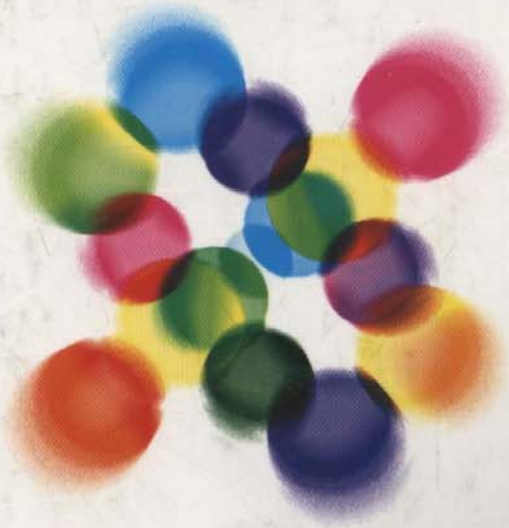
Jean-Jacques Rousseau

2e CYCLE • ÉCOLES D'INGÉNIEURS

Cristallographie géométrique et radiocristallographie

Cours et exercices corrigés



DUNOD

Table des matières

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

CHAPITRE 1 • **LES POSTULATS DE LA CRISTALLOGRAPHIE** 5

1.1 Loi de constance des angles 5

1.2 Loi des indices rationnels 6

1.3 Les postulats de la cristallographie 7

1.4 Réseau, motif et structure 8

1.5 Symétries d'orientation et de position 8

1.6 L'état cristallin 9

CHAPITRE 2 • **LES RÉSEAUX PONCTUELS** 10

2.1 Le réseau direct 10

2.1.1 Définitions 10

2.1.2 Doubles produits vectoriels 11

2.1.3 Volume de la maille 11

2.1.4 Plans du réseau direct 12

2.1.5 Notations 13

2.2 Le réseau réciproque 13

2.2.1 Définition 13

2.2.2 Exemple de réseau réciproque 14

2.2.3 Calcul des grandeurs réciproques 14

2.2.4 Propriétés des rangées du réseau réciproque 15

2.2.5 Propriété des plans réciproques 16

2.3 Les indices de Miller 16
2.4 Changements de repères dans les réseaux 17
2.4.1 Covariance des indices de Miller des plans 17
2.4.2 Généralisation 18
2.5 Calculs dans les réseaux 19
2.5.1 Zones et axes de zone 20
2.5.2 Rangées directes 20
2.5.3 Rangées réciproques 20
2.5.4 Angles entre des rangées directes 21
2.5.5 Angles entre des rangées réciproques 21
2.5.6 Angle de torsion 21
2.6 Repère international 22
2.6.1 Vecteur réciproque dans le repère international 22
2.6.2 Rangée directe dans le repère international 22
2.7 Coordonnées réduites 23

CHAPITRE 3 • **LA PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE** 24
3.1 Transformation stéréographique d'un point 24
3.2 Pôle d'une face 24
3.3 Projection stéréographique d'un pôle 25
3.4 Canevas de Wulff 26
3.4.1 Description 26
3.4.2 Construction d'un stéréogramme 27
3.4.3 Utilisation du canevas de Wulff 27
3.5 Éléments de trigonométrie sphérique 28
3.6 Caractérisation d'un cristal au goniomètre 30
3.6.1 Principe de la méthode de caractérisation 30
3.6.2 Détermination de α, β, γ et des rapports des axes 30
3.6.3 Indexation des faces 31
3.7 Exemple de caractérisation 33
3.7.1 Tracé de la projection stéréographique 33
3.7.2 Étude de cette projection stéréographique 34
3.8 Projections stéréographiques des cristaux cubiques 35
3.8.1 Angles caractéristiques 37

CHAPITRE 4 • **OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS** 38
4.1 Définition des opérations de symétrie 38
4.1.1 Les translations 38
4.1.2 Les rotations 39
4.1.3 L'inversion 39

4.1.4 Produits d'opérations de symétrie 40
4.1.5 Étude de quelques produits 40
4.1.6 Rotations propres et impropres 45
4.1.7 Produit d'une rotation par une translation 45

