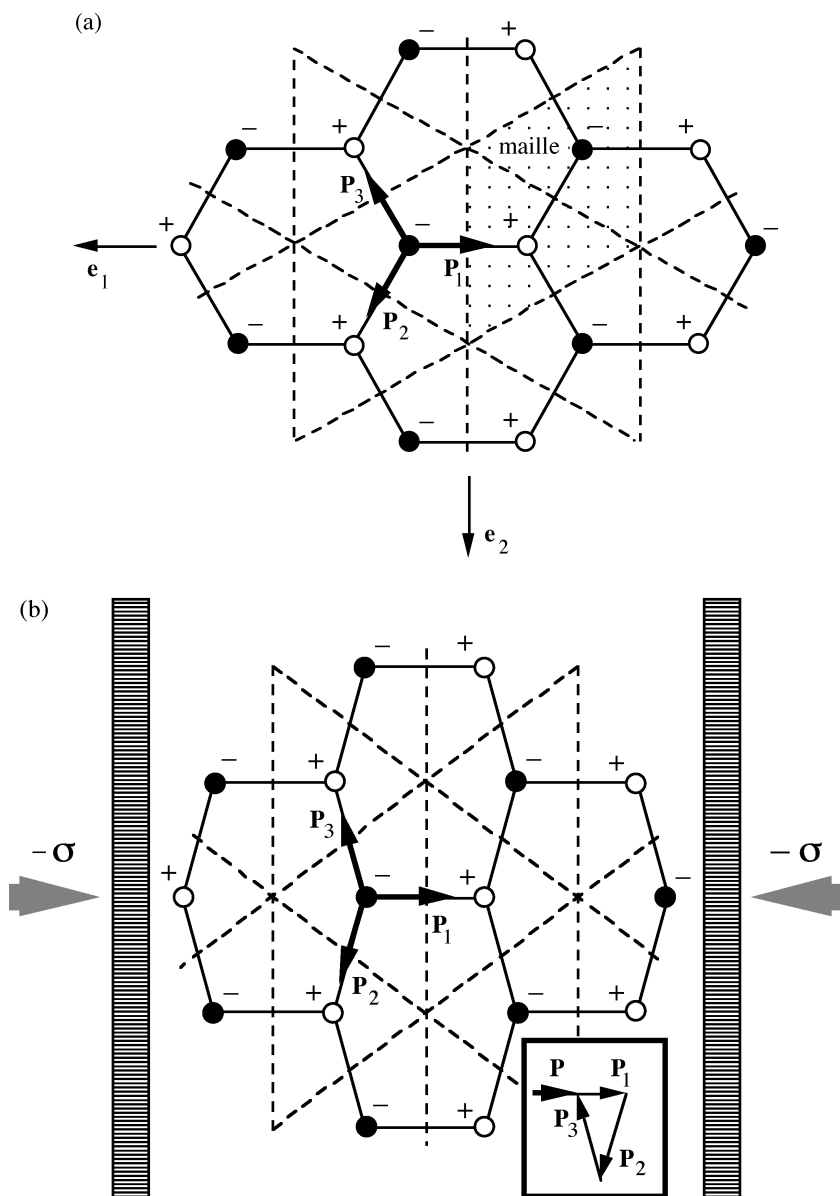


Fig. 6.15 Propriété piézoélectrique d'une structure bidimensionnelle: Structure $A^+ B^-$ non déformée de symétrie $p31m$; la résultante des moments dipolaires est nulle (a); la contrainte $-\sigma$ (compression) crée un déséquilibre des charges; le moment dipolaire résultant par maille est \mathbf{P} (b).

piézoélectrique, caractérisé par un tenseur de rang 3,

$$P_i = \sum_m^3 \sum_n^3 d_{imn} \sigma_{mn}. \quad (6.76)$$

L'effet piézoélectrique inverse est la déformation ϵ d'un cristal, due à l'application d'un champ électrique \mathbf{E} ,

$$\epsilon_{mn} = \sum_i^3 d_{imn}^* E_i. \quad (6.77)$$

Nous montrerons dans le paragraphe 6.4.6 que

$$d_{imn}^* = d_{imn} \quad (6.78)$$

REMARQUE. L'effet inverse ne correspond pas à un tenseur inverse où \mathbf{P} serait la cause et σ l'effet! Pour le calcul d'un tel tenseur, voir ci-dessous.

σ et ϵ sont des tenseurs symétriques. C'est pourquoi d_{imn} est également symétrique par rapport aux indices m et n :

$$d_{imn} = d_{inm}; \text{ mais } d_{imn} \neq d_{min}. \quad (6.79)$$

En utilisant la notation de Voigt (§ 6.3.3), \mathbf{d} peut être représenté par une matrice 3×6 . Ainsi (6.76) et (6.77) deviennent, en utilisant (6.78):

$$P_i = \sum_j^6 d_{ij} \sigma_j; \quad \epsilon_j = \sum_i^3 d_{ij} E_i \quad (6.80)$$

$$d_{ij} = \begin{cases} d_{imn} & (j = 1, 2, 3). \\ 2d_{imn} & (j = 4, 5, 6). \end{cases}$$

L'effet résultant d'une contrainte σ uniaxiale parallèle à \mathbf{l} (6.33) s'exprime par:

$$P_i = \sigma \sum_m^3 \sum_n^3 d_{imn} l_m l_n,$$

et l'effet longitudinal P_L est donc:

$$P_L = \sum_i^3 P_i l_i = \sigma \sum_i^3 \sum_m^3 \sum_n^3 d_{imn} l_i l_m l_n = d_L \sigma. \quad (6.81)$$

On peut représenter d_L de manière analogue à (6.59). Cependant, une telle figure ne représente que la partie totalement symétrique du tenseur.

Lors d'un changement de repère par la matrice \mathbf{U} , \mathbf{d} est transformé selon (6.7):

$$d'_{mnp} = \sum_r^3 \sum_s^3 \sum_t^3 u_{mr} u_{ns} u_{pt} d_{rst}.$$

La partie totalement symétrique du tenseur se transforme donc comme le produit de trois coordonnées. L'inversion (centre de symétrie $\bar{1}$) transforme (x_1, x_2, x_3) en $(x'_1, x'_2, x'_3) = (-x_1, -x_2, -x_3)$, donc $d'_{imn} = (-1)^3 d_{imn} = -d_{imn}$. Si le tenseur est invariant par rapport à $\bar{1}$, $d'_{imn} = d_{imn} = 0$. Par conséquent, la piézoélectricité ne peut apparaître que dans des cristaux non centrosymétriques.

Un tenseur de rang impair s'annule en présence d'un centre d'inversion $\bar{1}$. Par contre, un tenseur de rang pair est invariant par rapport à un centre d'inversion. Le centre de symétrie centre de symétrie $\bar{1}$ est un élément de symétrie intrinsèque d'un tel tenseur (§ 6.4.2).

Un axe binaire parallèle à \mathbf{e}_2 transforme (x_1, x_2, x_3) en $(x'_1, x'_2, x'_3) = (-x_1, x_2, -x_3)$. Dans ce cas, $d'_{imn} = (-1)^j d_{imn}$ où j est le nombre d'indices de valeurs 1 et 3. Pour un tenseur invariant par rapport à un tel axe, $d'_{imn} = d_{imn}$; donc $d_{imn} = 0$ pour j impair. Le tenseur est donc de la forme

notation tensorielle						notation de Voigt					
0	0	0	123	0	112	0	0	0	14	0	16
211	222	233	0	213	0	21	22	23	0	25	0
0	0	0	323	0	312	0	0	0	34	0	36

groupe 121, axe unique \mathbf{e}_2 (6.82)

Un plan de réflexion \mathbf{m} normal à \mathbf{e}_2 donne un résultat complémentaire:

notation tensorielle						notation de Voigt					
111	122	133	0	113	0	11	12	13	0	15	0
0	0	0	223	0	212	0	0	0	24	0	26
311	322	333	0	313	0	31	32	33	0	35	0

groupe 1m1, axe unique \mathbf{e}_2 (6.83)

Le lecteur est invité à dériver la forme du tenseur pour les autres groupes non centrosymétriques et/ou à se référer à la littérature (par exemple J.F. NYE, *Physical Properties of Crystals*). La piézoélectricité peut exister dans tous ces groupes sauf dans le groupe 432 où le tenseur s'annihile. On comprend ce fait à l'aide d'un théorème utile que nous mentionnons sans preuve [C. Hermann, *Z. Kristallogr.* 89, 32–48, 1934]:

Un tenseur de rang R possède la symétrie cylindrique par rapport à un axe de rotation d'ordre supérieur ou égal à $R + 1$.

Ainsi, un tenseur symétrique de rang 2 est caractérisé par un ellipsoïde de révolution pour les symétries ternaires, quaternaires et sénaires. Quant à la piézoélectricité, les groupes hexagonaux imposent les mêmes conditions aux termes du tenseur que les groupes tétragonaux correspondants ($422 \leftrightarrow 622$, $4mm \leftrightarrow 6mm$, etc.). Puisque une polarisation piézoélectrique ne peut se développer que selon des directions polaires, l'effet est nul dans toutes les directions perpendiculaires à un axe d'ordre 4 ou 6. Par conséquent, l'effet ne peut exister dans le groupe 432. Dans le cas du tenseur d'élasticité, les groupes hexagonaux engendrent la symétrie cylindrique ∞/mmm .

Dans la littérature, on ne trouve pas seulement les constantes piézoélectriques discutées ci-dessus, mais également les tenseurs inverses moins directement reliés avec l'expérience et qui caractérisent les contraintes résultant d'un champ électrostatique, ainsi que la polarisation résultant d'une déformation:

$$\sigma_{mn} = \sum_i^3 e_{imn} E_i; \quad P_i = \sum_m^3 \sum_n^3 e_{imn} \epsilon_{mn}. \quad (6.84)$$

On calcule la relation entre \mathbf{e} et \mathbf{d} en utilisant le tenseur d'élasticité qui exprime \mathbf{e} en fonction de $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\begin{aligned} d_{ipq} &= \sum_m^3 \sum_n^3 e_{imn} S_{mnpq}; & d_{ik} &= \sum_j^6 e_{ij} S_{jk}; \\ e_{ipq} &= \sum_m^3 \sum_n^3 d_{imn} C_{mnpq}; & e_{ik} &= \sum_j^6 d_{ij} C_{jk}. \end{aligned} \quad (6.85)$$

EXEMPLES

Le tenseur d_{imn} ($i, m, n = 1$ et 2) caractéristique de la structure bidimensionnelle de symétrie $p31m$ représentée dans la figure 6.15 est:

notation tensorielle			notation de Voigt		
d_{111}	$-d_{111}$	0	d_{11}	$-d_{11}$	0
0	0	$-d_{111}$	0	0	$-2d_{11}$

où \mathbf{e}_1 est parallèle au plan de réflexion \mathfrak{m} et à la liaison $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$, et \mathbf{e}_2 perpendiculaire à \mathfrak{m} et à $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$. La polarisation résultante d'une contrainte devient:

$$P_1 = d_{111}(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = d_{11}(\sigma_1 - \sigma_2); \quad P_2 = -d_{111}\sigma_{12} = -2d_{11}\sigma_6. \quad (6.86)$$

L'interprétation du résultat pour P_1 est évident (fig. 6.15(b)): une compression le long de la liaison donne le même effet qu'une dilatation perpendiculaire à la liaison. Une contrainte uniaxiale σ parallèle à $\mathbf{l} = (l_1, l_2)$, $\|\mathbf{l}\| = 1$ donne:

$$P_1 = d_{11}\sigma(l_1^2 - l_2^2); \quad P_2 = -2d_{11}\sigma l_1 l_2;$$

$$\|\mathbf{P}\|^2 = \sigma^2 d_{11}^2, \text{ indépendamment de la direction de } \mathbf{l}.$$

L'angle entre \mathbf{P} et \mathbf{l} est

$$\cos \mathbf{P}/\mathbf{l} = (4l_1^2 - 3)l_1.$$

On en déduit que l'effet est purement longitudinal pour $l_1 = 1$ ou $-1/2$, c'est-à-dire pour une contrainte parallèle à la liaison $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$. Pour $l_1 = 0$ ou $\pm\sqrt{3}/2$, l'effet est purement transversal: la contrainte est alors perpendiculaire et la polarisation est parallèle à la liaison $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$. Ce résultat s'explique aisément à l'aide de la figure 6.15(b). Si la contrainte est diagonale par rapport à \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 , $l_1 = l_2 = 1/\sqrt{2}$, on obtient une polarisation perpendiculaire à la liaison.

Cet exemple correspond exactement aux propriétés du quartz (SiO_2) coupé perpendiculairement à l'axe ternaire:

Quartz dextrogyre, classe cristalline 32 (exemple des paragraphes 6.4.1 et 6.4.2).

Le tenseur \mathbf{d} possède la forme (notation de Voigt):

d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0
0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
0	0	0	0	0	0

$d_{11} = 2,30 \times 10^{-12} \text{ C/N}$, $d_{14} = -0,67 \times 10^{-12} \text{ C/N}$; 1 Coulomb/Newton = 1 mètre/Volt = $10^8 \text{ C m}^{-2} \text{ kbar}^{-1}$. Une contrainte perpendiculaire à l'axe ternaire, $(\sigma_1 \sigma_2 0 0 0 \sigma_6)$, donne la polarisation $P_1 = d_{11}(\sigma_1 - \sigma_2)$, $P_2 = -2d_{11}\sigma_6$. On obtient (6.86) en éliminant la coordonnée selon \mathbf{e}_3 . Une contrainte uniaxiale de 1 bar (10^5 Pa , 1 atmosphère) donne une polarisation de $2,30 \times 10^{-7} \text{ C/m}^2$. La

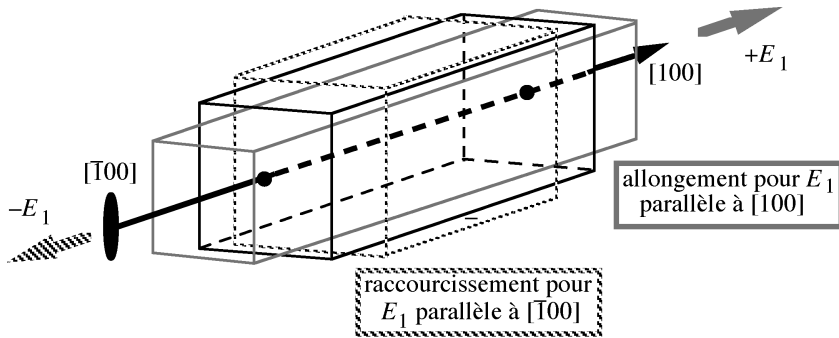


Fig. 6.16 Déformation d'une baguette de quartz par un champ électrique $\pm E_1$ le long d'un axe binaire.

susceptibilité électrique χ_{11} est 3,5 (§ 6.4.1). La polarisation correspond donc à un champ électrique de 74 V/cm.

NOTE. Une contrainte σ_1 de 1 bar sans champ électrique $\mathbf{E} = 0$, ou un champ électrique E_1 de 74 V/cm sans contraintes mécaniques $\boldsymbol{\sigma} = 0$ donnent la même polarisation, mais la déformation du cristal n'est pas la même dans les deux cas. En effet, pour la contrainte σ_1 à $\mathbf{E} = 0$, voir le paragraphe 6.4.2. E_1 à $\boldsymbol{\sigma} = 0$ donne $\varepsilon_1 = d_{11} E_1$, $\varepsilon_2 = -d_{11} E_1$; $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} = d_{14} E_1$. Pour $E_1 = 100 \text{ V/cm} = 10^4 \text{ V/m}$, $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = 2,3 \times 10^{-8}$, $\varepsilon_4 = -0,67 \times 10^{-8}$. L'effet principal ε_1 et ε_2 est représenté dans la figure 6.16.

La vibration induite par $\pm \mathbf{E}$ permet de stabiliser la fréquence d'un résonateur électrique (utilisé par exemple dans une montre à quartz); on utilise également le quartz pour la fabrication de générateurs acoustiques. La théorie qui rend compte de cet effet dynamique passe par le calcul des vibrations élastiques du cristal (§ 6.4.3), en supposant par exemple un champ électrique $E_1 \cos \omega t$ parallèle à \mathbf{e}_1 et l'absence de contraintes externes. L'importance du quartz est due à deux facteurs: il est chimiquement inerte et très stable; même si les constantes élastiques et piézoélectriques varient avec la température, on peut couper des plaques cristallines avec des orientations telles que leurs fréquences propres sont invariables dans un large domaine de températures. L'effet piézoélectrique de céramiques du type pérovskite est exploité dans des briquets.

6.4.6 Description générale des propriétés d'équilibre

Les propriétés anisotropes décrites dans les paragraphes 6.4.1 à 6.4.5 ne sont pas toutes indépendantes. La déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ d'un cristal n'est pas seulement une fonction des contraintes mécaniques $\boldsymbol{\sigma}$ auxquelles on le soumet. Elle est également une fonction du champ électrique \mathbf{E} (effet piézoélectrique inverse) et

de la température ΔT (dilatation thermique):

$$\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{mn}(\sigma_{pq}, E_p, \Delta T), \quad (p, q \text{ de } 1 \text{ à } 3). \quad (6.87)$$

La polarisation électrique \mathbf{P} et l'entropie \mathbf{S} du cristal dépendent des mêmes quantités $\sigma_{pq}, E_p, \Delta T$. Un changement réversible ΔT de la température implique une variation de l'entropie par unité de volume de

$$\Delta \mathbf{S} = (C/T) \Delta T,$$

C étant la chaleur spécifique et T la température absolue. L'énergie calorifique correspondante par unité de volume est:

$$\Delta Q = T \Delta \mathbf{S} = C \Delta T. \quad (6.88)$$

D'après (6.3), nous pouvons admettre que σ, \mathbf{E} et ΔT sont les causes des effets ε, \mathbf{P} et $\Delta \mathbf{S}$. En développant les fonctions (6.87) en séries de Taylor aux points $\varepsilon = 0, \mathbf{E} = 0, \Delta \mathbf{S} = 0$, on obtient, en se limitant aux termes linéaires:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mn} &= \sum_p^3 \sum_q^3 S_{mnpq}^{E,T} \sigma_{pq} + \sum_p^3 d_{pmn}^{*\sigma,T} E_p + e_{mn}^{\sigma,E} \Delta T, \\ P_m &= \sum_p^3 \sum_q^3 d_{mpq}^{E,T} \sigma_{pq} + \varepsilon_0 \sum_p^3 \chi_{mp}^{\sigma,T} E_p + p_m^{\sigma,E} \Delta T, \\ \Delta \mathbf{S} &= \sum_p^3 \sum_q^3 e_{pq}^{*E,T} \sigma_{pq} + \sum_q^3 p_q^{*\sigma,T} E_q + (C^{\sigma,E}/T) \Delta T. \end{aligned} \quad (6.89)$$

Les exposants (E, T) , (σ, T) et (σ, E) signifient respectivement (à champ électrique et température constants), (à contraintes et température constantes) et (à contraintes et champ électrique constants). Les termes individuels sont:

$$\begin{aligned} S_{mnpq}^{E,T} &= \left(\frac{\partial \varepsilon_{mn}}{\partial \sigma_{pq}} \right)_{E,T} : \text{coefficients élastiques (§ 6.4.2);} \\ d_{pmn}^{*\sigma,T} &= \left(\frac{\partial \varepsilon_{mn}}{\partial E_p} \right)_{\sigma,T} : \text{piézoélectricité inverse (§ 6.4.5);} \\ e_{mn}^{\sigma,E} &= \left(\frac{\partial \varepsilon_{mn}}{\partial T} \right)_{\sigma,E} : \text{dilatation thermique (§ 6.4.4);} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_{mpq}^{E,T} &= \left(\frac{\partial P_m}{\partial \sigma_{pq}} \right)_{E,T} & : \text{ piézoélectricité (§ 6.4.5);} \\
 \chi_{mp}^{\sigma,T} &= \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial P_m}{\partial E_p} \right)_{\sigma,T} & : \text{ susceptibilité électrique (§ 6.4.1);} \\
 p_m^{\sigma,E} &= \left(\frac{\partial P_m}{\partial T} \right)_{\sigma,E} & : \text{ pyroélectricité (§ 6.4.4);} \\
 e_{pq}^{*E,T} &= \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \sigma_{pq}} \right)_{E,T} & : \text{ effet piézocalorique;} \\
 p_p^{*\sigma,T} &= \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E_p} \right)_{\sigma,T} & : \text{ effet électrocalorique;} \\
 C^{\sigma,E}/T &= \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_{\sigma,E} & : \text{ chaleur spécifique; } C^{\sigma,E} = C_p \\
 & & \text{(à pression constante).}
 \end{aligned}$$

En utilisant la notation de Voigt, on représente (6.89) par une matrice symétrique de dimension 10×10 . La figure 6.17 montre cette matrice et son inverse. Le changement de l'énergie par unité de volume d'un cristal soumis de manière *réversible* à $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{E} et ΔT est égale à la somme des travaux de déformation (6.62), de polarisation électrique (6.47), et de l'énergie calorifique (6.88):

$$w = \int_0^{\sigma, E, T} \left\{ \sum_m^3 \sum_n^3 \varepsilon_{mn} d\sigma_{mn} + \varepsilon_0 \sum_m^3 P_m dE_m + C dT \right\} \quad (6.90)$$

A la différence de (6.47), l'intégrale (6.90) contient l'énergie de polarisation sans l'énergie du champ électrique $\varepsilon_0 \|\mathbf{E}\|^2/2$. En analogie avec (6.60), l'intégrale (6.90) est curviligne. On peut atteindre le même état final $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{E} , T et donc la même énergie w en soumettant le cristal consécutivement à des composantes de contrainte, champs électrique et température dans n'importe quel ordre imaginable. Il résulte de cet argument que les matrices 10×10 de la figure 6.17 sont symétriques. Les tenseurs de piézoélectricité inverse et direct sont donc numériquement identiques (6.78):

$$d_{pmn}^{*\sigma,T} = d_{pmn}^{E,T}. \quad (6.91)$$

De la même manière, on reconnaît la correspondance entre:

$$\bullet \text{ dilatation thermique et effet piézocalorique, } e_{mn}^{\sigma,E} = e_{mn}^{*E,T}; \quad (6.92)$$

$$\bullet \text{ pyroélectricité et effet électrocalorique, } p_m^{\sigma,E} = p_m^{*\sigma,T}. \quad (6.93)$$

6.5 Optique cristalline

6.5.1 Biréfringence

Parmi les propriétés anisotropes des cristaux, la biréfringence est une des plus spectaculaires. Les applications scientifiques et techniques en sont nombreuses. Le calcite est le cristal biréfringent le plus connu, CaCO_3 , symétrie $\bar{3}m$ [Erasmus Bartholin, 1669]: l'image d'un objet observé à travers un cristal de calcite apparaît dédoublée sauf si l'on regarde le long de l'axe ternaire. Un rayon lumineux qui pénètre dans le cristal se divise en deux rayons de polarisations perpendiculaires. Un des rayons, dit *extraordinaire*, n'obéit pas à la loi de réfraction de Descartes. L'autre, le rayon *ordinaire*, obéit à la loi de Descartes; la direction de polarisation est perpendiculaire à l'axe ternaire (fig. 6.18). En général, dans les cristaux de basse symétrie (triclinique, monoclinique, orthorhombique), les deux rayons n'obéissent tous les deux pas à la loi de Descartes et sont donc des rayons extraordinaires.

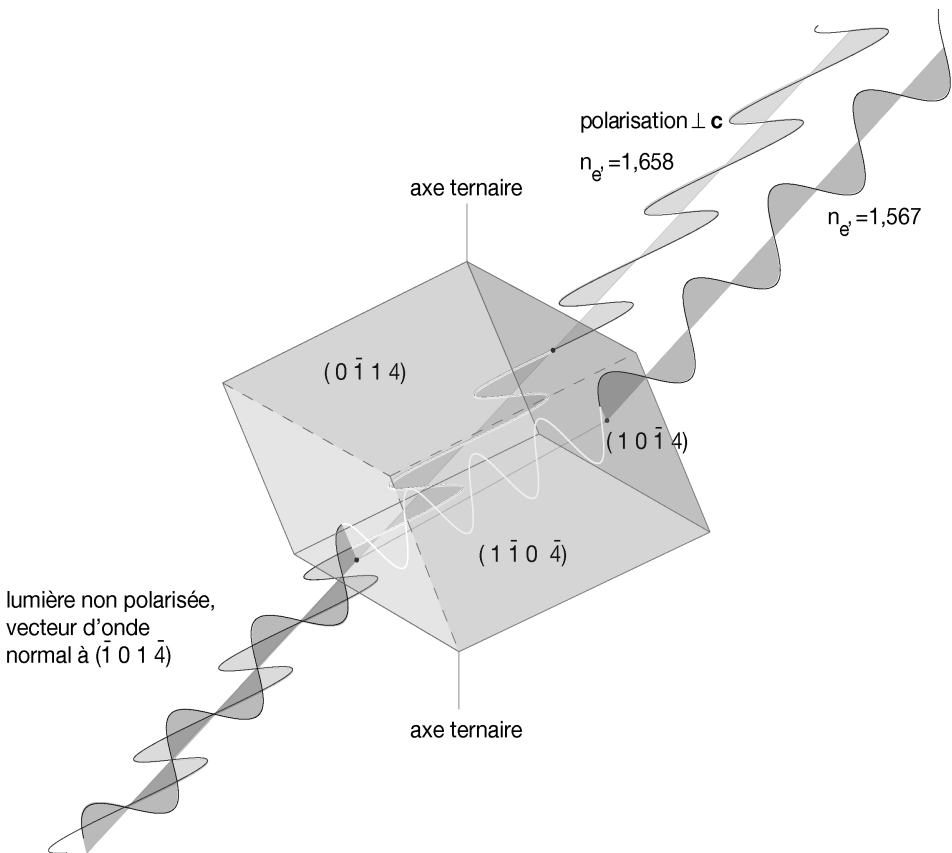


Fig. 6.18 Rayons ordinaire et extraordinaire dans le calcite.

Une application importante de l'optique cristalline est l'identification de cristaux et de domaines monocristallins dans des agrégats polycristallins. Le microscope polarisant (§ 6.5.6) est un outil indispensable du minéralogiste. Le lecteur intéressé par cette méthode consultera la littérature spécialisée.

6.5.2 Normale à l'onde et rayon lumineux

Les *équations de Maxwell* permettent d'expliquer la biréfringence si l'on tient compte de l'anisotropie cristalline:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \text{cristaux isolants, donc pas de courant électrique;}$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t};$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} \text{ est un tenseur de rang 2 (6.46);}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \boldsymbol{\mu} \mathbf{H}, \quad \boldsymbol{\mu} \text{ est le tenseur de la perméabilité magnétique.}$$

μ_0 est la perméabilité du vide. La relation entre l'induction magnétique \mathbf{B} et le champ magnétique \mathbf{H} est tout à fait analogue à celle qui lie le déplacement diélectrique \mathbf{D} et le champ électrique \mathbf{E} (§ 6.4.1). A l'exception des cristaux ferromagnétiques (qui ne sont que rarement transparents), les valeurs propres de $\boldsymbol{\mu}$ sont très proches de 1:

$$\mu \approx 1 \pm 10^{-5}; \quad + \text{ paramagnétique, } - \text{ diamagnétique.}$$

On peut donc sans risque négliger la nature tensorielle de $\boldsymbol{\mu}$ et supposer que $\mathbf{B} \approx \mu_0 \boldsymbol{\mu} \mathbf{H} \approx \mu_0 \mathbf{H}$. Par contre, les valeurs propres de $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont très différentes de 1 (entre 4 et 5 pour le quartz, § 6.4.1): la nature tensorielle de $\boldsymbol{\varepsilon}$ a des conséquences importantes. Les termes de ce tenseur varient également avec la fréquence de la lumière.

Supposons l'existence d'une onde plane à l'intérieur du cristal:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = \mathbf{E}_0 \psi, \quad \omega = 2\pi \nu, \quad \|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (3.6),$$

où ν est la fréquence et λ la longueur d'onde. D'après les règles de l'analyse vectorielle, on obtient:

$$\text{rot } \mathbf{E} = \text{rot}(\mathbf{E}_0 \psi) = \psi \text{rot } \mathbf{E}_0 + \text{grad } \psi \times \mathbf{E}_0 = \text{grad } \psi \times \mathbf{E}_0,$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -i[\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0] e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (6.94)$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\omega} [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0] e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = \mu_0 \boldsymbol{\mu} \mathbf{H}.$$

De manière analogue, on obtient pour \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{\mu\mu_0\omega^2} \{[\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0] \times \mathbf{k}\} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}. \quad (6.95)$$

Rappelons que $\{[\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0] \times \mathbf{k}\} = \|\mathbf{k}\|^2 \mathbf{E}_0 - \mathbf{k}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{k})$.

On note que $\mathbf{B} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{k} = 0$, mais en général $\mathbf{E} \cdot \mathbf{k} \neq 0$. Le flux d'énergie transporté par l'onde est donné par le vecteur de Poynting:

$$\mathbf{S} = [\mathbf{E} \times \mathbf{H}], \text{ rayon lumineux.} \quad (6.96)$$

En effet, on montre facilement que

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{S} &= \operatorname{div} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] = \mathbf{H} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} = -\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \epsilon_0 \sum_m^3 \sum_n^3 \epsilon_{mn} E_m \frac{\partial E_n}{\partial t} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \sum_m^3 \sum_n^3 \epsilon_{mn} E_m E_n. \end{aligned}$$

Avec la relation (6.47), on obtient pour la densité d'énergie électrique w_{el} :

$$\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial w_{\text{el}}}{\partial t},$$

et de manière analogue pour la densité d'énergie magnétique:

$$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \sum_m^3 \sum_n^3 \mu_{mn} H_m H_n = \frac{\partial w_{\text{mag}}}{\partial t}.$$

La densité d'énergie de l'onde est $w_{\text{el}} + w_{\text{mag}} = w_{\text{tot}}$:

$$\operatorname{div} \mathbf{S} = -\frac{\partial w_{\text{tot}}}{\partial t}. \quad (6.97)$$

\mathbf{S} est donc bien le flux d'énergie par unité de surface.

On définit les vecteurs unitaires \mathbf{v} et \mathbf{s} , $\|\mathbf{v}\|^2 = \|\mathbf{s}\|^2 = 1$, comme suit:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \|\mathbf{k}\| \mathbf{v}, \quad \mathbf{v} = \text{normale à l'onde plane;} \\ \mathbf{S} &= \|\mathbf{S}\| \mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \text{direction du rayon lumineux.} \end{aligned}$$

La normale à l'onde \mathbf{v} est perpendiculaire au plan d'onde (lieu géométrique de phase constante) $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (2\pi/\lambda) \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} = \text{constante}$. La vitesse de propagation dans

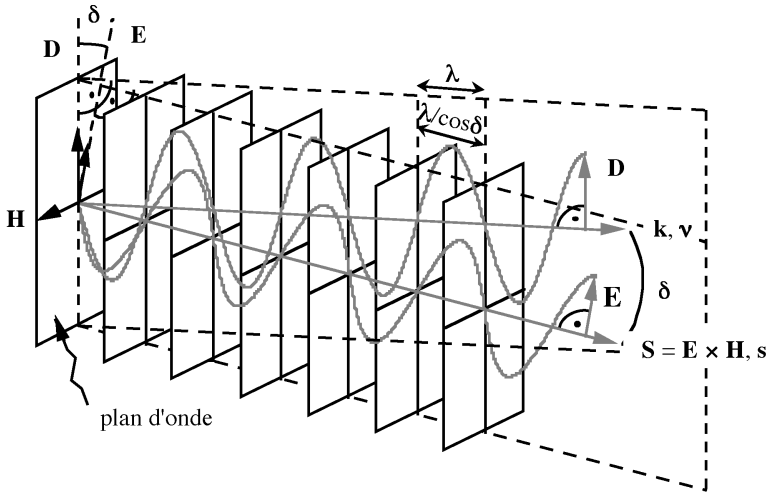


Fig. 6.19 Représentation des vecteurs \mathbf{H} , \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{v} , \mathbf{s} .

la direction de \mathbf{v} est $v_n = \omega / \|\mathbf{k}\|$. Dans la direction de \mathbf{s} (fig. 6.19), la vitesse de propagation est $v_s = v_n / \cos \delta$, où δ est l'angle entre \mathbf{D} et \mathbf{E} . A l'aide des équations (6.94), (6.95) et (6.96), on obtient pour \mathbf{H} , \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{v} et \mathbf{s} :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu\mu_0 v_n} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}] = v_n [\mathbf{v} \times \mathbf{D}] = \frac{1}{\mu\mu_0 v_s} [\mathbf{s} \times \mathbf{E}] = v_s [\mathbf{s} \times \mathbf{D}],$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{v_n} [\mathbf{H} \times \mathbf{v}] = \frac{1}{\mu\mu_0 v_n^2} \{\mathbf{E} - \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E})\}, \quad (6.98)$$

$$\mathbf{E} = \mu\mu_0 v_s [\mathbf{H} \times \mathbf{s}] = \mu\mu_0 v_s^2 \{\mathbf{D} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{d})\}. \quad (6.99)$$

La figure 6.19 illustre ces relations. Il faut distinguer entre la *normale à l'onde* \mathbf{v} et le *rayon lumineux* \mathbf{s} . Le plan d'onde est toujours perpendiculaire à \mathbf{v} . Il contient \mathbf{D} , mais pas \mathbf{E} . L'onde plane est transversale par rapport à \mathbf{v} , mais elle n'est pas purement transversale par rapport à \mathbf{s} . On observe un effet analogue pour les ondes élastiques dans un cristal (§ 6.4.3), qui ne sont en général ni purement transversales ni purement longitudinales. Notons encore que

$$\text{div} \mathbf{D} = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0, \text{ mais } \text{div} \mathbf{E} = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = -ikE \sin \delta \neq 0.$$

6.5.3 Loi de Descartes

Pour simplifier les arguments, choisissons un repère basé sur les vecteurs propres du tenseur ϵ : $D_i = \epsilon_0 \epsilon_i E_i (i = 1, 2, 3)$. Calculons d'abord les ondes qui

peuvent se propager dans la direction d'une normale à l'onde $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ donnée.

Avec (6.98), on obtient:

$$D_i \left\{ v_n^2 \mu_0 \mu - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_i} \right\} + v_i (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) = 0,$$

$$D_i = \frac{v_i (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \varepsilon_0 \varepsilon_i}{1 - \varepsilon_0 \varepsilon_i \mu_0 \mu v_n^2}; \quad \sum_i D_i v_i = 0$$

$$\sum_i^3 \frac{\varepsilon_i v_i^2}{1 - v_n^2 \mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_i} = 0, \quad (6.100)$$

$$\sum_i^3 \varepsilon_i v_i^2 (1 - v_n^2 \mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_j) (1 - v_n^2 \mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_k) = 0. \quad (i \neq j \neq k) \quad (6.101)$$

L'équation (6.101) est une fonction quadratique de v_n^2 . Pour chaque direction \mathbf{v} , il existe deux solutions, v_n^2 et $v_n'^2$. Par exemple, pour $\mathbf{v} = (1, 0, 0)$, on a:

$$v'_n = v_2 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2}}; \quad v''_n = v_3 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_3}}.$$

A l'aide de ces relations, l'équation (6.100) devient:

$$\frac{v_1^2}{v_1^2 - v_n^2} + \frac{v_2^2}{v_2^2 - v_n^2} + \frac{v_3^2}{v_3^2 - v_n^2} = 0, \quad (6.102)$$

$$D_1 : D_2 : D_3 = \frac{v_1}{v_1^2 - v_n^2} : \frac{v_2}{v_2^2 - v_n^2} : \frac{v_3}{v_3^2 - v_n^2}, \quad (6.103)$$

$$v_i = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_i}}. \quad (6.104)$$

Aux deux solutions v_n^2 et $v_n'^2$ de (6.102) correspondent deux vecteurs \mathbf{D}' et \mathbf{D}'' . Le produit scalaire $\mathbf{D}' \cdot \mathbf{D}''$ s'obtient de (6.103) en utilisant la formule

$$\frac{1}{ab} = -\frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right)$$

d'où l'on déduit que $\mathbf{D}' \cdot \mathbf{D}'' = 0$. \mathbf{D}' est donc perpendiculaire à \mathbf{D}'' .

Dans la direction \mathbf{v} d'une normale à l'onde, deux ondes peuvent se propager avec des vitesses différentes v'_n et v''_n . Les polarisations des déplacements diélectriques correspondantes sont perpendiculaires: $\mathbf{D}' \cdot \mathbf{D}'' = \mathbf{H}' \cdot \mathbf{H}'' = 0$. Par contre, les vecteurs \mathbf{E}' et \mathbf{E}'' ne sont pas perpendiculaires, et les rayons lumineux \mathbf{s}' et \mathbf{s}'' ne coïncident donc pas.

Pour les ondes se propageant dans une direction $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ du rayon lumineux, on calcule de manière analogue à partir de (6.99):

$$\frac{s_1^2}{v_1^{-2} - v_s^{-2}} + \frac{s_2^2}{v_2^{-2} - v_s^{-2}} + \frac{s_3^2}{v_3^{-2} - v_s^{-2}} = 0, \quad (6.105)$$

$$E_1 : E_2 : E_3 = \frac{s_1}{v_1^{-2} - v_s^{-2}} : \frac{s_2}{v_2^{-2} - v_s^{-2}} : \frac{s_3}{v_3^{-2} - v_s^{-2}}, \quad (6.106)$$

$$v_i = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_i}}.$$

Aux deux solutions v_s^2 et $v_s'^2$ de (6.105) correspondent deux vecteurs \mathbf{E}' et \mathbf{E}'' . De (6.106), on obtient le produit scalaire $\mathbf{E}' \cdot \mathbf{E}'' = 0$.

Dans la direction \mathbf{s} d'un rayon lumineux, deux ondes peuvent se propager avec des vitesses différentes v'_s et v''_s . Les polarisations des champs électriques correspondantes sont perpendiculaires: $\mathbf{E}' \cdot \mathbf{E}'' = \mathbf{H}' \cdot \mathbf{H}'' = 0$. Par contre, les vecteurs \mathbf{D}' et \mathbf{D}'' ne sont pas perpendiculaires, et les normales à l'onde \mathbf{v}' et \mathbf{v}'' ne coïncident donc pas.

Ainsi, il existe deux types de biréfringence, l'une relative aux rayons lumineux, l'autre aux normales à l'onde. L'importance relative des deux types dépend des lois de la réfraction.

La figure 6.20 montre l'incidence de lumière polarisée perpendiculairement sur la face d'un cristal.

D'après les conditions de continuité (§ 6.4.1), le déplacement diélectrique dans le cristal \mathbf{D}_c est parallèle à celui dans le vide \mathbf{D}_v , tandis que les champs électriques \mathbf{E}_v et \mathbf{E}_c ne sont pas nécessairement parallèles. Il s'ensuit que le rayon lumineux \mathbf{s} subit une réfraction et n'obéit donc pas à la loi de Descartes, contrairement à la normale à l'onde \mathbf{v} . On montre par des arguments similaires dans le cas général d'incidence oblique sur l'interface vide/cristal que

la normale à l'onde obéit à la loi de Descartes; le rayon lumineux n'obéit pas à la loi de Descartes.

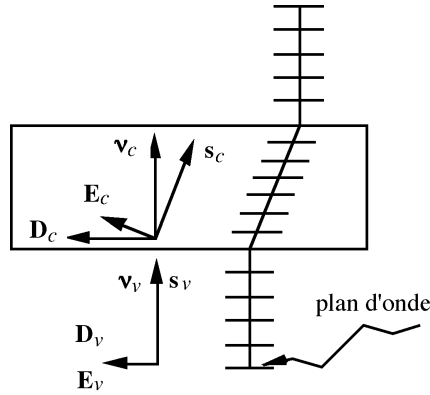


Fig. 6.20 Incidence normale de lumière polarisée sur un cristal.

La figure 6.20 montre que l'on peut créer dans un cristal des ondes dans n'importe quelle direction \mathbf{v} : il suffit que la lumière incidente soit perpendiculaire à une lame cristalline taillée dans une orientation choisie. Pour un rayon incident non polarisé, le cristal produit deux rayons lumineux de polarisation \mathbf{D}' et \mathbf{D}'' mutuellement perpendiculaires. Si l'on supprime l'un des deux rayons, le cristal émet une onde parfaitement polarisée. C'est le principe du prisme de Nicol, illustré sur le frontispice de ce chapitre. Par contre, la création d'une onde dans une direction \mathbf{s} choisie est moins aisée.

6.5.4 Indicatrice de Fletcher

L'ellipsoïde de référence du tenseur $\Phi = \epsilon^{-1}$ caractérise la biréfringence de la normale à l'onde. Toujours dans le repère des vecteurs propres de ϵ , on obtient en introduisant $\mathbf{D} = D(d_1, d_2, d_3)$ et $d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 = 1$ dans (6.98):

$$v_n^2 = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{D^2 \mu_0 \mu} = \frac{1}{\mu_0 \mu \epsilon_0} \left\{ \frac{d_1^2}{\epsilon_1} + \frac{d_2^2}{\epsilon_2} + \frac{d_3^2}{\epsilon_3} \right\}, \text{ et avec (6.104)}$$

$$v_n^2 = v_1^2 d_1^2 + v_2^2 d_2^2 + v_3^2 d_3^2.$$

L'indice de réfraction n est le rapport des vitesses de propagation dans le vide et dans le cristal. Il s'agit de la vitesse v_n puisque le rayon lumineux n'obéit pas à la loi de Descartes:

$$n = \frac{v_0}{v_n} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

$$\frac{1}{n^2} = \frac{d_1^2}{n_1^2} + \frac{d_2^2}{n_2^2} + \frac{d_3^2}{n_3^2}. \quad (6.107)$$

L'équation (6.107) donne les indices de réfraction pour une onde polarisée dans la direction de $\mathbf{D} = D(d_1, d_2, d_3)$. On appelle l'ellipsoïde

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad (6.108)$$

indicatrice de Fletcher (1892) ou *ellipsoïde des indices*. La longueur r d'un rayon parallèle à \mathbf{D} du centre de l'ellipsoïde à la surface est égale à n :

$$x_i = r d_i \rightarrow r = n.$$

Ce résultat n'est guère surprenant. Dans un corps isotrope, la vitesse de la lumière est $v = (\mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon)^{-1/2}$ d'où l'on déduit l'indice de réfraction $n = (\mu \epsilon)^{1/2} \approx \sqrt{\epsilon}$, puisque $\mu \approx 1$. Dans un corps anisotrope, il faut considérer l'effet diélectrique longitudinal $\mathbf{E}_L = (\epsilon_{L,\mathbf{D}})^{-1} \mathbf{D}$ parallèle à \mathbf{D} et non pas $\mathbf{D}_L = \epsilon_{L,\mathbf{E}} \mathbf{E}$ parallèle à \mathbf{E} , puisque c'est le déplacement des charges sous l'action du champ électrique qui est responsable du fait que $v < v_0$. Cet effet longitudinal est représenté par l'ellipsoïde tensoriel $\Phi = \epsilon^{-1}$. Dans un repère quelconque, on obtient de (6.46):

$$E_m = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_n \phi_{mn} D_n = \frac{D}{\epsilon_0} \sum_n \phi_{mn} d_n,$$

$$\sum_m^3 \sum_n^3 \phi_{mn} d_m d_n = \phi_L = \frac{1}{\epsilon_{L,\mathbf{D}}} = \text{effet longitudinal parallèle à } \mathbf{D}.$$

L'indicatrice de Fletcher

$$\sum_m^3 \sum_n^3 \phi_{mn} x_m x_n = 1$$

est l'ellipsoïde qui possède la propriété que la longueur du rayon dans la direction de \mathbf{D} est $r = 1/\sqrt{\phi_L} = \sqrt{(\epsilon_{L,\mathbf{D}})} = n$, en accord avec (6.23).