4.2 Représentations des opérations de symétrie 47
4.2.1 Matrices rotations 47
4.2.2 Matrice inversion 48
4.2.3 Transformations affines 48
4.2.4 Matrices homogènes 49

4.3 Axes de symétrie possibles dans un réseau cristallin 49

4.4 Opérations de symétrie — Éléments de symétrie 50

CHAPITRE 5 • **DÉNOMBREMENT DES GROUPES PONCTUELS CRISTALLOGRAPHIQUES** 52

5.1 Structure de groupe 52
5.1.1 Axiomes de définition 52
5.1.2 Sous-groupes et coensembles 54
5.1.3 Le groupe orthogonal O(3) 54
5.1.4 Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe 54

5.2 Groupes ponctuels propres et impropres 55
5.2.1 Théorème sur les groupes impropres 55
5.2.2 Types des groupes impropres 56

5.3 Dénombrement des groupes ponctuels 56
5.3.1 Méthode de dénombrement 56
5.3.2 Recherche des groupes propres d'ordre n 57
5.3.3 Recherche des groupes impropres de G_p 62
5.3.4 Bilan final du dénombrement 64

CHAPITRE 6 • **CLASSES, SYSTÈMES ET RÉSEAUX CRISTALLINS** 65

6.1 Classes cristallines, systèmes cristallins 65
6.1.1 Dénombrement des groupes ponctuels de réseau 65
6.1.2 Conventions de la nomenclature internationale 67
6.1.3 Holoédries et mériédries 68
6.1.4 Projections stéréographiques des 32 classes 71

6.2 Classes de Laue 72

6.3 Réseaux de Bravais 72
6.3.1 Système triclinique 75
6.3.2 Système monoclinique 75
6.3.3 Système orthorhombique 75
6.3.4 Système trigonal (maille rhomboédrique) 75
6.3.5 Système tétragonal 75
6.3.6 Système hexagonal 75

6.3.7 Système cubique 76
6.4 Réseaux réciproques des réseaux de Bravais 76
6.4.1 Réseau réciproque d'un réseau C 76
6.4.2 Étude analytique 77
6.4.3 Réseaux réciproques des réseaux F et I 77
6.5 Relations métriques dans les réseaux 78
6.5.1 Système triclinique 78
6.5.2 Système monoclinique 79
6.5.3 Système orthorhombique 79
6.5.4 Réseaux hexagonaux et rhomboédriques 80
6.5.5 Système tétragonal 83
6.5.6 Système cubique 83
6.6 Filiations entre classes 84

CHAPITRE 7 • **GROUPES D'ESPACE** 86
7.1 Groupe d'espace d'un cristal 86
7.1.1 Propriétés du groupe 87
7.1.2 Groupe ponctuel associé 87
7.1.3 Groupes d'espace cristallins 87
7.2 Éléments de symétrie des groupes d'espace 88
7.3 Axes hélicoïdaux des groupes d'espace cristallins 88
7.3.1 Translations permises 88
7.3.2 Axes binaires 90
7.3.3 Axes ternaires 90
7.3.4 Axes quaternaires 91
7.3.5 Axes sénaires 91
7.4 Miroirs de glissement 91
7.4.1 Translations permises 91
7.5 Notation des groupes d'espace 93
7.6 Construction des groupes d'espace 94
7.6.1 Groupes d'espace dérivés de la classe 2 95
7.6.2 Groupe P2 95
7.6.3 Groupe $P2_1$ 96
7.6.4 Groupe C2 96
7.7 Position des éléments de symétrie dans la maille 97
7.7.1 Cas des groupes symmorphiques de maille primitive 97
7.7.2 Cas des groupes symmorphiques de maille non primitive 98
7.7.3 Cas des groupes non symmorphiques 99
7.8 Positions générales et particulières 100
7.9 Conclusions 101

CHAPITRE 8 • **UTILISATION DES TABLES INTERNATIONALES** 103

8.1 Remarques complémentaires 107

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

CHAPITRE 9 • **LES RAYONS X** 111

9.1 Production des rayons X 111
- 9.1.1 Principe de production 111
- 9.1.2 Les anticathodes 112
- 9.1.3 Les générateurs 113