La normale au plan tangent de cet ellipsoïde détermine la direction de \mathbf{E} (6.25, fig 6.3). Il est évident que la normale \mathbf{v} d'une onde \mathbf{D} polarisée selon un axe principal de l'ellipsoïde coïncide avec le rayon lumineux \mathbf{s} correspondant. C'est pour cette raison que les vitesses principales v_1, v_2 et v_3 sont les mêmes dans

(6.103) et dans (6.106). Les valeurs correspondantes n_i de (6.108) sont les *indices de réfraction principaux*.

Nous avons déduit l'indicatrice de Fletcher à partir de (6.98). A partir de (6.99), on obtient de manière analogue un ellipsoïde qui représente le tenseur ϵ et donc les vitesses v_s :

$$\frac{1}{v_s^2} = \frac{e_1^2}{v_1^2} + \frac{e_2^2}{v_2^2} + \frac{e_3^2}{v_3^2}; \mathbf{E} = E(e_1, e_2, e_3); e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = 1.$$

L'ellipsoïde $n_1^2 x_1^2 + n_2^2 x_2^2 + n_3^2 x_3^2 = 1$, appelé *ellipsoïde des vitesses*, possède la propriété que la longueur du rayon parallèle à \mathbf{E} est $r = v_s/v_0$.

L'indicatrice de Fletcher permet de déterminer les polarisations et indices de réfraction des ondes qui se propagent dans un cristal selon la normale \mathbf{v} . L'intersection de l'ellipsoïde et du plan perpendiculaire à \mathbf{v} passant par le centre est une ellipse. Le vecteur \mathbf{D} normal à \mathbf{v} est compris dans ce plan.

Rappelons que l'indicatrice représente le tenseur ϵ^{-1} : pour une direction donnée de \mathbf{D} , \mathbf{E} est la normale au plan tangent (fig. 6.3). Par ailleurs, \mathbf{D} , \mathbf{E} et \mathbf{v} sont coplanaires (fig. 6.19). La figure 6.21 montre que ces conditions prescrivent les polarisations des deux ondes associées à \mathbf{v} : \mathbf{D}' et \mathbf{D}'' sont parallèles aux axes principaux de l'ellipse.

Construction permettant de caractériser les deux ondes associées à une normale \mathbf{v} au moyen de l'indicatrice de Fletcher (fig. 6.22): On construit le plan perpendiculaire à \mathbf{v} qui passe par le centre de l'indicatrice. L'intersection du plan et de l'ellipsoïde est une ellipse. Les polarisations

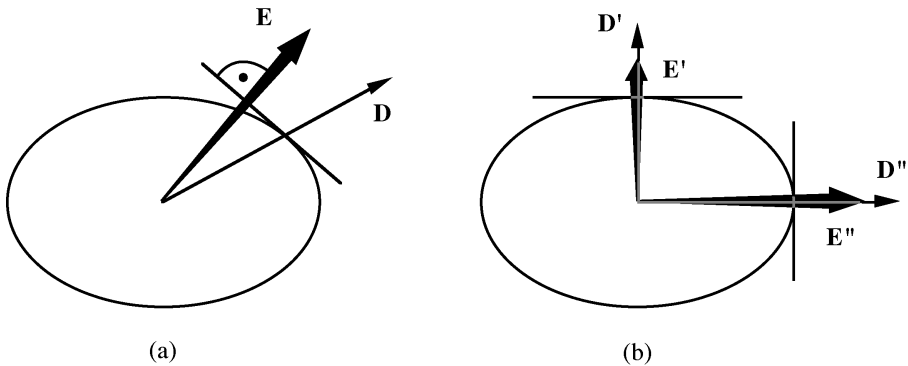


Fig. 6.21 Ellipse d'intersection de l'indicatrice et du plan perpendiculaire à \mathbf{v} . On construit \mathbf{E} pour une direction donnée de \mathbf{D} selon la figure 6.3. Le plan tangent n'est pas perpendiculaire au plan du dessin et \mathbf{E} n'est donc pas perpendiculaire à \mathbf{v} . Dans (b) seulement, les vecteurs \mathbf{v} , \mathbf{D} et \mathbf{E} sont coplanaires.

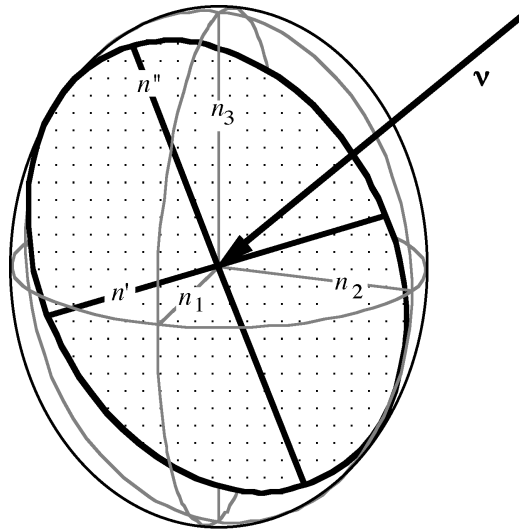


Fig. 6.22 Construction permettant de déterminer les indices de réfraction et les polarisations des deux ondes associées à une normale \mathbf{v} .

\mathbf{D}' et \mathbf{D}'' sont parallèles aux axes principaux de cette ellipse tandis que les indices de réfraction n' et n'' sont égaux aux demi-longueurs de ces axes. On trouve que $n_1 \leq n' \leq n_2 \leq n'' \leq n_3$ où n_1, n_2 et n_3 sont les indices de réfraction principaux.

6.5.5 Axes optiques

Pour un ellipsoïde quelconque $n_1 \neq n_2 \neq n_3$, il existe deux plans pour lesquels les intersections sont des cercles de rayon n_2 . Les directions perpendiculaires à ces plans sont les *axes optiques* (*binormales*); ils sont compris dans le plan n_1/n_3 . Les ondes de normale \mathbf{v} parallèle à un axe optique se propagent avec une polarisation \mathbf{D} quelconque. Les axes optiques ne sont cependant pas des directions d'isotropie: à chaque type de polarisation correspond une direction \mathbf{s} du rayon lumineux qui ne coïncide avec \mathbf{v} que pour \mathbf{D} parallèle à n_2 . La réfraction conique intérieure est un effet dû à cette anisotropie (fig. 6.23(a)). Les rayons lumineux dont les normales se propagent selon une binormale forment un cône dans l'intérieur du cristal; après avoir quitté le cristal, les directions de propagation des rayons lumineux sont parallèles.

L'indicatrice des vitesses v_s est sans importance pratique. Elle possède également des axes optiques (*biradiales*) qui ne coïncident pas avec les binormales. Les ondes dont le rayon lumineux \mathbf{s} est parallèle à une biradiale peuvent se propager

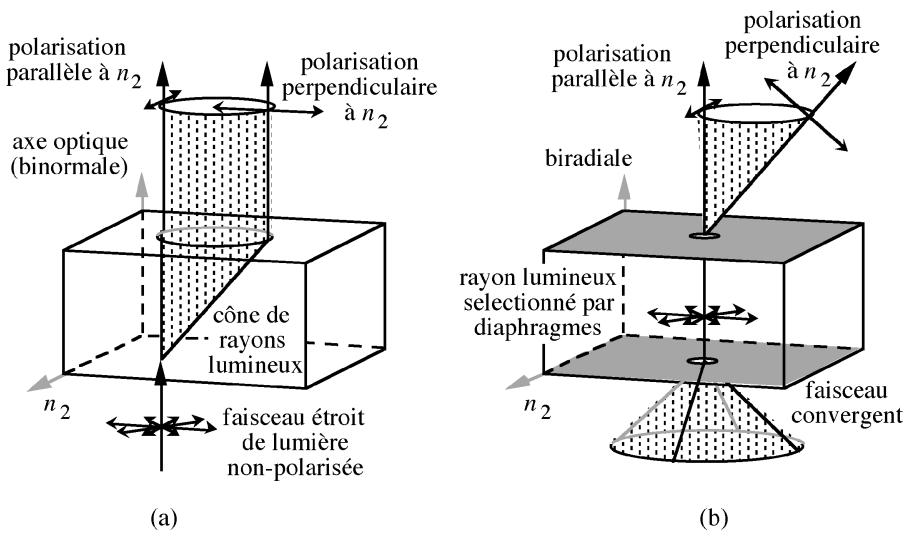


Fig. 6.23 Réfraction conique intérieure (binormales) (a); réfraction conique extérieure (biradiales) (b); les flèches indiquent les rayons lumineux et leurs polarisations.

avec n'importe quelle polarisation \mathbf{E} . A chaque polarisation correspond cependant une normale à l'onde \mathbf{v} différente. L'angle de réfraction d'une onde dont le rayon lumineux se propage selon une biradiale dépend de la polarisation. Cet effet conduit à la réfraction conique extérieure (fig. 6.23(b)).

Les directions n_1 et n_3 sont les *bissectrices* des angles entre les axes optiques; n_2 est la *normale optique*. On définit le *signe optique du cristal* comme suit (fig. 6.24):

positif + n_3 bissectrice aigüe, n_1 bissectrice obtuse;
 négatif - n_1 bissectrice aigüe, n_3 bissectrice obtuse.

Rappelons que pour $n_1 \neq n_2 \neq n_3$, il existe *deux* axes optiques: le cristal est donc *biaxial*. Si l'indicatrice est un ellipsoïde de révolution, il n'y a qu'un seul axe optique, l'axe de révolution. Le cristal est *uniaxial*. L'axe optique d'un cristal uniaxial est une direction d'isotropie. Pour toute direction \mathbf{v} , il existe une onde polarisée *perpendiculairement* à l'axe optique, pour laquelle \mathbf{s} est parallèle à \mathbf{v} , et \mathbf{E} parallèle à \mathbf{D} (fig. 6.25). Cette onde est l'*onde ordinaire*; elle se comporte comme une onde dans un corps isotrope. On symbolise son indice de réfraction par n_o . Pour l'*onde extraordinaire*, \mathbf{s} et \mathbf{v} ne coïncident pas (fig. 6.18). L'indice de réfraction n_e correspondant prend une valeur entre n_o et la longueur de l'axe principal n_e . Le *signe optique* est défini comme suit (fig. 6.25):

positif + $n_1 = n_2 = n_o$, $n_3 = n_e$, $n_e > n_o$, ellipsoïde oblong;
 négatif - $n_2 = n_3 = n_o$, $n_1 = n_e$, $n_e > n_o$, ellipsoïde aplati.

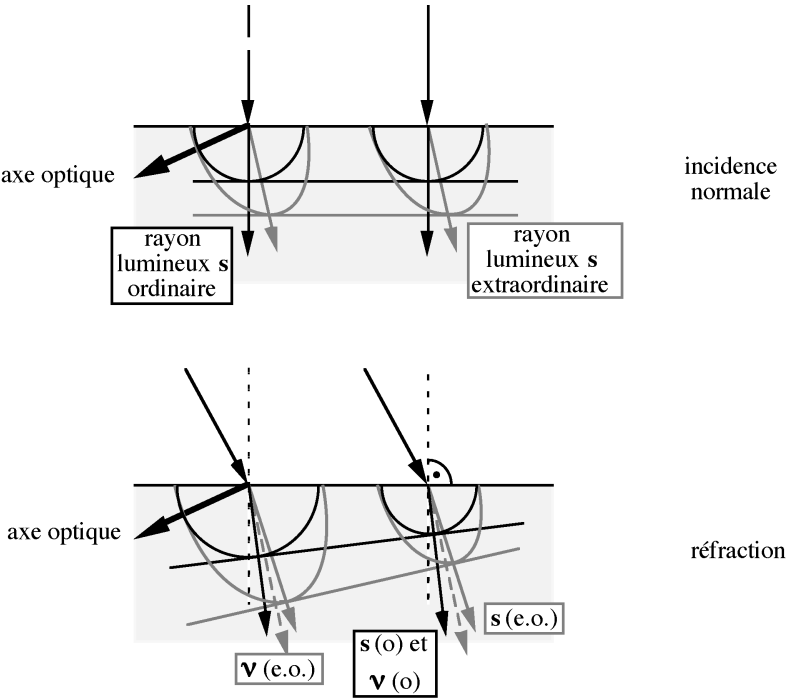


Fig. 6.24 Signe optique d'un cristal biaxial.

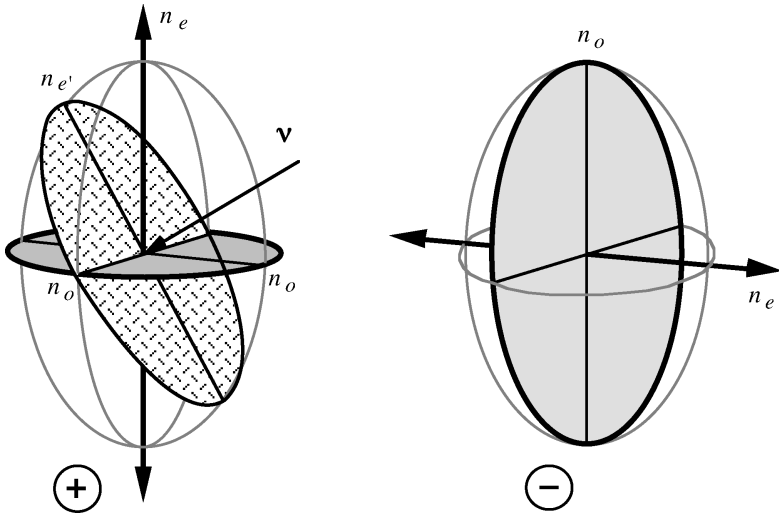


Fig. 6.25 Indicatrices uniaxiales positives et négatives.

Les cristaux tricliniques, monocliniques et orthorhombiques sont biaxiaux, les cristaux trigonaux, tétragonaux et hexagonaux sont uniaxiaux, tandis que les cristaux cubiques sont isotropes (§ 6.2.5).

Citons comme exemples les propriétés optiques de deux minéraux importants: le signe optique du quartz (SiO_2) est positif (+), $n_o = 1,5442$, $n_e = 1,5533$; celui du calcite (CaCO_3) est négatif (−), $n_o = 1,6584$, $n_e = 1,4865$.

La lumière émise par une source ponctuelle à l'intérieur d'un cristal ne se propage en général pas sous forme d'onde sphérique. La surface d'onde est représentée par l'ensemble des points (x_1, x_2, x_3) dont la distance de la source dans la direction $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ est égal à v_s :

$$x_i = rs_i, r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = v_s^2.$$

On obtient à partir de (6.105):

$$x_1^2 v_1^2 (r^2 - v_2^2 - v_3^2) + x_2^2 v_2^2 (r^2 - v_1^2 - v_3^2) + x_3^2 v_3^2 (r^2 - v_1^2 - v_2^2) + v_1^2 v_2^2 v_3^2 = 0.$$

Cette équation du 4^{ème} degré représente deux surfaces distinctes qui sont intersectées dans les biradiales. Pour un cristal uniaxial négatif $v_2^2 = v_3^2$, ces surfaces sont une sphère et un ellipsoïde de révolution:

$$r^2 = v_2^2; \frac{x_1^2}{v_2^2} + \frac{y^2 + z^2}{v_1^2} = 1.$$

Elles permettent d'illustrer la réfraction de la lumière par un cristal uniaxial à l'aide du principe de Huygens (fig. 6.26).

6.5.6 Microscope polarisant

On étudie les cristaux biréfringents soit avec de la lumière parallèle (*orthoscopie*), soit avec de la lumière convergente (*conoscopie*). Pour rendre la plupart des minéraux transparents, on prépare des lames cristallines d'une épaisseur de l'ordre de 0,02 à 0,04 mm. Le cristal est intercalé entre deux polariseurs dont les orientations sont perpendiculaires. La figure 6.27 montre le dispositif orthoscopique. L'intensité de la lumière polarisée incidente sur le cristal est I_p . Après le deuxième polariseur (dit analyseur), l'intensité est I_A . On calcule ces intensités d'après la figure 6.28.

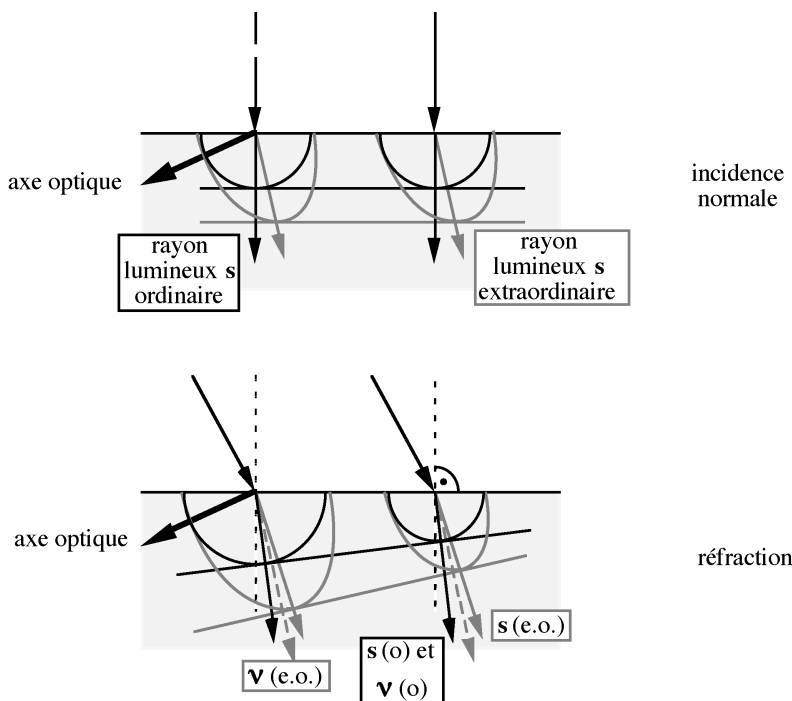


Fig. 6.26 Réfraction d'après le principe de Huygens: les plans d'onde et rayons lumineux dans un cristal uniaxial.

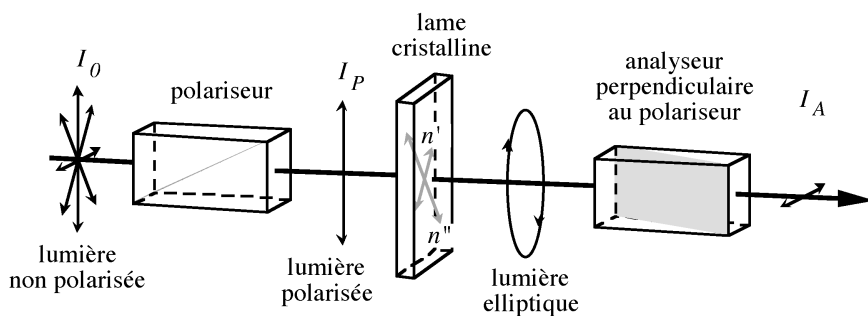


Fig. 6.27 Dispositif orthoscopique.

Les composantes s et t suivant n'' et n' de l'amplitude D_P transmise par le premier polariseur sont

$$s = D_P \cos \psi; \quad t = D_P \sin \psi.$$

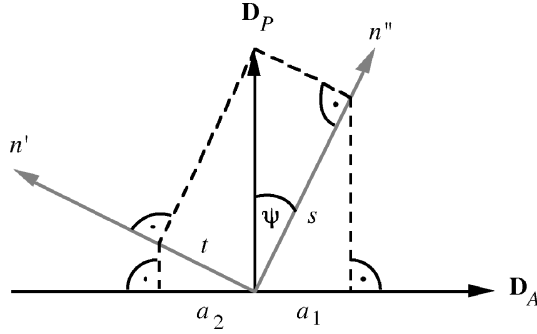


Fig. 6.28 D_P , D_A sont les vecteurs de polarisation du polariseur et de l'analyseur; n' , n'' sont les indices de réfraction et directions de polarisation des ondes traversant le cristal.

Les composantes a_1 et a_2 de s et t parallèles à l'amplitude D_A transmise par l'analyseur sont

$$a_1 = -a_2 = \frac{1}{2} D_P \sin 2\psi .$$

Soit d l'épaisseur du cristal, n' un des deux indices de réfraction, λ_0 et λ' les longueurs d'onde dans le vide et dans le cristal, et v_0 , $v_{n'}$ les vitesses correspondantes. On calcule l'épaisseur du cristal en unités de longueurs d'onde:

$$n' = \frac{v_0}{v_{n'}} = \frac{\lambda_0}{\lambda'}, \quad \frac{d}{\lambda'} = \frac{d}{\lambda_0} n' .$$

L'onde n'' se déplace plus lentement dans le cristal que l'onde n' . Il en résulte une différence de phase δ entre les deux ondes:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda_0} (n'' - n') .$$

Les ondes a_1 et a_2 transmises par l'analyseur interfèrent et l'onde résultante D_A devient

$$D_A = a_1 + a_2 e^{i\delta} = \frac{1}{2} D_P \sin 2\psi (1 - e^{i\delta}) .$$

Les intensités I étant proportionnelles à $|D|^2$, on obtient l'équation de Fresnel (1821):

$$I_A = I_P \sin^2 2\psi \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda_0} d(n'' - n') \right] . \quad (6.109)$$

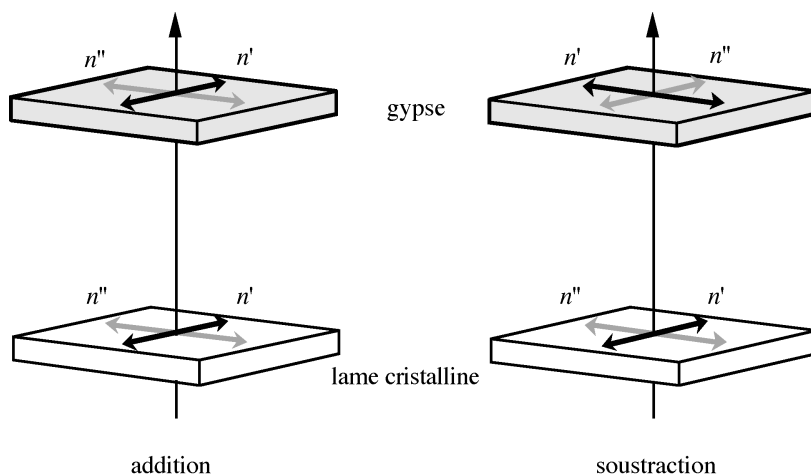


Fig. 6.29 Addition et soustraction.

I_A s'annule sous les conditions suivantes:

- $\psi = m\pi/2$; n'' et n' sont parallèles à l'analyseur et polariseur. On détermine ainsi les directions de n'' et n' .
- $d(n'' - n') = m\lambda_0$; la différence de parcours est un multiple entier de λ_0 . Avec la lumière polychromatique, on observe des couleurs. On appelle $d(n'' - n')$ la *biréfringence* de la lame cristalline.

L'identification de n'' et n' dans un cristal d'orientation inconnue se fait à l'aide d'une lame cristalline dont l'orientation et la biréfringence sont connues (fig. 6.29). Le microscope polarisant est équipé d'une lame de gypse avec

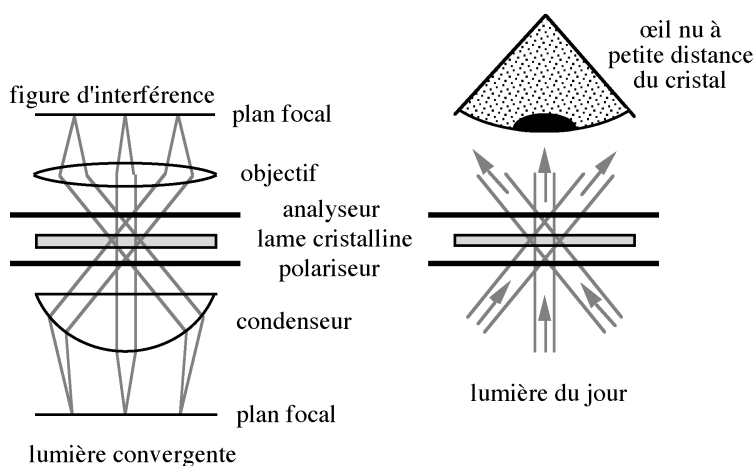


Fig. 6.30 Méthode conoscopique à l'aide d'un microscope, et à l'œil nu.

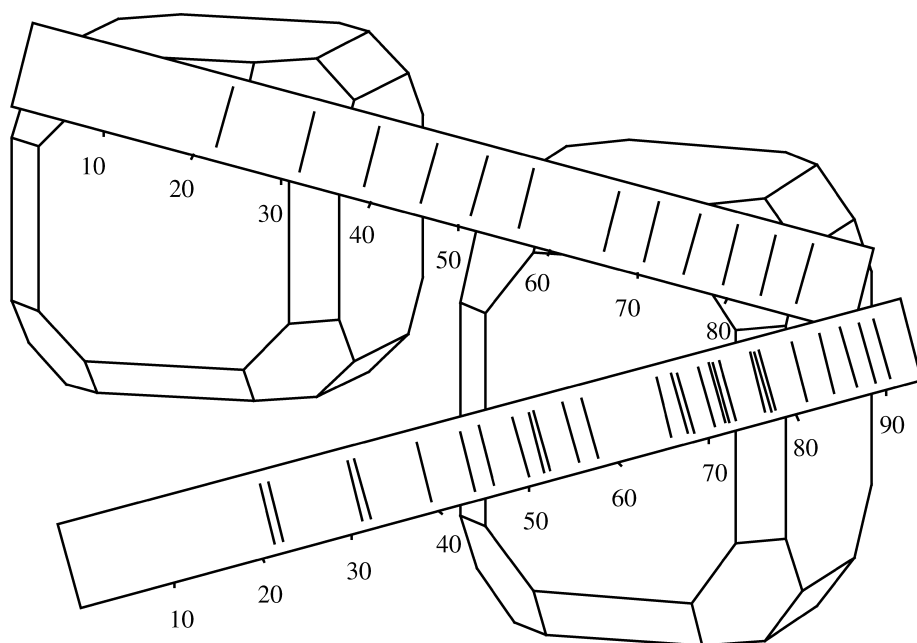
biréfringence $d(n'' - n') = 551 \text{ nm}$ (rouge de 1^{er} ordre). On obtient des couleurs d'*addition* et de *soustraction* selon l'orientation du cristal inconnu par rapport à la lame.

Le dispositif conoscopique est illustré dans la figure 6.30. La lumière incidente sur le cristal est convergente. Les rayons de lumière traversent le cristal dans des directions différentes dont chacune a une biréfringence $d(n'' - n')$ caractéristique. La biréfringence varie surtout à cause de l'anisotropie du cristal. Une petite variation supplémentaire est due aux différentes longueurs de parcours de la lumière à travers le cristal et à la réfraction des rayons inclinés par rapport à la surface.

On n'observe pas une image du cristal, mais une figure d'interférence dans le plan de l'objectif du microscope. Chaque point de ce plan correspond à la direction d'une normale à l'onde caractérisée par une biréfringence et donc par une couleur d'interférence ou une intensité lumineuse. L'intensité s'annule pour toutes les ondes polarisées d'après le polariseur et l'analyseur. Les figures d'interférence sont caractéristiques de la symétrie du cristal, du signe optique et de l'orientation de l'indicatrice.

CHAPITRE 7

EXERCICES



7.1 Exercices relatifs au chapitre 1

7.1.1

Déterminer les indices de Miller des 12 faces qui délimitent un rhombo-dodécaèdre (fig. 7.1). Le repère est défini par $a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$. Chaque face est parallèle à l'un des axes du repère. Calculer les angles entre les faces du rhombo-dodécaèdre ayant une arête commune.

SOLUTION:

Les indices sont indiqués sur la figure 7.2. Parallèle à chaque face $(h \ k \ l)$, il y a une face $(\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$. L'angle ρ entre deux faces $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ et $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ est donné par

$$\cos \rho = \frac{\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^*}{r_1^* r_2^*}, \text{ où } \mathbf{r}_i^* = h_i \mathbf{a}^* + k_i \mathbf{b}^* + l_i \mathbf{c}^*; r_i^* = \|\mathbf{r}_i^*\|.$$

Le repère réciproque est $a_1^* = a_2^* = a_3^* = 1/a$, $\alpha_1^* = \alpha_2^* = \alpha_3^* = 90^\circ$. $\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^* = a^{-2}(h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)$, $r_i^* = a^{-1}(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)^{1/2}$; $\cos(110; 101) = \cos(101; 011) = \cos(011; 110) = 1/2$. Les angles sont de 60° .

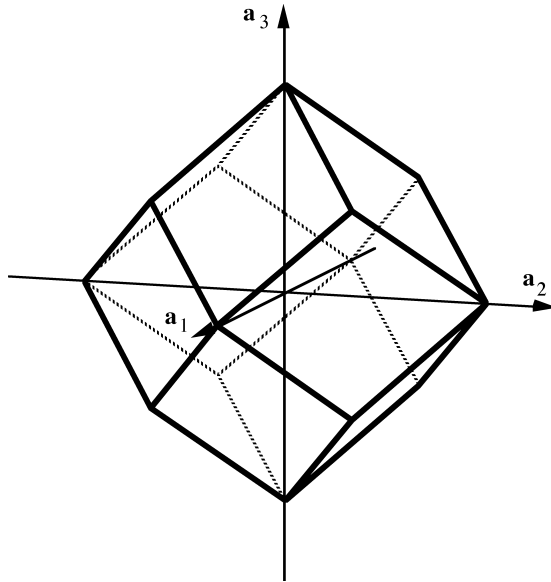


Fig. 7.1 Dodécaèdre rhombique.

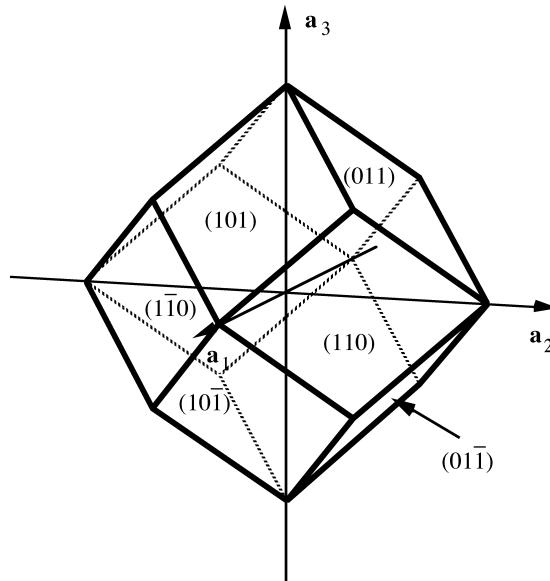


Fig. 7.2 Indices des faces d'un dodécaèdre rhombique.

7.1.2

Un repère dit *orthorhombique* est caractérisé par $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Soient les rapports $a : b : c = 1 : 2 : 3$. Calculer l'angle entre la normale à la face (112) et la direction $[112]$. Calculer également les angles entre les directions (121) et $[121]$, ainsi qu'entre (211) et $[211]$.

SOLUTION:

L'angle ψ_{112} entre les vecteurs $\mathbf{R}^* = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + 2\mathbf{c}^*$, perpendiculaire à la face (112) , et $\mathbf{R} = \mathbf{a} + \mathbf{b} + 2\mathbf{c}$ est $\cos \psi_{112} = (\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^*) / (R R^*)$. Le repère réciproque est orthogonal comme l'est le repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$; $a^* = \|\mathbf{b} \times \mathbf{c}\| / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) = 6a^2 / 6a^3 = 1/a$, $b^* = 1/(2a)$, $c^* = 1/(3a)$. $\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^* = 6$, $R^2 = a^2 + b^2 + 4c^2 = 41a^2$, $R^{*2} = a^{*2} + b^{*2} + 4c^{*2} = 61/36a^2$. D'où $\cos \psi_{112} = 0,719856$; $\psi_{112} = 43,96^\circ$. De manière analogue, on obtient $\psi_{121} = 35,92^\circ$ et $\psi_{211} = 45,83^\circ$.

7.1.3

Un repère *hexagonal* est caractérisé par $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Esquisser la face $(\bar{2}10)$. Déterminer les angles entre $(\bar{2}10)$ et les axes \mathbf{a} et \mathbf{b} . Déterminer les indices des faces des deux prismes de la figure 7.3.

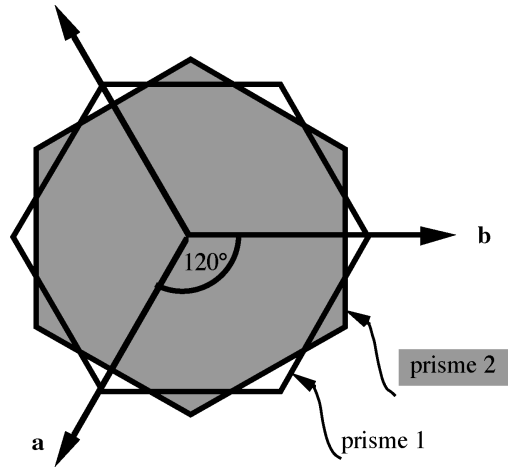


Fig. 7.3 Prismes hexagonaux.

SOLUTION:

La face $(\bar{2}10)$ est perpendiculaire à **a**. Les indices des faces des deux prismes sont donnés à la figure 7.4.

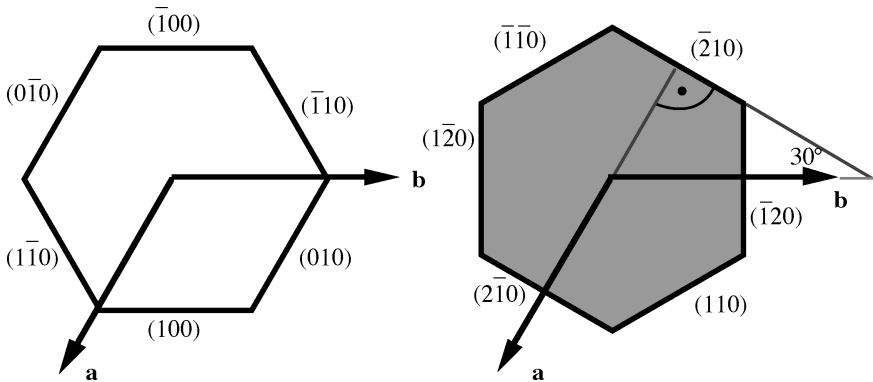


Fig. 7.4 Indices des faces de deux prismes hexagonaux.

7.1.4

Soient ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 les angles entre la normale à la face (111) et les axes **a**₁, **a**₂ et **a**₃ d'un repère quelconque non unitaire. Montrer que les rapports des normes des vecteurs **a**₁, **a**₂ et **a**₃ sont donnés par $a_1 : a_2 : a_3 = 1/\cos\phi_1 : 1/\cos\phi_2 :$

$1/\cos\phi_3$. Soient ψ_1, ψ_2 et ψ_3 les angles entre la normale à la face (123) et les axes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 . Déterminer les rapports $a_1 : a_2 : a_3$ en fonction de ces angles.

SOLUTION:

$$\cos\phi_1 = (\mathbf{r}_{111}^* \cdot \mathbf{a}_1)/(r_{111}^* a_1) = 1/(r_{111}^* a_1); \mathbf{r}_{111}^* = \mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*$$

$$\cos\phi_2 = (\mathbf{r}_{111}^* \cdot \mathbf{a}_2)/(r_{111}^* a_2) = 1/(r_{111}^* a_2)$$

$$\cos\phi_3 = (\mathbf{r}_{111}^* \cdot \mathbf{a}_3)/(r_{111}^* a_3) = 1/(r_{111}^* a_3)$$

d'où

$$\cos\phi_1 : \cos\phi_2 : \cos\phi_3 = 1/a_1 : 1/a_2 : 1/a_3. \quad \text{cqfd.}$$

De manière analogue, on obtient

$$\cos\psi_1 = (\mathbf{r}_{123}^* \cdot \mathbf{a}_1)/(r_{123}^* a_1) = 1/(r_{123}^* a_1)$$

$$\cos\psi_2 = 2/(r_{123}^* a_2); \cos\psi_3 = 3/(r_{123}^* a_3)$$

$$a_1 : a_2 : a_3 = 1/\cos\psi_1 : 2/\cos\psi_2 : 3/\cos\psi_3.$$

7.1.5

Trouver la condition nécessaire pour que trois faces d'indices de Miller $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ et $(h_3 k_3 l_3)$ appartiennent à une même zone, c'est-à-dire qu'elles soient parallèles à une même direction.

SOLUTION:

Les trois vecteurs $\mathbf{r}_i^* = h_i \mathbf{a}^* + k_i \mathbf{b}^* + l_i \mathbf{c}^*$ sont coplanaires si $(\mathbf{r}_1^* \times \mathbf{r}_2^*) \cdot \mathbf{r}_3^* = 0$. Il s'ensuit que le déterminant formé des coordonnées h_i, k_i, l_i s'annule:

$$D = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0.$$

7.1.6

La figure 7.5 montre un cristal d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, membre du groupe des feldspaths. Le cristal est centrosymétrique: pour chaque face $(h k l)$, il existe une face parallèle $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$. Chaque paire de faces parallèles est identifiée par une lettre. Les directions des arêtes sont numérotées: les arêtes parallèles sont caractérisées par le même nombre.

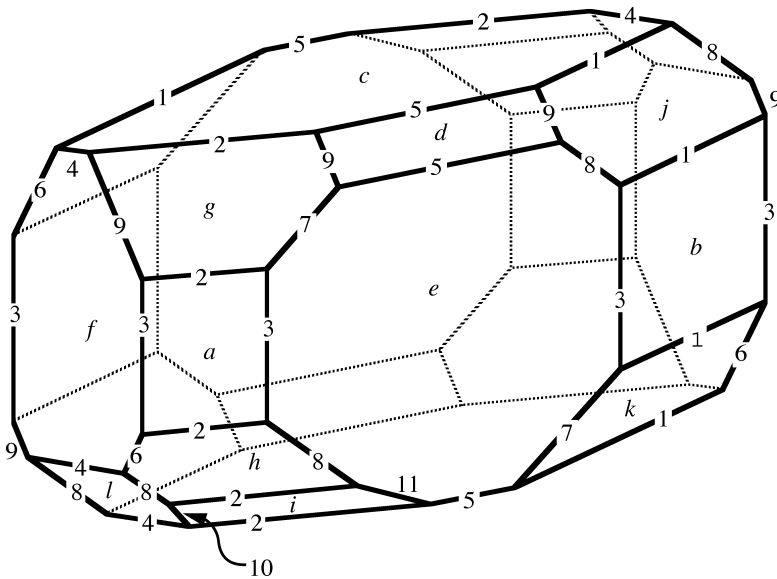


Fig. 7.5 Cristal d'anorthite.

Choisir 4 faces permettant de définir un repère **a**, **b**, **c**. Déterminer les indices de Miller d'autant de faces et d'arêtes que possible.

SOLUTION:

Sachant que les arêtes les plus éminentes correspondent à des droites nodales importantes du réseau, on définit le système de coordonnées à partir des faces *a*, *b* et *c*: $a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$. Les vecteurs de base $\mathbf{a} = [100]$, $\mathbf{b} = [010]$ et $\mathbf{c} = [001]$ sont alors parallèles aux arêtes 1, 2 et 3. Pour fixer le rapport des normes de **a**, **b** et **c**, on assigne les indices (111) à la face *d*. On peut évidemment imaginer d'autres choix du repère, par exemple les faces *f*, *e*, *c* et *g*.

Les faces qui sont parallèles à une même arête appartiennent à une *zone*. Leurs normales \mathbf{r}_{hkl}^* sont comprises dans le plan perpendiculaire à l'arête. A l'aide des indices (*h k l*) de deux faces, on calcule en utilisant la relation (1.20) les indices [*u v w*] de l'arête commune aux deux faces. A l'aide des indices [*u v w*] de deux arêtes, on calcule les indices de la face (*h k l*) définie par ces deux arêtes. On calcule d'abord les indices des arêtes 1, 2, 3 et 5, intersections des quatre faces (100), (010), (001) et (111). A partir des indices de ces arêtes, on calcule les indices d'autres faces qui, à leur tour, permettent de calculer les indices d'autres arêtes.

Il est possible de déduire les indices des faces sans calculer explicitement les indices des zones. Puisque les normales de trois faces \mathbf{r}_1^* , \mathbf{r}_2^* , \mathbf{r}_3^* appartenant à une même zone sont comprises dans un même plan, on a $\mathbf{r}_3^* = s\mathbf{r}_1^* + t\mathbf{r}_2^*$, où s et t sont des nombres réels. On connaît les indices des faces a , b , c et d . Puisque la face e appartient à la fois à la zone $\{a, b\}$ et à la zone $\{c, d\}$, on a

$$\begin{aligned}(h_e, k_e, l_e) &= s_3(h_a, k_a, l_a) + t_3(h_b, k_b, l_b) = s_5(h_c, k_c, l_c) + t_5(h_d, k_d, l_d) \\ &= s_3(1, 0, 0) + t_3(0, 1, 0) = s_5(0, 0, 1) + t_5(1, 1, 1),\end{aligned}$$

d'où $s_3 = t_5$, $t_3 = t_5$ et $s_5 + t_5 = 0$, qui admet la solution $s_3 = t_3 = t_5 = -s_5 = 1$. Finalement $(h_e, k_e, l_e) = (1, 1, 0)$.

On voit que toutes les faces de la zone 1 ont des indices du type $(0\ m\ n)$, celles de la zone 2 des indices du type $(m\ 0\ n)$, et celles de la zone 3 des indices du type $(m\ n\ 0)$. Assignons donc à f les indices $(m\ \bar{n}\ 0)$ avec $m, n > 0$. On dérive les indices de toutes les autres faces (sauf i) en fonction de m et n (à un facteur multiplicatif près):

zones 1 et 9	→	j :	$(0, m + n, m)$
zones 2 et 9	→	g :	$(m + n, 0, n)$
zones 1 et 7	→	k :	$(0, m + n, \bar{n})$
zones 2 et 8	→	h :	$(m + n, 0, \bar{m})$
zones 4 et 8	→	l :	(m, \bar{n}, \bar{m})
zones 4 et 6	→	f :	$(m, \bar{n}, n - m)$ ou $(m\ \bar{n}\ 0)$.

On déduit des deux expressions donnant les indices de la face f que $m = n$. En posant $m = 1$ on obtient

a :	(100)	1:	[100]
b :	(010)	2:	[010]
c :	(001)	3:	[001]
d :	(111)	4:	[110]
e :	(110)	5:	$[\bar{1}10]$
f :	$(1\bar{1}0)$	6:	[112]

g :	(201)	7:	$[\bar{1}12]$
h :	$(20\bar{1})$	8:	$[1\bar{1}2]$
i :	$(p0\bar{q})$	9:	$[\bar{1}\bar{1}2]$
j :	(021)	10:	$[q, -p+q, p]$
k :	$(02\bar{1})$	11:	$[q, \bar{q}, p]$
l :	$(1\bar{1}\bar{1})$		

L'information donnée dans l'énoncé ne permet pas de trouver les indices de la face i car les arêtes 10 et 11 n'appartiennent qu'à deux faces, et non à trois. A l'aide des angles entre les faces on pourrait montrer que $p = q$.

7.2 Exercices relatifs au chapitre 2

7.2.1

- Enumérer l'ensemble des opérations de symétrie laissant invariante une pyramide triangulaire régulière (classe cristalline $3m$, fig. 2.25 et 2.28).
- Etablir la table de multiplication du groupe ainsi obtenu.
- Le groupe est-il abélien? Quelles sont les caractéristiques de la table de multiplication d'un groupe abélien?
- Trouver deux opérations générant l'ensemble des opérations du groupe.
- Trouver tous les sous-groupes, c'est-à-dire tous les sous-ensembles d'opérations formant un groupe.
- Trouver l'ensemble des classes du groupe. Par définition, la classe de l'opération A comprend les opérations B telles que $B = X A X^{-1}$, X parcourant l'ensemble des opérations du groupe.
- Représenter les opérations de symétrie du groupe par des matrices 2×2 en choisissant un repère unitaire d'une part, et un repère oblique adapté à la symétrie ternaire d'autre part.
- Soient M_u et M_o les représentations d'une même opération du groupe dans les repères unitaire et oblique. Trouver la matrice T telle que $T^{-1}M_u T = M_o$.

SOLUTION:

- L'axe ternaire et les trois plans de réflexion du groupe $3m$ correspondent aux opérations de symétrie $\{E, A_3, A_3^2, I_2', I_2'', I_2'''\}$

- b) **Tableau 7.6** Table de multiplication du groupe $3m$. L'ordre de multiplication est M_2M_1 , c'est-à-dire M_1 est exécuté avant M_2 .

$M_1 \backslash M_2$	E	A_3	A_3^2	I_2'	I_2''	I_2'''
E	E	A_3	A_3^2	I_2'	I_2''	I_2'''
A_3	A_3	A_3^2	E	I_2''	I_2'''	I_2'
A_3^2	A_3^2	E	A_3	I_2'''	I_2'	I_2''
I_2'	I_2'	I_2'''	I_2''	E	A_3^2	A_3
I_2''	I_2''	I_2'	I_2'''	A_3	E	A_3^2
I_2'''	I_2'''	I_2''	I_2'	A_3^2	A_3	E

- c) Le groupe est non abélien. La table de multiplication d'un groupe abélien est symétrique par rapport à la diagonale principale.
- d) On peut générer le groupe $3m$ à partir d'une rotation et d'une réflexion, par exemple à partir de A_3 et I_2' .
- e) $\{E, A_3, A_3^2\}, \{E, I_2'\}, \{E, I_2''\}, \{E, I_2'''\}$
- f) classe de E: $\{XEX^{-1}\} = \{E\}$
- classe de A_3 : $\{XA_3X^{-1}\} = \{A_3, A_3^2\}$
- classe de I_2' : $\{XI_2'X^{-1}\} = \{I_2', I_2'', I_2'''\}$
- g) Soient e_1 parallèle au plan de réflexion m_1 et e_2 perpendiculaire à m_1 , les vecteurs de base du repère unitaire:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, A_3 = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}, A_3^2 = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix},$$

$$I_2' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, I_2'' = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ -\sin \phi & -\cos \phi \end{pmatrix}, I_2''' = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ \sin \phi & -\cos \phi \end{pmatrix}, \phi = 2\pi/3.$$

On choisit les vecteurs de base \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 du repère oblique parallèles aux arêtes du triangle, donc tels que $a_1 = a_2$, $\gamma = 2\pi/3$:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \mathbf{A}_3^2 = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{l}'_2 = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathbf{l}''_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{l}'''_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

h) La matrice \mathbf{T} est la matrice de passage du système oblique au système unitaire,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \end{pmatrix} = (\mathbf{T}^{-1})^T \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x_{\text{unitaire}} \\ y_{\text{unitaire}} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} x_{\text{oblique}} \\ y_{\text{oblique}} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}, \mathbf{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 2/\sqrt{3} \end{pmatrix}.$$

7.2.2

La figure 7.7 montre des cubes dont les faces sont décorées. Identifier les groupes ponctuels correspondants à l'aide de la figure 2.25. Créer d'autres symétries à l'aide d'un cube en bois ou en carton dont vous décorerez les faces de manière appropriée.

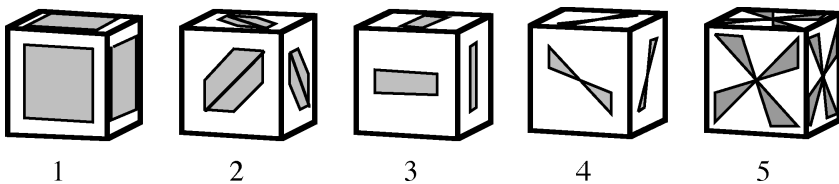


Fig. 7.7 Symétries de cubes décorés.

SOLUTION:

(1) $m\bar{3}m$, (2) $\bar{4}3m$, (3) $m\bar{3}$, (4) 23 , (5) 432 .

7.2.3

Trouver les éléments de symétrie et les mailles élémentaires des structures bidimensionnelles de la figure 7.8. Comparer vos résultats avec la figure 2.43.

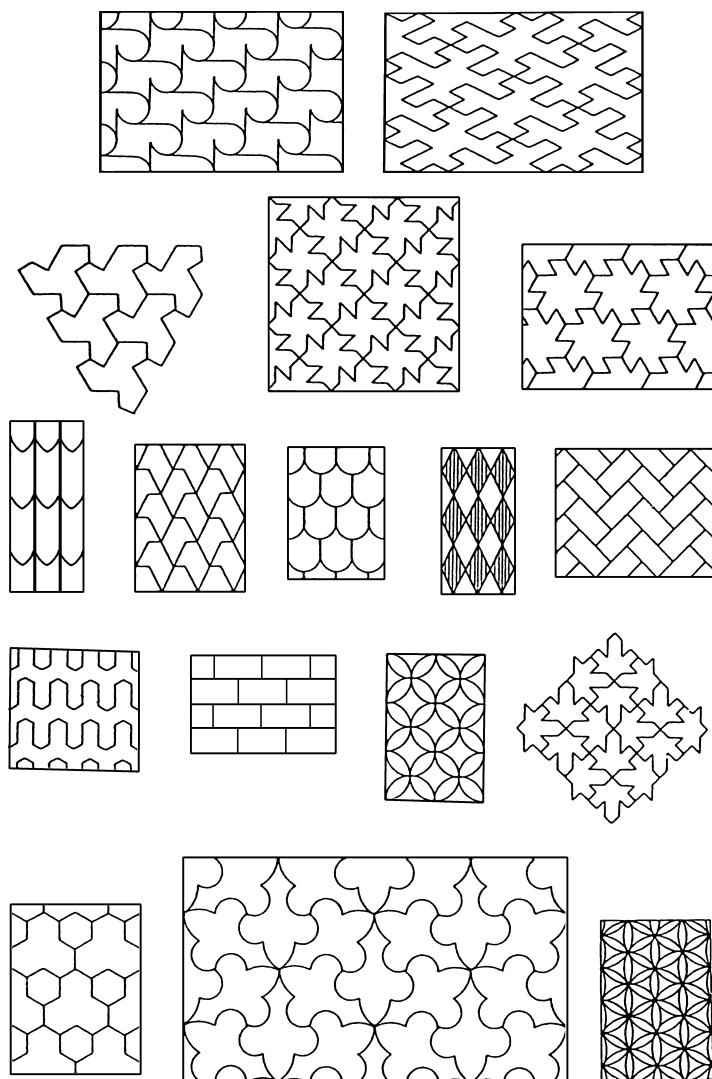


Fig. 7.8 17 groupes plans illustrés par G. Polya [*Z. Kristallogr.* 60, 278–282, 1924].

7.2.4

Déterminer les positions générales et spéciales (orbites) ainsi que les éléments de symétrie du groupe plan $p4gm$.

MÉTHODE. Le groupe est généré par une ligne de réflexion avec glissement g parallèle à une arête et une ligne de réflexion m parallèle à une diagonale d'un carré. Dessiner sur papier quadrillé plusieurs mailles carrées ainsi que les deux éléments générateurs. Marquer d'un point une position générale dans une maille;

éviter de choisir des coordonnées particulières comme $1/2$ ou $1/4$. Générer d'autres points équivalents à l'aide des lignes \mathbf{m} et \mathbf{g} et des translations. Après avoir déterminé l'orbite complète, marquer tous les éléments de symétrie dans le dessin et comparer le résultat avec la figure 2.43. Déplacer l'origine du repère en un point de rotation quaternaire et calculer les coordonnées de l'orbite par rapport à cette origine. Déterminer les coordonnées de toutes les orbites spéciales et les symétries correspondantes des sites.

SOLUTION:

Les coordonnées d'une orbite générale sont (fig. 7.9):

$$x, y; \mathbf{g} \rightarrow \frac{1}{2} + x, \bar{y}; \mathbf{m} \rightarrow \bar{y}, \frac{1}{2} + x; \mathbf{g} \rightarrow \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x; \mathbf{m} \rightarrow \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y; \mathbf{g} \rightarrow \bar{x}, \frac{1}{2} + y; \mathbf{m} \rightarrow \frac{1}{2} + y, \bar{x}; \mathbf{g} \rightarrow y, x; \mathbf{m} \rightarrow x, y.$$

On déplace l'origine au point de symétrie quaternaire ayant pour coordonnées $(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. L'orbite générale devient: $x, y; \bar{y}, x; \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{x}; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y$. Les orbites spéciales et leur symétrie correspondante sont

symétrie \mathbf{m} : $x, \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - x, x; \bar{x}, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \bar{x}$.

symétrie $2\mathbf{mm}$: $\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}$.

symétrie 4 : $0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

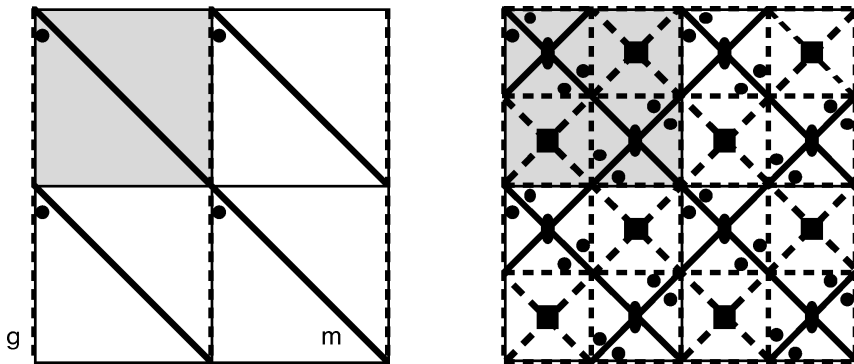


Fig. 7.9 Construction d'une orbite à partir des éléments de symétrie générateurs.

7.2.5

Déterminer les positions générales et spéciales ainsi que les éléments de symétrie des groupes d'espace \mathbf{Pnma} , $\mathbf{P4_21c}$ et $\mathbf{R3c}$, par analogie avec l'exercice 7.2.4. On choisira les générateurs 2_1 et \mathbf{c} pour $\mathbf{P4_21c}$, et 2 et \mathbf{c} pour $\mathbf{R3c}$, parce que ces éléments de symétrie sont intersectés (§ 2.5.2). Vérifier vos résultats avec les extraits des *Tables internationales* du paragraphe 2.7.4.

7.2.6

Le symbole d'un groupe d'espace dépend en général du choix du système de coordonnées. Donner tous les symboles alternatifs des groupes d'espace $Pnma$, $Pbca$ et $Pnnn$.

SOLUTION

Les trios groupes sont orthorhombiques. On trouve donc trois translations orthogonales qui forment la maille. On a alors le choix entre six systèmes de coordonnées correspondant aux six permutations de \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Les plans n , m et a du groupe $Pnma$ sont perpendiculaires respectivement à \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} . La permutation des axes $(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = (\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{a})$ permute l'ordre des plans dans le symbole ainsi que le type de glissement: le symbole devient $Pmnc$. Les autres symboles alternatifs sont $Pbnm$ pour $(\mathbf{c}, \mathbf{a}, \mathbf{b})$, $Pmnb$ pour $(\mathbf{b}, -\mathbf{a}, \mathbf{c})$, $Pnam$ pour $(-\mathbf{a}, \mathbf{c}, \mathbf{b})$, $Pcmn$ pour $(\mathbf{c}, \mathbf{b}, -\mathbf{a})$.

Les permutations cycliques ne changent pas le symbole du groupe $Pbca$. Le seul symbole alternatif est $Pcab$. Finalement, le symbole de $Pnnn$ est unique.

7.3 Exercices relatifs au chapitre 3

7.3.1

Soient un réseau cristallin de dimensions $a = 5 \text{ \AA}$, $b = 10 \text{ \AA}$, $c = 15 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ et un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (raie $\text{CuK}\alpha$).

- Déterminer les paramètres du réseau réciproque a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* et les volumes des mailles directe et réciproque.
- Calculer l'intervalle d et l'angle de réflexion θ de la série de plans réticulaires (321).
- Supposons le faisceau incident perpendiculaire à l'axe \mathbf{c} . Déterminer graphiquement par la construction d'Ewald l'orientation du cristal nécessaire pour observer la réflexion (320). Cette orientation peut être définie par les angles entre le rayon incident \mathbf{s}_0 et les vecteurs \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* . Calculer ces angles.
- Déterminer le nombre maximal de réflexions de Bragg qu'on peut observer avec le rayonnement $\text{CuK}\alpha$.
- Donner les valeurs maximales h_{\max} , k_{\max} et l_{\max} des indices des réflexions observables.

SOLUTION:

- D'après (1.6) à (1.15), $V = abc \sin \gamma = (\sqrt{3}/2)abc = 649,52 \text{ \AA}^3$;
 $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$, $\gamma^* = 60^\circ$;

$$\begin{aligned} a^* &= 1/(a \sin \gamma) = 0,230940 \text{ \AA}^{-1}; \\ b^* &= 1/(b \sin \gamma) = 0,115470 \text{ \AA}^{-1}; \\ c^* &= 1/c = 0,066667 \text{ \AA}^{-1}. \end{aligned}$$

Le volume de la maille réciproque est $V^* = 1/V = 0,0015396 \text{ \AA}^{-3}$.

b) $d_{321} = \|3\mathbf{a}^* + 2\mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*\|^{-1} = (9a^{*2} + 4b^{*2} + c^{*2} + 12a^*b^* \cos \gamma^*)^{-1/2} = 1,197 \text{ \AA}; \sin \theta = \lambda / (2d_{321}) = 0,643956; \theta_{321} = 40,09^\circ.$

c) La construction graphique (fig. 7.10) donne deux solutions pour l'orientation du cristal. L'angle $(\mathbf{s}_0; \mathbf{a}^*)$ est la somme des angles $(\mathbf{s}_0; \mathbf{r}_{320}^*)$ et $(\mathbf{a}^*; \mathbf{r}_{320}^*)$; les autres angles sont calculés de manière analogue:

$$\begin{aligned} (\mathbf{s}_0; \mathbf{a}^*) &= 143,83^\circ; (\mathbf{s}_0; \mathbf{b}^*) = 83,83^\circ; (\mathbf{s}; \mathbf{a}^*) = 63,96^\circ; (\mathbf{s}; \mathbf{b}^*) = 3,96^\circ; \\ (\mathbf{s}'_0; \mathbf{a}^*) &= 116,04^\circ; (\mathbf{s}'_0; \mathbf{b}^*) = 176,04^\circ; (\mathbf{s}'; \mathbf{a}^*) = 36,17^\circ; (\mathbf{s}'; \mathbf{b}^*) = 96,17^\circ. \end{aligned}$$

Il est évident que $\mathbf{s}'_0 = -\mathbf{s}$, $\mathbf{s}' = -\mathbf{s}_0$.

d) Les nœuds du réseau réciproque qui peuvent couper la sphère d'Ewald se trouvent dans une sphère de rayon $2/\lambda$ centrée sur l'origine du réseau réciproque (fig. 7.10). Le nombre N de nœuds contenus dans la sphère limite est donné par le rapport entre le volume de cette sphère et le volume d'une maille du réseau réciproque,

$$N = V_{\text{sphère}} / V^* = V_{\text{sphère}} V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 (abc \sin \gamma) = 5939.$$

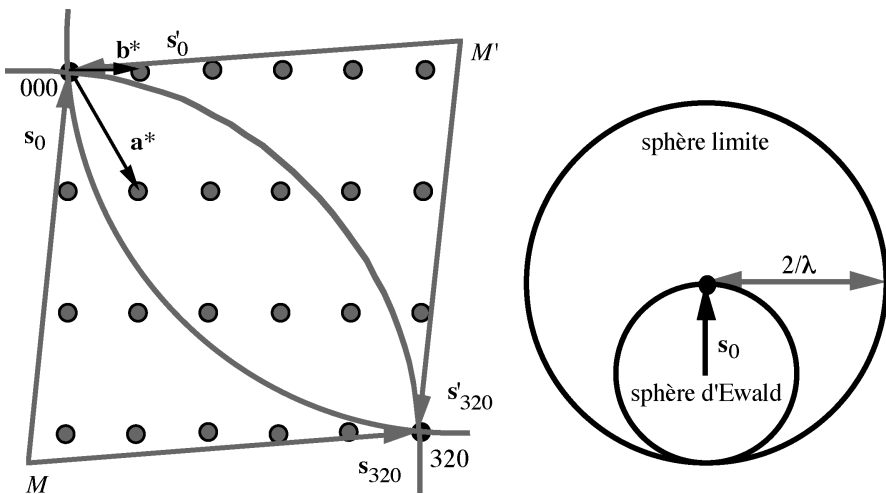


Fig. 7.10 Réflexion par les plans 320 (à gauche) et sphère limite (à droite).

e) Les valeurs maximales des indices sont données par les rapports entre le rayon de la sphère limite $2/\lambda$ et les distances réticulaires $a^* \sin \gamma^* = 1/a$, $b^* \sin \gamma^* = 1/b$ et $c^* = 1/c$ (fig. 3.20).

$$h_{\max} = 2a/\lambda = 6,49 \approx 6, k_{\max} = 13, l_{\max} = 19.$$

7.3.2

Le tableau 7.11 contient les résultats de mesures faites sur les diffractogrammes de poudre de quatre substances cubiques enregistrés avec le rayonnement $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\bar{\lambda} = 1,5418 \text{ \AA}$. Les angles de Bragg θ ont été mesurés avec une précision de $0,01^\circ$; les intensités I sont normalisées de sorte que, pour la raie la plus forte, $I = 100$. Trouver les indices hkl des réflexions et les constantes de réseau (§ 3.5.3). Pour chaque composé, identifier les absences systématiques. En déduire le réseau de Bravais (tab. 3.41).

Tableau 7.11 Angles de Bragg θ de quatre substances cubiques.

	NaCl		CuZn		W		Si	
raie n°	$\theta [^\circ]$	I	$\theta [^\circ]$	I	$\theta [^\circ]$	I	$\theta [^\circ]$	I
1	13,68	13	15,15	6	20,15	100	14,23	100
2	15,86	100	21,75	100	29,16	15	23,67	55
3	22,74	55	26,93	1	36,63	23	28,08	30
4	26,95	2	31,53	15	43,55	8	34,60	6
5	28,26	15	35,76	2	50,38	11	38,22	11
6	33,14	6	39,85	29	57,53	4	44,06	12
7	36,57	1	47,72	5	65,69	18	47,52	6
8	37,69	11	51,65	1	76,99	2	53,42	3
9	42,03	7	55,81	8			57,11	7
10	45,25	1	60,13	1			63,86	8

SOLUTION:

Les indices hkl du tableau 7.12 représentent des ensembles de plans réticulaires caractérisés par la même valeur de $s = h^2 + k^2 + l^2$ (§ 3.5.3). Si la classe de Laue est $m\bar{3}m$, ces plans sont équivalents par symétrie. Bien sûr, les diffractogrammes ne permettent pas de distinguer entre les cinq classes cristallines cubiques, ou les

Tableau 7.12 Indexation des diffractogrammes de poudres de quatre substances cubiques. ($s = h^2 + k^2 + l^2$).

	NaCl		CuZn		W		Si	
raie n°	s	h, k, l	s	h, k, l	s	h, k, l	s	h, k, l
1	3	111	1	100	2	110	3	111
2	4	200	2	110	4	200	8	220
3	8	220	3	111	6	211	11	311
4	11	311	4	200	8	220	16	400
5	12	222	5	210	10	310	19	331
6	16	400	6	211	12	222	24	422
7	19	331	8	220	14	321	27	511/333
8	20	420	9	300/221	16	400	32	440
9	24	422	10	310			35	531
10	27	511/333	11	311			40	620

deux classes de Laue cubiques. On calcule les constantes du réseau à l'aide de l'équation (3.47), $(\lambda/2a)^2 = \sum \sin^2 \theta / \sum s$.

NaCl: $a = 5,6404 \text{ \AA}$. Les indices hkl ont tous la même parité; le réseau de Bravais est centré F. La raie n° 10 est une superposition de deux raies non équivalentes par symétrie.

CuZn: $a = 2,948 \text{ \AA}$. Il n'y a pas d'absences systématiques, donc le réseau est P.

W: $a = 3,165 \text{ \AA}$. Les hkl satisfont la condition $h + k + l = 2n$; le réseau est I. Notons qu'on ne peut pas assigner $s = 1$ à la première raie puisqu'on obtiendrait alors la valeur impossible $s = 7$ pour la septième raie (§ 3.5.3).

Si: $a = 5,431 \text{ \AA}$. Le réseau est F comme dans le cas de NaCl. On remarque cependant des conditions supplémentaires, $h + k + l \neq 4n + 2$. En particulier, la raie 222 est absente. Pour cette raison, les rayons X monochromatisés par réflexion sur un cristal de Si(111) ne sont pas contaminés par le rayonnement de longueur d'onde $\lambda/2$.

7.3.3

a) Comparer les intensités du tableau 7.11 aux valeurs calculées en se basant sur un modèle d'atomes sphériques. Pour pouvoir comparer les

intensités de raies voisines, il faut tenir compte du facteur de multiplicité m (§ 3.5.3) et du facteur de structure $F(hkl)$ (§ 3.7.1). Pour simplifier les calculs, on néglige les facteurs de Lorentz (3.60) et de polarisation (3.19), et la décroissance des facteurs de forme et de Debye-Waller en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (§ 3.3.3 et 3.3.4). Les coordonnées atomiques sont:

NaCl: Groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

$(0, 0, 0) + ; (1/2, 1/2, 0) + ; (1/2, 0, 1/2) + ; (0, 1/2, 1/2) +$
4 Cl à 0, 0, 0; 4 Na à $1/2, 1/2, 1/2$.

CuZn: Groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Cu à 0, 0, 0; Zn à $1/2, 1/2, 1/2$.

Zn occupe le centre de la maille:

pourquoi le réseau n'est-il pas centré I?

W: Groupe d'espace $Im\bar{3}m$.

$(0, 0, 0) + ; (1/2, 1/2, 1/2) +$
2 W à 0, 0, 0.

Si: Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

$(0, 0, 0) + ; (1/2, 1/2, 0) + ; (1/2, 0, 1/2) + ; (0, 1/2, 1/2) +$
8 Si à 0, 0, 0; $1/4, 1/4, 1/4$.

- b) Dériver les absences systématiques. Expliquer l'alternance de raies fortes et faibles.

SOLUTION:

NaCl: $|F(hkl)|^2 = 16\{[f_{Cl}]_t + (-1)^{h+k+l}[f_{Na}]_t\}^2$ si h, k et l ont la même parité, 0 sinon; $m = 8, 6, 12, 24, 8, 6, 24, 24, 24, 24 + 8$.

CuZn: $|F(hkl)|^2 = \{[f_{Cu}]_t + (-1)^{h+k+l}[f_{Zn}]_t\}^2$; $m = 6, 12, 8, 6, 24, 24, 12, 6 + 24, 24, 24$. Pour $h + k + l = 2n + 1$, Cu et Zn diffusent hors phase et l'intensité est faible. Le réseau n'est pas centré I parce que $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ n'est pas une translation.

W: $|F(hkl)|^2 = 4[f_W]_t^2$ si $h + k + l = 2n$, 0 sinon; $m = 12, 6, 24, 12, 24, 8, 48, 6$. Pour $h + k + l = 2n + 1$, les atomes de la maille diffusent hors phase et l'intensité s'annule. L'alternance de raies fortes et faibles provient du facteur de multiplicité.

Si: $|F(hkl)|^2 = 64[f_{Si}]_t^2$ si h, k et l sont pairs et $h + k + l \neq 4n + 2$, $32[f_{Si}]_t^2$ si h, k et l sont impairs, 0 sinon; $m = 8, 12, 24, 6, 24, 24, 24 + 8, 12, 48, 24$. Il est intéressant de relever que l'absence de la réflexion 222 n'est pas due au groupe d'espace, mais à

la disposition très particulière des atomes dans la maille. En effet, $F(222) = 0$ seulement si la densité électronique de l'atome Si est sphérique (§ 3.3.3). Des mesures précises sur un monocristal montrent que cette intensité est non nulle, bien que très faible. Elle est due à la liaison chimique Si–Si et à des vibrations thermiques anharmoniques.

7.3.4

Déterminer les groupes d'espace caractérisés par les conditions de réflexion suivantes:

- a) orthorhombique; hkl : $k + l = 2n$; $0kl$: $k, l = 2n$; $h0l$: $h, l = 2n$.
- b) tétragonal; hkl : pas d'absences; $00l$: $l = 4n$; $h00$: $h = 2n$.
- c) tétragonal; hkl : pas d'absences; $0kl$: $l = 2n$; hhl : $l = 2n$.
- d) tétragonal; hkl : pas d'absences; $hk0$: $h + k = 2n$; $0kl$: $l = 2n$; hhl : $l = 2n$.
- e) trigonal, classe de Laue $\bar{3}m$; hkl : $-h + k + l = 3n$.
- f) trigonal, classe de Laue $\bar{3}m1$; hkl : pas d'absences; $00l$: $l = 3n$.
- g) hexagonal; hkl : pas d'absences; hhl : $l = 2n$.
- h) cubique; hkl : $k + l, h + l, h + k = 2n$; $h00$, $h = 4n$.
- i) cubique, classe de Laue $m\bar{3}m$; hkl : $k + l, h + l, h + k = 2n$.

SOLUTION:

- a) **Aba2** ou **Abam**. Dans les *Tables Internationales*, **Abam** est donné dans une autre orientation avec symbole **Cmca**. Les symboles dans la dernière édition des *Tables* (2002) sont **Aea2** (e avec glissements b et c) et **Cmce** (e avec glissements a et b). La condition $h0l$: $l = 2n$ est un cas particulier de hkl : $k + l = 2n$.
- b) **P4₁2₁2** ou **P4₃2₁2**. Ces groupes sont des paires énantiomorphes. Ils ne peuvent être distingués si les facteurs de structure vérifient la loi de Friedel (§ 3.7.3). La symétrie tétragonale implique les conditions $0k0$: $k = 2n$.
- c) **P4cc** ou **P4/mcc**. La symétrie tétragonale implique les conditions $h0l$: $l = 2n$; $h\bar{h}l$: $l = 2n$.
- d) **P4/ncc**. La symétrie tétragonale implique les conditions $h0l$: $l = 2n$; $h\bar{h}l$: $l = 2n$.
- e) **R3m** ou **R32** ou **R $\bar{3}m$** .
- f) **P3₁21** ou **P3₂21**. Ces groupes sont énantiomorphes. Les plans de réflexion de $\bar{3}m1$ sont perpendiculaires aux translations les plus courtes du plan réticulaire triangulaire.

- g) $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ ou $P6_3/mmc$. La symétrie hexagonale implique les conditions $2h\bar{h}l : l = 2n$; $\bar{h} 2h l : l = 2n$.
- h) $F4_132$. La symétrie cubique implique les conditions $0k0 : k = 4n$; $00l : l = 4n$.
- i) $F432$ ou $F\bar{4}3m$ ou $Fm\bar{3}m$.

7.3.5

Est-il avantageux de choisir la méthode de Laue pour déterminer le groupe d'espace d'un cristal?

SOLUTION:

Non, parce qu'il est difficile d'observer les absences systématiques. En général, un rayon diffracté contient plusieurs ordres d'une réflexion HKL . Par exemple, les réflexions $00l$ sont toutes superposées.

7.3.6

A des températures au-dessus de 120°C , la structure de BaTiO_3 est cubique, groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, $a \approx 4 \text{ \AA}$. A 120° , elle passe par une transition de phase et devient ferroélectrique: entre 0° et 120° , elle est tétragonale, groupe d'espace $P4mm$, $a = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 4,03 \text{ \AA}$ à température ambiante. On repère cette transition à l'aide de la méthode des poudres (§ 3.5.3). En effet, en passant de la structure cubique à la structure tétragonale, certaines raies du diagramme de poudre se démultiplient. Lesquelles?

SOLUTION:

Pour une structure tétragonale, l'équation (3.46) devient

$$\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Si $h \neq k \neq l \neq h$, la raie du diagramme cubique se divise en trois raies; si deux indices sont égaux, elle se dédouble; si $h = k = l$, elle reste inchangée.

7.4 Exercices relatifs au chapitre 4

7.4.1

On propose de calculer les positions des maxima de la fonction de Patterson pour la structure de la calcite. Les données cristallographiques de cette structure

sont indiquées en section 2.8 tandis que les coordonnées du groupe d'espace $R\bar{3}c$ sont données dans le paragraphe 2.7.4.

La maille de la calcite contient 6 atomes de calcium et de carbone et 18 atomes d'oxygène. Si l'on prend en considération que la maille R est trois fois plus grande que la maille la plus petite, il suffit de considérer uniquement le tiers des atomes qui sont indépendants par translation, soit 2 atomes de calcium et de carbone et 6 oxygènes. Voici la liste des dix atomes à considérer pour le calcul de la fonction de Patterson

$$R\bar{3}c \quad (000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}) +$$

Ca	000, $00\frac{1}{2}$
C	$00\frac{1}{4}$, $00\frac{3}{4}$
O	$x0\frac{1}{4}$, $0x\frac{1}{4}$, $\bar{x}\bar{x}\frac{1}{4}$, $\bar{x}0\frac{3}{4}$, $0\bar{x}\frac{3}{4}$, $xx\frac{3}{4}$
x	$\frac{1}{4} + 0,007$

SOLUTION:

Le calcul des vecteurs interatomiques se fait par l'intermédiaire d'une matrice de 10×10 . Chaque élément de la matrice représente la différence entre deux vecteurs $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ où i et j parcourent l'ensemble de tous les 10 positions atomiques. Le tableau 7.13 donne l'ensemble de tous les maxima avec leurs intensités pour $\frac{1}{8}$ du volume de la maille correspondant aux valeurs $0 \leq u, v, w \leq \frac{1}{2}$. Les intensités des maxima sont approximativement égaux au produit des numéros atomiques des paires d'atomes. Rappelons que pour les atomes de Ca, C et O, les numéros atomiques sont respectivement 20, 6 et 8. De plus il faut également tenir compte du nombre de vecteurs qui se superposent. Cette indication est donnée par la pondération dans la troisième colonne du tableau.

La figure 7.14 montre les sections w relevantes de la fonction de Patterson où l'on identifie les vecteurs interatomiques.

7.4.2

Le choix de l'origine de la maille et les invariants de structure jouent un rôle primordial dans l'utilisation des méthodes directes. Il est donc important de connaître l'effet d'un changement de l'origine sur les coordonnées des atomes équivalents par symétrie. Les coordonnées des atomes sont données par

$$\mathbf{x}_{js} = \mathbf{R}_s \mathbf{x}_j + \mathbf{t}_s, \quad s = 1, \dots, m$$

Tableau 7.13 Maxima de la fonction de Patterson de la calcite.

Vecteurs interatomiques	Coordonnées	Pondération	Nombre
Origine	000	10	10
Ca – Ca, C – C	$00\frac{1}{2}$	4	4
Ca – C	$00\frac{1}{4};00\frac{3}{4}$	4	8
Ca – O	$u0\frac{1}{4} \ 0u\frac{1}{4} \ \overline{uu}\frac{1}{4} \ \overline{u}0\frac{3}{4} \ 0\overline{u}\frac{3}{4} \ uu\frac{3}{4}$ $u0\frac{3}{4} \ 0u\frac{3}{4} \ \overline{uu}\frac{3}{4} \ \overline{u}0\frac{1}{4} \ 0\overline{u}\frac{1}{4} \ uu\frac{1}{4}$	2	24
C – O	$u00 \ 0u0 \ \overline{uu}0 \ \overline{u}00 \ 0\overline{u}0 \ uu0$ $u0\frac{1}{2} \ 0u\frac{1}{2} \ \overline{uu}\frac{1}{2} \ \overline{u}0\frac{1}{2} \ 0\overline{u}\frac{1}{2} \ uu\frac{1}{2}$	2	24
O – O	$u\overline{u}0 \ u2u0 \ \overline{2uu}0 \ \overline{u}u0 \ \overline{u2u}0 \ 2uu0$ mêmes coordonnées que C – O, 2 ^e ligne $2u0\frac{1}{2} \ 02u\frac{1}{2} \ \overline{2u2u}\frac{1}{2} \ \overline{2u}0\frac{1}{2} \ 0\overline{2u}\frac{1}{2} \ 2u2u\frac{1}{2}$	2 2 1	12 12 6
Total			100

où $(\mathbf{R}_s, \mathbf{t}_s)$ est une opération de symétrie du groupe d’espace et m est le nombre d’opérations de symétrie du groupe ponctuel. Si l’origine est déplacée par le vecteur \mathbf{x}_0 , l’opération de symétrie s devient

$$\mathbf{x}'_{js} = \mathbf{x}_{js} - \mathbf{x}_0 = \mathbf{R}'_s \mathbf{x}'_j + \mathbf{t}'_s.$$

Le calcul des facteurs de structure dépend du type d’origine choisi. Ainsi, si l’on place l’origine sur un centre de symétrie, le facteur de structure est réel (§ 3.7.3). En général, il y a plusieurs origines du même type qui ne sont pas équivalentes par symétrie, c.à.d. qu’elles n’appartiennent pas à la même position spéciale. Ainsi, si le cristal est centrosymétrique, on trouve généralement 8 classes de centres de symétrie (section 2.7) qui donnent la même forme fonctionnelle du facteur de structure. Ce nombre est plus petit pour des symétries plus élevées.

1. Dédire les relations suivantes:

$$\mathbf{t}'_s = \mathbf{t}_s + (\mathbf{R}_s - \mathbf{E})\mathbf{x}_0, \quad (\mathbf{E} \text{ est l'identité})$$

$$\mathbf{R}'_s = \mathbf{R}_s$$

2. Dédire toutes les positions $\overline{4}$ inéquivalentes dans le groupe d’espace $\mathbf{P4}_2/\mathbf{n}$.
Les *Tables Internationales* donnent les coordonnées équivalentes suivantes pour

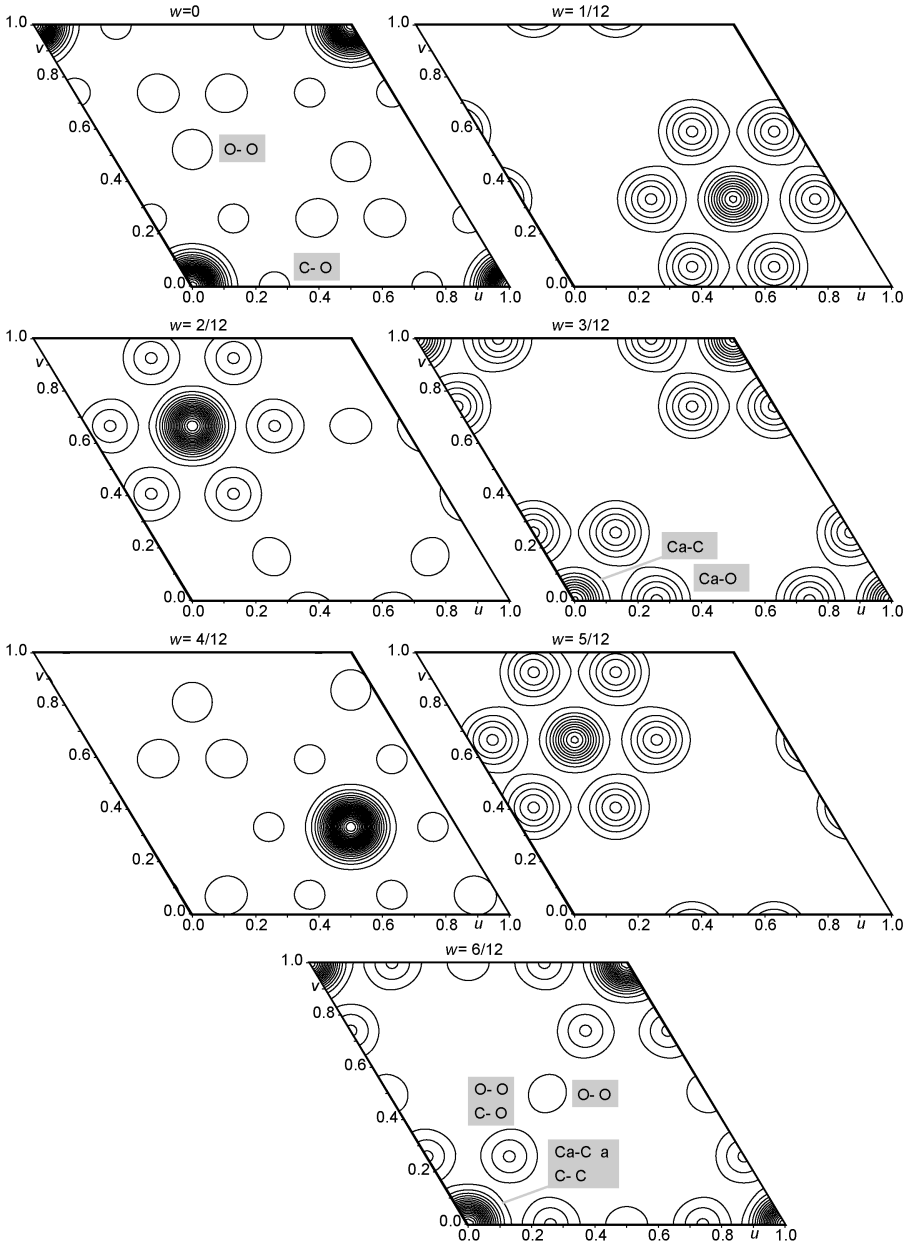


Fig. 7.14 Fonction de Patterson de la calcite pour différentes sections de w entre 0 et $\frac{1}{2}$.

l'axe $\bar{4}$ situé sur l'origine

$$\begin{array}{ll}
 (x, y, z) & (\bar{x}, \bar{y}, z) \\
 (\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) & (y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) \\
 (\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}) & (x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}) \\
 (y, \bar{x}, \bar{z}) & (\bar{y}, x, \bar{z})
 \end{array}$$

3. Trouver les semi-invariants de structure (§ 4.3.4) pour les origines de symétrie $\bar{4}$, c.à.d. les vecteurs (hkl) du réseau réciproque pour lesquelles les phases sont indépendantes du choix de l'origine.

SOLUTIONS:

$$\begin{aligned}
 1. \quad \mathbf{x}'_{js} &= \mathbf{x}_{js} - \mathbf{x}_0 = \mathbf{R}'_s \mathbf{x}_j - \mathbf{R}'_s \mathbf{x}_0 + \mathbf{t}'_s \\
 \mathbf{x}_{js} &= \mathbf{R}'_s \mathbf{x}_j - (\mathbf{R}'_s - \mathbf{E}) \mathbf{x}_0 + \mathbf{t}'_s \\
 &= \mathbf{R}_s \mathbf{x}_j + \mathbf{t}_s
 \end{aligned}$$

2. Toutes les origines $\bar{4}$ donnent les mêmes coordonnées pour les positions équivalentes. On cherche donc les vecteurs \mathbf{x}_0 pour lesquels $\mathbf{t}'_s = \mathbf{t}_s + \mathbf{T}$ où \mathbf{T} est un vecteur de translation. En d'autres termes, les matrices $\mathbf{R}_s - \mathbf{E}$ pour lesquelles $(\mathbf{R}_s - \mathbf{E})\mathbf{x}_0 = \mathbf{T}$ sont:

$$\mathbf{R}_1 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_2 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{2} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{R}_3 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_4 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{R}_5 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{2} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{2} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_6 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{R}_7 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_8 - \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{bmatrix}.$$

Les 4 vecteurs

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

satisfont la condition $(\mathbf{R}_s - \mathbf{E})\mathbf{x}_0 = \mathbf{T}$ et représentent bien les 4 positions $\bar{4}$ de la maille. Les paires $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ comme les paires $(0, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sont équivalentes par symétrie. Par contre la paire $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ n'est pas équivalente par symétrie.

3. L'équation (4.48) donne les semi-invariants de structure

$$(hkl) : h + k = 2n, \quad l = 2n$$

7.5 Exercices relatifs au chapitre 5

7.5.1

On appelle *degré de compacité* d'un empilement le rapport entre le volume des sphères et le volume de la maille. Calculer le degré de compacité des empilements de sphères les plus compacts *ecc* et *ech*, ainsi que de l'empilement *cc*.

Si l'on considère deux strates consécutives d'un empilement compact, on peut choisir six sphères (trois dans chaque strate) qui forment un octaèdre. Au centre de cet octaèdre se trouve un espace inoccupé dans lequel on peut placer une sphère interstitielle. Trouver le rapport entre le rayon maximal r de la sphère

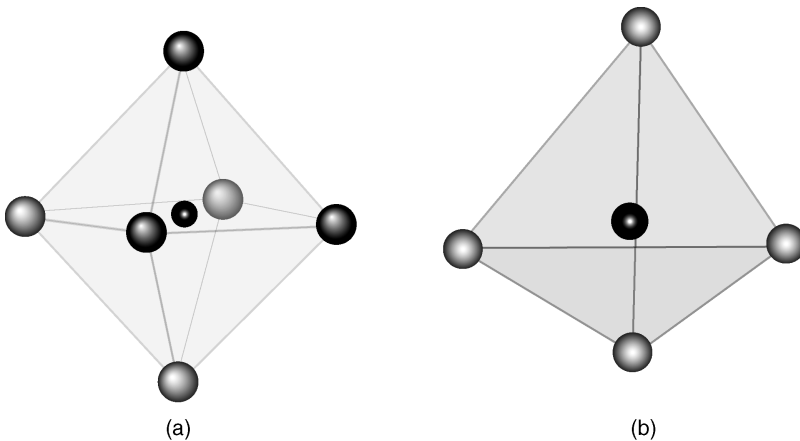


Fig. 7.15 Espaces interstitiels octaédriques (a) et tétraédriques (b).

interstitielle et le rayon R des sphères composant les strates. Même exercice pour le tétraèdre composé de trois atomes d'une strate et le quatrième de la suivante.

SOLUTION:

Empilements compacts: Le volume d'une sphère de rayon r est $V_s = (4\pi/3)r^3$. Si les sphères d'un empilement compact se touchent, la longueur a de la maille hexagonale est $a = 2r$. La distance entre deux couches est égale à la hauteur h d'un tétraèdre régulier qu'on calcule facilement avec la formule de Pythagore, $h = \sqrt{2/3}a = \sqrt{8/3}r$. La maille d'une structure compacte avec N strates contient N sphères et sa période $c = Nh$. Son volume $V_m = Na^2c \sin 120^\circ = 4\sqrt{2}Nr^3$. Le degré de compacité est alors $C = \pi/[3\sqrt{2}] = 0,74$ pour tous les empilements compacts.

Empilement *cc*: Les sphères se touchent sur la diagonale de la maille cubique de côté a , donc $\sqrt{3}a/2 = 2r$. La maille contient deux sphères et le degré de compacité est $C = \sqrt{3}\pi/8 = 0,68$.

Puisque les interstices ne concernent que deux strates adjacentes, le rapport des rayons peut être trouvé avec un empilement soit cubique soit hexagonal. Considérons de préférence les interstices de l'empilement *ecc*.

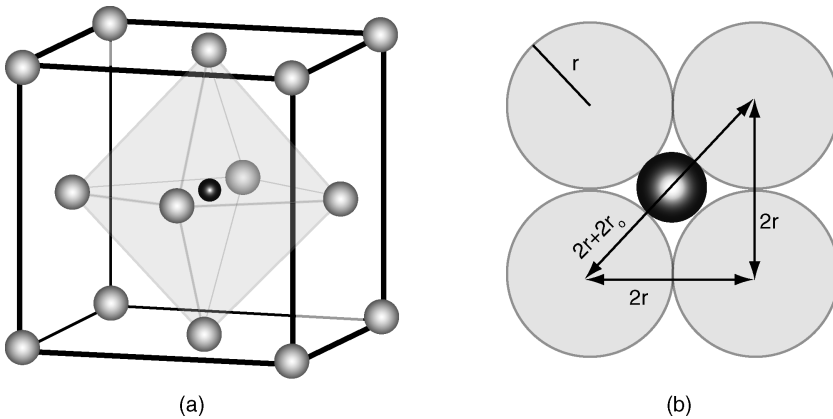


Fig. 7.16 Sphère dans une cavité octaédrique.

a. Interstices octaédriques

La petite sphère de rayon r_o placée au centre de l'interstice (sphère noire) se trouve sur la position $(1/2, 1/2, 1/2)$. Considérons le carré qui se situe dans le plan horizontal qui coupe le cube à mi-hauteur (fig. 7.16b).

On voit que

$$2r + 2r_o = 2r\sqrt{2}$$

il s'ensuit que

$$\frac{r}{r_o} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

b. Interstices tétraédriques

Les sphères dans ce type d'interstice (sphère noire) sont situées au centre des 8 tétraèdres (par exemple, en 1/4, 1/4, 3/4). Considérons le cube avec l'arête a' , qui contient les 4 sommets du tétraèdre (fig. 7.17b).

Les sphères de l'empilement compact se touchent sur le milieu de la ligne AB, donc

$$2r = a'\sqrt{2}$$

et la diagonale spatiale est égale à

$$a'\sqrt{3} = 2(r + r_t)$$

où r_t est le rayon de la sphère à l'intérieur du tétraèdre. Des deux relations, on déduit que

$$\frac{r_t}{r} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

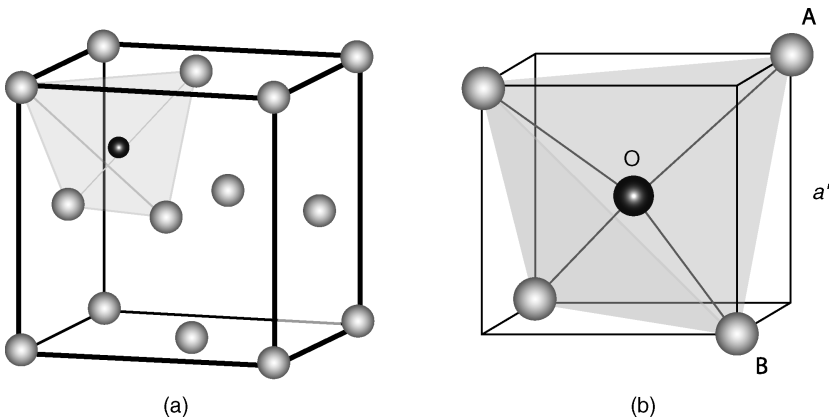


Fig. 7.17 Cavité tétraédrique dans un empilement compact cubique.

7.5.2

La notation classique des empilements compacts se base sur les trois symboles A, B et C désignant la position relative de chaque strate. Il existe cependant d'autres notations pour exprimer la séquence d'empilements compacts dont une se base

sur la séquence de lettres c ou h qui rappellent le type d'empilement cubique ou hexagonal. Dans une séquence arbitraire considérons tout d'abord les trois premières strates. L'ensemble sera caractérisé par la lettre h ou c s'il s'agit d'une séquence du type ABA ou ABC. On considère ensuite les strates 2 à 4 que l'on caractérise également par les lettres h ou c selon le type d'empilement. On obtient ainsi une séquence de lettres h et c qui se répètent périodiquement et qui caractérise entièrement l'empilement des strates.

Montrer que la séquence $cccc = c$ (abrégée par une seule lettre) désigne l'empilement ecc et que la séquence $hhhh = h$ désigne l'empilement ech . Traduire en terme de séquences A, B, C les séquences ch , chh , cch . Déterminer la période cristallographique des différentes séquences en unités de distances interplanaires d .

SOLUTION:

- c : Commençons par la séquence AB. La 3^e lettre est nécessairement C. La 4^e lettre qui suit BC ne peut être que A, sinon la séquence serait du type hexagonal. Ainsi on génère la séquence ABCABCA. ...
- h : En commençant arbitrairement par la séquence BC, on sait que la 3^e lettre doit être B, et en suivant l'argument ci-dessus on obtient BCBCBC. ...
- ch : ABCBABC. ..., période $4d$. hc donne le même résultat ABACABAC. ...
- chh : ABCBCACABABC. ..., période $9d$.
- cch : ABCACBABC. ..., période $6d$.

7.5.3

La structure du graphite (carbone) forme des strates hexagonales. La distance C–C est $1,42 \text{ \AA}$. Donner les paramètres a , b de la maille et les coordonnées x , y des atomes de la figure 7.18a.

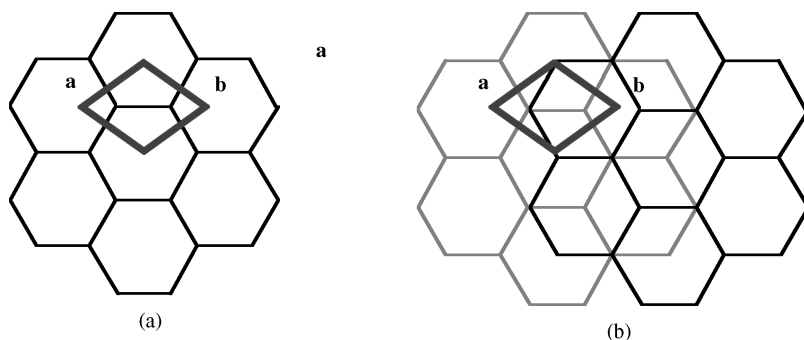


Fig. 7.18 (a) Strate de graphite avec maille hexagonale; (b) superposition de deux strates.

La strate adjacente est placée à une distance de $3,35 \text{ \AA}$ de sorte que la moitié de ses atomes se retrouvent au dessus du centre des hexagones de la strate précédente et l'autre moitié au dessus des atomes de cette même strate (fig. 7.18b). Il existe cependant une position alternative et équivalente pour la deuxième strate. Cette ambiguïté est analogue à celle des empilements compacts de sphères: pour chaque strate successive, on trouve deux positions équivalentes par rapports à la strate précédente d'où un nombre infini de possibilités d'empilements. Par analogie avec les empilements compacts dériver les deux structures les plus simples, leur réseau de Bravais et leurs coordonnées atomiques.

SOLUTION:

Le groupe d'espace à deux dimensions d'une strate isolée de graphite est $p6mm$, les paramètres du réseau sont $a = b = \sqrt{3} \times 1,42 = 2,460 \text{ \AA}$, les atomes se trouvent à $2/3, 1/3$ et $1/3, 2/3$.

La strate suivante est déplacée de $2/3, 1/3, z$ ou de $1/3, 2/3, z$ par rapport à la précédente. Les structures les plus simples sont représentées dans la figure 7.19:

- (a) La troisième strate se trouve au-dessus de la première. La séquence est de type ABAB... et le réseau hexagonal P. Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$, $a = b = 2,460$, $c = 6,70 \text{ \AA}$; C(1) à 2(b): $\pm(0, 0, 1/4)$; C(2) à 2(d): $\pm(2/3, 1/3, 1/4)$.
- (b) La succession des strates est du type ABCABC... Toutes les strates sont équivalentes par translation, le réseau de Bravais est rhomboédrique R. Groupe d'espace $R\bar{3}m$, $a = b = 2,460$, $c = 10,05 \text{ \AA}$; C à 6(c): $\pm(0, 0, 1/3; 2/3, 1/3, 2/3; 1/3, 2/3, 0)$.

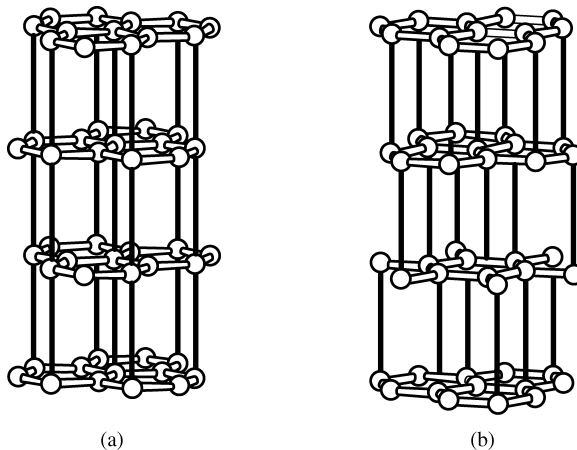


Fig. 7.19 (a) Structure hexagonale; (b) structure rhomboédrique.

Le graphite préfère la structure hexagonale, mais en général celle-ci comprend beaucoup de fautes d'empilement. Notons encore que l'autre modification du carbone, le diamant, exhibe une géométrie analogue, tout en ayant des propriétés physiques très différentes. On obtient une strate isolée de cette famille de structures à partir de la strate plane du graphite en déplaçant les atomes perpendiculairement à la strate en alternant d'un côté et de l'autre du plan. On obtient ainsi les structures cubique et hexagonale les plus simples (§ 5.5.2). Le diamant cubique présente la structure la plus stable. Par contre, les atomes d'oxygène de la glace (H_2O) forment la même famille de structures. La version hexagonale comprenant toutefois des fautes d'empilement est la plus usuelle.

7.5.4

Le composé céramique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est connu comme minéral sous le nom de *corindon*. Les cristaux synthétiques sont commercialisés sous le nom de *saphir*. Si l'on ajoute une petite quantité de chrome (Cr), on obtient le *ruby*. Les applications industrielles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (horlogerie, roulements à billes) bénéficient de la stabilité chimique, de la dureté élevée et du prix modéré de la synthèse des cristaux. Les données cristallographiques sont:

Groupe d'espace $R\bar{3}c$, $a = 4,7602\text{\AA}$, $c = 12,9933\text{\AA}$, $Z = 6$, coordonnées atomiques

$(0, 0, 0)+, (2/3, 1/3, 1/3)+, (1/3, 2/3, 2/3)+$

Al à 12(c): $\pm(0, 0, z; 0, 0, 1/2 + z)$, $z = 0.35216$

O à 18 (e): $\pm(x, 0, 1/4; 0, x, 1/4; -x, -x, 1/4)$, $x = 0.30624$

Identifier le type d'empilement de l'oxygène et le type d'interstice occupé par l'aluminium. La structure partielle de l'aluminium fait l'objet d'un autre exercice. Calculer les distances Al – O et Al – Al les plus courtes.

SOLUTION:

On esquisse une projection de la structure le long c sur (001). La maille est hexagonale centrée R . On ajoute les trois vecteurs de translation $(0, 0, 0)$, $(2/3, 1/3, 1/3)$, $(1/3, 2/3, 2/3)$ à toutes les coordonnées atomiques. Les atomes d'oxygène forment un empilement compact hexagonal *ech* légèrement déformé avec les strates parallèles à (001). L'aluminium occupe $2/3$ des interstices octaédriques. La structure partielle de l'aluminium est celle du graphite rhomboédrique (exercice 7.5.3, fig. 7.19b), avec la différence que la distance Al – Al entre les strates $(|2z - 1/2|c = 2,655\text{\AA})$ est plus courte que le côté des hexagones légèrement ondulés dans la strate $([a^2/3 + (2z - 2/3)^2c^2]^{1/2} = 2,792\text{\AA})$. Les atomes d'aluminium les plus proches occupent des octaèdres partageant une face commune. Comme ils se repoussent, ils sont légèrement excentriques ce qui donne deux distances

différentes Al–O: 1,972Å vers la face commune à deux octaèdres et 1,855Å vers la face opposée. Les octaèdres occupés ont quatre distances O–O différentes: 2,525Å (face commune à deux octaèdres), 2,620Å, 2,726Å et 2,867Å (face appartenant à un seul octaèdre).

7.5.5

La structure du rutile, TiO_2 , se retrouve fréquemment dans les oxydes et fluorures de métaux de transition. Les données cristallographiques de la structure sont: groupe d'espace $P4/mnm$, $a = 4,5937$, $c = 2,9587$, $Z = 2$.

Ti à $2(a)$: $0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$

O à $4(f)$: $\pm(x, x, 0; 1/2 + x, 1/2 - x, 1/2)$, $x = 0,3048$

Trouver le nombre de coordination et le polyèdre de coordination de Ti et de O. Calculer les distances Ti–O et O–O.

Les atomes d'oxygène forment un empilement compact mais déformé avec des strates ondulées parallèles à (100). Dessiner une projection de la structure sur (100) et identifier le type d'empilement, *ecc* ou *ech*.

SOLUTION:

Le titane est entouré par six oxygènes qui forment un octaèdre légèrement déformé. Chaque oxygène se trouve au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par trois atomes de titane. On mesure deux distances Ti–O légèrement différentes, 1,980 et 1,948Å. Les trois distances O–O les plus courtes sont 2,536, 2,778 et 2,959 Å.

Le type d'empilement est *ech*. La figure 7.20 représente les octaèdres formés par deux strates adjacentes. Les octaèdres dont le centre est occupé par le titane ainsi que les octaèdres plus déformés dont le centre est vide sont liés par des arêtes

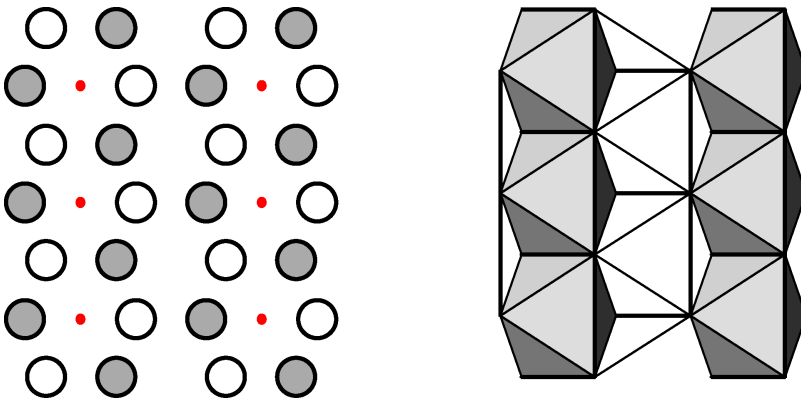


Fig. 7.20 Deux représentations de la structure de TiO_2 projetée le long de \mathbf{a} sur (100).

communes et forment des colonnes parallèles à **c**. La couche adjacente d'octaèdres le long de **a** alterne les octaèdres centrés par le titane avec des octaèdres vides. La déformation de l'empilement des atomes d'oxygène par rapport à l'empilement idéal consiste surtout en une rotation des colonnes d'octaèdres d'un angle d'environ 10° ; la déformation des octaèdres occupés par le titane est moins importante et provient d'une extension le long de **c** due à la répulsion mutuelle des atomes de titane.

7.5.6

On trouve les paramètres structuraux de la calcite CaCO_3 à la section 2.8 et les renseignements sur le groupe d'espace $R\bar{3}C$ dans le paragraphe 2.7.4. Esquisser des projections de la structure selon les directions $[100]$ et $[210]$. Calculer les distances C–O et Ca–O les plus courtes, ainsi que les angles O–Ca–O. Déterminer le nombre de coordination du calcium par l'oxygène.

SOLUTION:

La distance C–O est $ax = 1,28 \text{ \AA}$. L'atome Ca situé à l'origine $(0, 0, 0)$ est entouré par six atomes O situés aux points de coordonnées $\pm(2/3 - x, 1/3, 1/12)$; $\pm(-1/3, 1/3 - x, 1/12)$; $\pm(-1/3 + x, x - 2/3, 1/12)$; ces coordonnées définissent un octaèdre légèrement allongé selon l'axe **c**. En tenant compte de la métrique de la maille, la distance Ca–O devient $[(x^2 - x + 1/3)a^2 + (c/12)^2]^{1/2} = 2,356 \text{ \AA}$. Les trois angles O–Ca–O ont pour valeurs respectivement $87,58^\circ$, $92,42^\circ$ et 180° .

7.6 Exercices relatifs au chapitre 6

7.6.1

Montrer qu'un cristal anisotrope taillé en sphère et soumis à une pression hydrostatique se déforme en ellipsoïde dont on donnera l'orientation des axes principaux.

SOLUTION:

L'équation (6.69) donne la déformation ϵ en fonction d'une pression hydrostatique σ . La sphère non déformée est donnée par l'équation $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2$. Après déformation, on obtient

$$x'_m = \sum_n^3 (\delta_{mn} - \sigma h_{mn}) x_n.$$

Dans le repère des vecteurs propres de \mathbf{h} et de $\boldsymbol{\varepsilon}$, l'équation de la sphère déformée devient

$$\frac{(x'_1)^2}{(1 - \sigma h_{11})^2} + \frac{(x'_2)^2}{(1 - \sigma h_{22})^2} + \frac{(x'_3)^2}{(1 - \sigma h_{33})^2} = r^2$$

qui est l'équation d'un ellipsoïde.

7.6.2

Le minéral calcite, CaCO_3 , est trigonal (sect. 2.8, §7.5.6). Pour déterminer le tenseur de dilatation thermique \mathbf{e} (6.74), on mesure sur un diagramme de poudre les angles de Bragg des raies 330 et 00,18 à deux températures:

$$T = 40^\circ\text{C}: \quad 2\theta_{330} = 136,27^\circ \quad 2\theta_{00,18} = 108,82^\circ$$

$$T = 140^\circ\text{C}: \quad 2\theta_{330} = 136,43^\circ \quad 2\theta_{00,18} = 108,42^\circ.$$

La longueur d'onde du rayonnement utilisé est $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha_1$). Calculer les composantes du tenseur \mathbf{e} . Dans quelle direction la dilatation thermique est-elle nulle?

SOLUTION:

Avec la métrique du système trigonal, l'équation (3.46) devient

$$\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda} \right)^2 = d_{hkl}^{-2} = (h^2 + k^2 + hk) a^{*2} + l^2 c^{*2}; \quad a^* = \frac{2}{\sqrt{3}a}, \quad c^* = \frac{1}{c}.$$

$$a = 6d_{330}; \quad c = 18d_{00,18}.$$

On calcule a et c à 40° et à 140° . Les tenseurs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et de dilatation thermique \mathbf{e} sont de la forme (6.13). Les déformations après réchauffement sont $\varepsilon_{11} = [a_{140} - a_{40}]/a_{40}$ et $\varepsilon_{33} = [c_{140} - c_{40}]/c_{40}$. On obtient $\varepsilon_{11} = -6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\varepsilon_{33} = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation thermique le long du vecteur unitaire $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$ est

$$e_L(\mathbf{l}) = (1 - l_3^2)\varepsilon_{11} + l_3^2\varepsilon_{33}.$$

Elle s'annule pour $\Theta = 64^\circ$, où $\Theta = \arccos(l_3)$ est l'angle entre le vecteur \mathbf{l} et l'axe ternaire.

7.6.3

La structure du cuivre est cubique, classe cristalline $m\bar{3}m$. Les modules élastiques sont $C_{11} = 1,76$; $C_{12} = 1,29$; $C_{44} = 0,75 \times 10^{11}$ Pa. La masse volumique est $d = 8,92 \text{ g cm}^{-3}$. Calculer les vitesses de propagation v et les directions de polarisation d'ondes planes pour les normales à l'onde parallèles à $[100]$, $[111]$, $[110]$, $[210]$, $[211]$. Calculer les angles entre normales à l'onde et directions de polarisation.

SOLUTION:

Pour chaque normale à l'onde \mathbf{n} , on obtient la matrice \mathbf{B} (6.72) en utilisant le tenseur des modules élastiques de symétrie cubique (6.65). On calcule les vecteurs et valeurs propres de \mathbf{B} . En tenant compte de la symétrie du cristal, on peut obtenir cette information sans calculer le polynôme caractéristique de \mathbf{B} .

Dans les directions de propagation $[100]$ et $[111]$, toute polarisation transversale est possible. Les directions de polarisation des ondes transversales se propageant parallèlement à $[110]$ sont $[\bar{1}10]$ et $[001]$, directions perpendiculaires à des plans de réflexion. Si \mathbf{n} est parallèle à $[210]$ et $[211]$, la direction de polarisation de l'une des ondes est perpendiculaire à un plan de réflexion; les deux autres ondes ne sont ni transversale ni longitudinale. Le tableau 7.21 résume les résultats.

Tableau 7.21 Ondes élastiques planes dans le cuivre: vitesses de propagation v en km/s et angles entre directions de propagation et de polarisation.

	longitudinal		transversal		transversal	
\mathbf{n}	v	angle	v	angle	v	angle
$[100]$	4,44	0,0	2,90	90,0	2,90	90,0
$[111]$	5,24	0,0	2,14	90,0	2,14	90,0
$[110]$	5,05	0,0	1,62	90,0	2,90	90,0
$[210]$	4,88	8,25	2,08	98,25	2,90	90,0
$[211]$	5,08	7,28	2,05	97,28	2,55	90,0

7.6.4

KH_2PO_4 (§ 4.2.2, fig. 4.5) possède un module piézoélectrique particulièrement élevé à basse température. La classe cristalline est $\bar{4}2m$. A 122 K, $d_{36} = 2 \times 10^{-8}$ C/N; à température ambiante, d_{36} décroît d'un facteur mille environ, tombant à $1,7 \times 10^{-11}$ C/N. Les autres modules sont négligeables.

Déterminer les termes indépendants du tenseur de piézoélectricité; on choisira les vecteurs \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 du repère parallèles aux axes binaires et \mathbf{e}_3 parallèle à l'axe $\bar{4}$. On coupe une lame cristalline de KH_2PO_4 dont les côtés sont parallèles aux axes binaires. On applique un champ électrique de 3000 V/cm parallèle à \mathbf{e}_3 , donc perpendiculaire à la lame. Trouver la déformation de la lame.

SOLUTION:

Les modules indépendants du tenseur sont d_{14} , $d_{25} = d_{14}$ et d_{36} . L'effet piézoélectrique inverse (6.77) résulte en une déformation $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = d_{36}E_3$, où d_{36} est donné en C/N = m/V. Une lame carrée de côté a se déforme pour donner un losange,

$$\mathbf{a}'_1 = a[1 + \varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}], \mathbf{a}'_2 = a[\varepsilon_{12}, 1 + \varepsilon_{22}, \varepsilon_{23}].$$

L'angle du losange vaut $\gamma = \pi/2 - \varepsilon_6$. A 122 K, on obtient $\gamma = 89,66^\circ$.

7.6.5

Le minéral calcite CaCO_3 est bien connu pour sa biréfringence importante. On trouve les données structurales dans la section 2.8. Les indices de réfraction sont $n_o = 1,6584$ et $n_e = 1,4865$. On trouve fréquemment des cristaux en forme de rhomboèdre $\{104\}$ composé des six faces équivalentes (104) , $(0\bar{1}4)$, $(\bar{1}14)$, $(\bar{1}0\bar{4})$, $(01\bar{4})$, $(1\bar{1}\bar{4})$.

Supposer une onde électromagnétique incidente, non polarisée, normale à la face $(\bar{1}0\bar{4})$. Déterminer les vecteurs caractérisant les ondes qui se propagent dans le cristal: déplacements diélectriques \mathbf{D} , champs électriques \mathbf{E} , rayons lumineux \mathbf{s} . Calculer la distance séparant les images d'un objet observé à travers un cristal d'une épaisseur de 3 cm.

SOLUTION:

On choisit les axes du repère unitaire ainsi: \mathbf{e}_1 parallèle à \mathbf{a}^* , \mathbf{e}_2 parallèle à \mathbf{b} , \mathbf{e}_3 parallèle à \mathbf{c} . Les vecteurs réciproques sont donnés dans l'exercice 7.6.2. Le vecteur réciproque $\mathbf{a}^* + 4\mathbf{c}^* = a^*\mathbf{e}_1 + 4c^*\mathbf{e}_3$ coïncide avec la normale à l'onde \mathbf{v} . On calcule l'angle η entre \mathbf{v} et \mathbf{e}_3 ,

$$\cos^2 \eta = \frac{12}{12 + (c/a)^2}; \quad \mathbf{v}^T = (\sin \eta, 0, \cos \eta); \quad \eta = 44,53^\circ.$$

Le déplacement diélectrique de l'onde ordinaire \mathbf{D}_o est perpendiculaire à \mathbf{v} et à \mathbf{e}_3 . Le déplacement diélectrique de l'onde extraordinaire \mathbf{D}_e est compris dans le plan

($\mathbf{v}; \mathbf{e}_3$). On représente les directions de \mathbf{D}_o et $\mathbf{D}_{e'}$ par des vecteurs de norme 1,

$$\mathbf{D}_o^T = (0, 1, 0); \mathbf{D}_{e'}^T = (-\cos \eta, 0, \sin \eta).$$

On calcule les indices de réfraction en utilisant l'équation (6.107): $n_o = 1,6584$ et $n_{e'} = 1,5668$. En multipliant \mathbf{D} avec le tenseur diélectrique inverse $\boldsymbol{\epsilon}^{-1}$, on obtient la direction de \mathbf{E} ,

$$\mathbf{E} = \text{parallèle à } \begin{pmatrix} n_o^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & n_o^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & n_e^{-2} \end{pmatrix} \mathbf{D}.$$

Les champs électriques \mathbf{E}_o et $\mathbf{E}_{e'}$ de norme 1 sont

$$\mathbf{E}_{e'}^T = \frac{1}{\sqrt{n_e^4 + (n_o^4 - n_e^4) \sin^2 \eta}} (-n_e^2 \cos \eta, 0, n_o^2 \sin \eta), \mathbf{E}_o^T = (0, 1, 0).$$

Les rayons lumineux \mathbf{s}_o et $\mathbf{s}_{e'}$ sont compris dans les plans $(\mathbf{D}_o; \mathbf{E}_o)$ et $(\mathbf{D}_{e'}; \mathbf{E}_{e'})$. On calcule l'angle δ entre \mathbf{s}_o et $\mathbf{s}_{e'}$,

$$\mathbf{s}_o = \mathbf{v}, \mathbf{s}_{e'}^T = \frac{1}{\sqrt{n_e^4 + (n_o^4 - n_e^4) \sin^2 \eta}} (n_o^2 \sin \eta, 0, n_e^2 \cos \eta).$$

$$\cos \delta = \frac{n_e^2 + (n_o^2 - n_e^2) \sin^2 \eta}{\sqrt{n_e^4 + (n_o^4 - n_e^4) \sin^2 \eta}} = \frac{n_o n_e}{n_{e'} \sqrt{n_o^2 + n_e^2 - n_{e'}^2}}, \delta = 6,23^\circ.$$

La distance séparant les deux images est égale à $30 \sin \delta = 3,26 \text{ mm}$ (fig. 7.22).

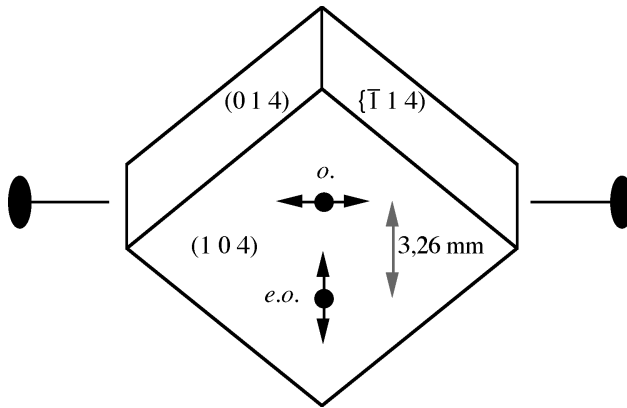


Fig. 7.22 Ondes ordinaire (o.) et extraordinaire (e.o.) dans la calcite.

INDEX

A

- absence(s)
 - intégrales, 157
 - sériale, 157
 - systématiques, 156
 - zonale, 157
- absorption, 146
- aluminium, 213
- amplitude de structure, 151
- anisotropie, 3, 233
- apériodique (structure), 20
- application affine, 28
- arête, 17
- argent, 214
- argon, 213
- axe(s)
 - de rotation, 34
 - hélicoïdal, 38
 - optiques, 290

B

- BaF₂, 223
- base du réseau, 16, 62
- BaTiO₃, 225, 226
- BeO, 221
- Bernhardi (principe de), 10
- BeS, 221
- biaxial (cristal), 291
- binormales, 290
- biréfringence, 281

- biradiales, 290
- Bragg (loi de), 126
- Bravais, 19, 33, 69
 - règle de, 18

C

- cadmium, 214
- CaF₂, 222, 223
- CaI₂, 225
- calcite, 93, 281, 293, 331, 333
- canonique (repère), 62
- CaTiO₃, 225
- CdCl₂, 224, 225
- CdI₂, 224
- CdS, 221
- centrée, 17
- centre
 - d'inversion, 34, 264, 274
 - de symétrie, 34, 155, 163, 264, 274
- chaleur spécifique, 279
- chambre de Debye-Scherrer, 140
- chiral, 50
- chiralité, 32
- chrome, 228
- cisaillement (module de), 259
- classe(s), 47, 61, 135, 156
 - cristalline(s), 47, 52, 83
 - d'équivalence, 47
 - de Laue, 83
 - de Bravais, 69

cobalt, 214
 coefficients élastiques, 278
 composite (structure), 22
 compressibilité, 266
 condensateur, 256
 conductivité, 259
 conoscopie, 297
 constance des dièdres, 10
 construction, 129, 133
 contrainte(s), 248
 – uniaxiale, 250
 – (tenseur des), 249
 contravariance, 9
 convolution, 119
 covariance, 9
 cristal, 3, 19
 – bidimensionnel, 130
 – incommensurable, 20
 – monochromateur, 148
 – tournant (méthode du), 136
 – unidimensionnel, 130
 cristaux liquides, 23
 CsCl, 229
 Cu, 212
 CuF, 221

D

Debye-Scherrer (chambre de), 140
 Debye-Waller (facteur de), 120, 167
 défaut structural, 23
 déformations (tenseur des), 250
 densité électronique, 113, 174
 déplacement diélectrique, 255
 désordre chimique, 23
 diélectrique (constante), 255
 diamant, 221
 diffraction, 101, 107
 – multiple, 194
 – résonnante, 194

diffusion, 108
 – atomique, 117
 dilatation thermique, 259, 271, 278
 dispersion, 112, 117, 155
 droite nodale, 17

E

effet
 – longitudinal, 243
 – transversal, 243
 élastiques (coefficients), 261
 électrique, 259
 électrocalorique (effet), 279
 élément de symétrie, 34, 35
 ellipsoïde, 289
 – de référence, 244
 empilement compact
 – cubique, 209
 – hexagonal, 210
 empilement cubique centrée, 227
 énantiomorphe, 50
 équations de Laue, 123
 Ewald
 – (construction de), 129, 133
 – (sphère de), 129
 extinction, 115

F

face, 17
 facteur, 120, 154
 – d'échelle, 167
 – de confiance, 200
 – de déplacement, 120
 – de Debye-Waller, 167
 – de diffusion atomique, 174
 – de forme, 117
 – de multiplicité, 141
 – de polarisation, 112
 – de structure, 123

- de structure normalisé, 170, 172
- de température, 120

familles cristallines, 73, 84

FeBr₂, 225

FeCl₂, 225

FeS, 219

FeSb, 219

filtre β , 147

Fletcher (indicatrice de), 288

fonction

- d'interférence, 105

- de Patterson, 168

formule de la tangente, 187

Fourier

- (série de), 172

- (transformée de), 113

Friedel (loi de), 154

G

générateur, 47

GaAs, 221

germanium, 222

groupe(s), 28, 54, 55

- abélien, 30

- abstrait, 67

- cyclique, 30

- d'espace, 45, 80, 83

- quotient, 46

- plans, 45, 75

- ponctuels, 32, 45

- ponctuels non cristallographiques, 55

H

habitus, 10

hémiédrie, 74

Hermann-Mauguin (système de), 32, 51, 54

holoédrie, 74

Hooke (loi de), 259

hyperboloïde de référence, 245

I

indice(s), 12

- de réfraction, 287

- de Miller-Bravais, 94

- rationnels, 11

InSb, 221

intensité intégrée, 150, 152, 154

interférence (fonction d'), 105

interstice

- tétraédrique, 215

- octaédriques, 215

invariant de structure, 182

inversion, 32

- de charge, 195

isotropie, 3, 233

K

KMgF₃, 226

krypton, 213

L

LaAlO₃, 226

Lamé (module de), 270

Laue, 61, 123, 133, 135, 156

loi, 154, 259

- de Bragg, 126

- de Friedel, 154

- de Hooke, 259

longueur de diffusion, 109

lonsdaléite, 222

Lorentz (facteur de), 154

M

macle, 74

MAD, 194

maille(s), 16, 17, 18

- idempotente, 37

- orthogonale, 30

mériédrie, 74

méthode(s), 133, 139

- ab initio, 195
- des atomes lourds, 177, 181
- du cristal tournant, 136
- directes, 182, 187
- métrique, 8, 44, 62
- (réciproque), 8
- (tenseur), 8
- Mg, 213
- MgBr₂, 225
- MgCl₂, 225
- MgI₂, 225
- MgTe, 221
- Miller (indices de), 12
- miroir, 32
- module
 - de Lamé, 270
 - de Young, 259
- molybdène, 228
- monochromatisation, 146
- motif, 3, 16
- mouvements thermiques, 23
- multiple, 17
- multiplicité, 78, 141

N

- NaCl, 218
- Neumann (principe de), 239
- neutrons, 99
- néon, 213
- NiAs, 219
- nickel, 213
- niobium, 228
- NiS, 219
- nombre de Poisson, 259
- Normale à l'onde, 282
- Notation, 254
- nœuds de réseau, 16

O

- octaédriques, 54
- ogdoédrie, 74

- ondes élastiques, 267
- opération de symétrie, 15
 - de symétrie géométrique, 27
- optique cristalline, 281, 282
- orbite, 78
- ordre, 23, 28
- orthoscopie, 293
- osmium, 214

P

- Patterson (fonction de), 175
- PbI₂, 225
- périodicité, 3, 16
- perovskite, 225
- phases (problèmes des), 100, 107, 115
- piézocalorique (effet), 279
- piézoélectricité, 271, 279
- plan de réflexion, 35
 - avec glissement, 40
- plan réticulaire, 18
- platine, 213
- point fixe, 34
- Poisson (nombre de), 259
- polyèdre(s), 51, 54
 - de coordination, 210
 - duals, 54
 - platoniciens, 51, 54
- positions
 - générales, 78
 - spéciales, 78
- poudres (méthode des), 139
- pression hydrostatique, 250, 266
- principe
 - de Bernhardt, 10
 - de Neumann, 185
- produit
 - d'autoconvolution, 175
 - de convolution, 119
 - scalaire, 8
 - vectoriel, 8

projection stéréographique, 13
pyroélectricité, 270, 279

Q

quartz, 259, 266, 277, 293
quasi-cristaux, 20
quasi périodique (structure), 20

R

rang du tenseur, 235
rayon lumineux, 283
rayons X, 99
– (absorption des), 46
– (tube de), 142
réalisation d'un groupe, 68
réciproque (système
 de coordonnées), 4
référence (ellipsoïde de), 247
réflexion, 32
règle de Bravais, 18, 33
relation de Cochran, 187
représentation
– d'une opération, 28, 31
– du groupe, 30
réseau, 13, 15
– de translation, 14
– optique, 103
– réciproque, 19, 124
rhomboédrique (repère), 64
rotation, 31, 32
roto-inversion, 31, 32
rotoréflexion, 32
ruthénium, 214

S

Schoenflies (système de), 32, 51, 67
semi-invariant de structure, 189
série de Fourier, 173
signe optique, 291
silicium, 222
simple (maille), 16

spectre

– caractéristique, 143
– continu, 143
sphère, 129
– d'Ewald, 130
– de coordination, 210
SrF₂, 223
structure, 16
– partielle, 217
susceptibilité électrique, 255, 279
symétrie, 27
– du site, 78
synchrotrons, 136, 149
système(s)
– international, 32, 51, 52, 64
– de Bravais, 73, 83
– de coordonnées réciproque, 4
– international, 32, 51
– cristallins, 62, 73, 83

T

tantale, 228
tenseur(s), 235, 238
– de rang impair, 274
– de rang pair, 264
tétartoédrie, 74
tétraédriques, 54
thermique (dilatation), 259
ThO₂, 223
titane, 214
tourmaline, 271
transformée de Fourier, 113
translation, 33, 41
– (réseau de), 15, 16
triplet invariant, 184
tube (de rayons X), 142

U

uniaxial (cristal), 291
unitaire, 16, 30

– (système de coordonnées), 4, 8
– (système de coordonnées non), 11
UO₂, 223

V

vanadium, 228
vecteur
– axial, 241
– polaire, 241
vitesses (ellipsoïde des), 289
Voigt (notation de), 254
VS, 219

W

W, 228
Wigner-Seitz (mailles de), 17

Wulff (réseau de), 13
Wyckoff (symboles de), 80

X

xénon, 213

Y

Young (module de), 259

Z

zinc, 214
ZnI₂, 225
ZnO, 221
ZnS (blende), 220
ZnS (wurtzite), 220
zone, 12, 133

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages complets

- W. BORCHARDT-OTT, *Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, 1993.
- C. GIACOVAZZO (editor), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, 2002 (2^e éd.).
- W. KLEBER, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 1998 (18^e éd.).
- S. G. LIPSON & H. LIPSON, *Optical Physics*, Cambridge University Press, 1981 (2^e éd.).
- B. K. VAINSHTEIN (editor), *Modern Crystallography*:
Vol. I, B. K. VAINSHTEIN, *Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, 1981.
Vol. II, B. K. VAINSHTEIN, V. M. FRIDKIN & V. L. INDENBOM, *Structure of Crystals*, Springer Verlag, Berlin, 2000.

Techniques mathématiques

- E. PRINCE, *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science*, Springer, Berlin, 1994.
- D. E. SANDS, *Vectors and Tensors in Crystallography*, Dover, New York, 2002.

Symétrie, géométrie cristalline

- G. BURNS & A. M. GLAZER, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York, 1990 (2^e éd.).
- P. ENGEL, *Geometric Crystallography. An Axiomatic Introduction to Crystallography*, D. Reidel, Dordrecht, 1986.

International Tables for Crystallography

Vol. A, TH. HAHN (editor), *Space-Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2005 (5^e éd.)

Vol. A1, H. WONDRATSCHEK & U. MULLER (editors), *Symmetry Relations between Space Groups*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

Vol. E, V. KOPSKY (editor), *Sub-periodic Groups*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.

C. HAMMOND, *Introduction to Crystallography*, Oxford University Press, 1992 (2^e éd.).

M. SENECHAL, *Crystalline Symmetries. An Informal Mathematical Introduction*, A.Hilger, Bristol, 1990.

Diffraction, rayon-X

J. D. DUNITZ, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca NY, 1979.

C. HAMMOND, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.

International Tables for Crystallography

Vol. B, U. SHMUELI (editor), *Reciprocal Space*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

Vol. C, E. PRINCE (editor) *Mathematical, Physical and Chemical Tables*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004 (3^e éd.)

Vol. F, M. G. ROSSMANN & E. ARNOLD (editors), *Crystallography of Biological Macromolecules*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

W. MASSA, *Crystal Structure Determination*, Springer, Berlin, 2004 (2^e éd.)

J. PROTAS, *Diffraction des rayonnements*, Dunod, Paris, 1999.

G. H. STOUT & L. H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination, A Practical Guide*, John Wiley & Sons, New York, 1989 (2^e éd.).

Propriétés physiques des cristaux*International Tables for Crystallography*

Vol. D, A. AUTHIER (editor), *Physical Properties of Crystals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.

S. HAUSSUHL, *Kristallphysik*, Physik-Verlag, Weinheim, 1983.

J. F. NYE, *Physical Properties of Crystals, Their Representations by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1985.

P. PAUFLER, *Physikalische Kristallographie*, Akademie Verlag, Berlin, 1986.

Résolution de structures cristallines

[4.1] A. J. C. WILSON, Determination of Absolute from Relative X-ray Intensity Data. *Nature* **150**, 151–152, 1942.

[4.2] C. GIACOVAZZO, *Direct Phasing in Crystallography*. Oxford University Press, 1998.

[4.3] A. L. PATTERSON, A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. *Z. Kristallogr.* **90**, 517–542, 1935.

[4.4] J. M. ROBERTSON & I. WOODWARD, An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis of the Platinum Compound. *J. Chem. Soc.*, 36–48, 1940.

[4.5] W. COCHRAN, Relations Between the Phases of Structure Factors. *Acta Cryst.* **8**, 473–478, 1955.

[4.6] H. HAUPTMAN and J. KARLE, Structure Invariants and Seminvariants for Noncentrosymmetric Space Groups. *Acta Cryst.* **9**, 45–55, 1956.

[4.7] J. KARLE & I. L. KARLE, Symbolic Addition Procedure for Phase Determination for Centrosymmetric and Noncentrosymmetric crystals. *Acta Cryst.* **21**, 849–859, 1966.

[4.8] G. CHAPUIS, D. H. TEMPLETON & L. K. TEMPLETON, Solving Crystal Structures Using Several Wavelengths from Conventional Sources. Anomalous Scattering by Holmium. *Acta Cryst.* **A41**, 274–278, 1985.

[4.9] G. OSZLANYI & A. SÜTO, *Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping*. *Acta Cryst.* **A60**, 134–141, 2004.

[4.10] G. OSZLANYI & A. SÜTO, *Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping*. II. Use of Weak Reflections. *Acta Cryst.* **A61**, 147–152, 2005.

[4.11] L. PALATINUS, *Ab Initio Determination of Incommensurately Modulated Structures by Charge Flipping in Superspace*. *Acta Cryst.* **A60**, 604–610, 2004.

Éléments de structures cristallines

- [5.1] G. O. BRUNNER, An Unconventional View of the 'Closest Sphere Packings'. *Acta Cryst.* **A27**, 388–390, 1971.
- [5.2] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1984 (5^e éd.).
- [5.3] Crystallographic Databases. *Acta Cryst.* **B58** (special issue) pp. 317–422, 2002.

Cristallographie

La cristallographie joue un rôle interdisciplinaire entre la physique, la chimie, la biologie, la science des matériaux et les sciences de la terre. Cet ouvrage introduit d'une manière claire et complète les notions que les physiciens du solide et les ingénieurs des matériaux, les chimistes et les minéralogistes rencontrent dans les applications courantes des méthodes expérimentales et des bases de données cristallographiques. Il s'adresse plus particulièrement aux physiciens du solide, aux chimistes et aux ingénieurs des matériaux, amenés dans leur vie professionnelle à résoudre des problèmes liés aux aspects structuraux de la matière.

Utilisant des connaissances d'algèbre linéaire et la transformation de Fourier, la présentation de la matière est néanmoins essentiellement géométrique. La nécessité de se familiariser avec la vision tridimensionnelle d'objets étant probablement la difficulté la plus importante rencontrée par les étudiants, un soin particulier a été apporté à la réalisation des figures. Ce livre comporte en outre toute une série d'exercices et leur solution.

La nouvelle édition de cet ouvrage est augmentée de deux nouveaux chapitres, l'un consacré à la détermination structurale, l'autre aux éléments de structures cristallines.

Né en 1936, Dieter Schwarzenbach obtient son diplôme ès sciences naturelles (chimie, physique) en 1960 et sa thèse en 1965 à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich (EPFZ). En 1973, il est nommé professeur à l'Université de Lausanne où il dirige l'Institut de cristallographie. En 2001, il prend sa retraite et est nommé professeur honoraire.



Né en 1944, Gervais Chapuis choisit le même type d'études à l'EPFZ. Il obtient son diplôme en 1966 et sa thèse en 1971. Depuis 1975, il poursuit sa carrière à l'Université de Lausanne où il est nommé professeur ordinaire en 1991. Lors du transfert des sciences exactes à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, il devient professeur à cette institution en 2003.