9.2 Spectre d'une anticathode 113
- 9.2.1 Spectre continu 113
- 9.2.2 Spectre de raies 114

9.3 Absorption des rayons X 116
- 9.3.1 Coefficient d'absorption 116
- 9.3.2 Variation du coefficient d'absorption 117
- 9.3.3 Applications 118

9.4 Détection des rayons X 119
- 9.4.1 Écrans fluorescents 119
- 9.4.2 Films photographiques 119
- 9.4.3 Compteurs à gaz 120
- 9.4.4 Compteurs à scintillation 121

9.5 Erreurs de comptage 121

9.6 Optique des rayons X 122
- 9.6.1 Optique géométrique 122
- 9.6.2 Optique physique 122

CHAPITRE 10 • **DIFFRACTION DES RAYONS X** 124

10.1 Rappels sur la diffraction 124
- 10.1.1 Diffraction de Fraunhofer 124
- 10.1.2 Diffraction par un réseau plan 125

10.2 Diffusion des rayons X par un électron 126
- 10.2.1 Diffusion incohérente ou diffusion Compton 126
- 10.2.2 Diffusion cohérente ou diffusion Thomson 127
- 10.2.3 Facteur de Thomson 127

10.3 Diffusion des rayons X par la matière 128
- 10.3.1 Fonction densité électronique 128
- 10.3.2 Facteur de diffusion atomique 129
- 10.3.3 Diffusion des rayons X par un cristal 132

CHAPITRE 8 • **UTILISATION DES TABLES INTERNATIONALES** 103

8.1 Remarques complémentaires 107

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

CHAPITRE 9 • **LES RAYONS X** 111

9.1 Production des rayons X 111

9.1.1 Principe de production 111

9.1.2 Les anticathodes 112

9.1.3 Les générateurs 113

9.2 Spectre d'une anticathode 113

9.2.1 Spectre continu 113

9.2.2 Spectre de raies 114

9.3 Absorption des rayons X 116

9.3.1 Coefficient d'absorption 116

9.3.2 Variation du coefficient d'absorption 117

9.3.3 Applications 118

9.4 Détection des rayons X 119

9.4.1 Écrans fluorescents 119

9.4.2 Films photographiques 119

9.4.3 Compteurs à gaz 120

9.4.4 Compteurs à scintillation 121

9.5 Erreurs de comptage 121

9.6 Optique des rayons X 122

9.6.1 Optique géométrique 122

9.6.2 Optique physique 122

CHAPITRE 10 • **DIFFRACTION DES RAYONS X** 124

10.1 Rappels sur la diffraction 124

10.1.1 Diffraction de Fraunhofer 124

10.1.2 Diffraction par un réseau plan 125

10.2 Diffusion des rayons X par un électron 126

10.2.1 Diffusion incohérente ou diffusion Compton 126

10.2.2 Diffusion cohérente ou diffusion Thomson 127

10.2.3 Facteur de Thomson 127

10.3 Diffusion des rayons X par la matière 128

10.3.1 Fonction densité électronique 128

10.3.2 Facteur de diffusion atomique 129

10.3.3 Diffusion des rayons X par un cristal 132

10.4 Diffraction par un réseau tripériodique 133
10.4.1 Conditions de Laue 133
10.4.2 Construction d'Ewald 135
10.4.3 Relation de Bragg 135
10.4.4 Conclusions 137
10.5 Intensité des rayons diffractés 137
10.5.1 Facteur de Debye-Waller 137
10.5.2 Facteur de structure 138
10.5.3 Exemple de calcul de facteur de structure 139
10.5.4 Relation entre facteur de structure et réseau réciproque 139
10.5.5 Loi de Friedel 140
10.5.6 Facteur de Lorentz 140
10.6 Pouvoir réflecteur d'un cristal 141

CHAPITRE 11 • **DIAGRAMMES DE LAUE** 143
11.1 Principe de la méthode 143
11.2 Dispositif expérimental 144
11.3 Construction du diagramme de Laue 144
11.4 Particularités des diagrammes de Laue 146
11.4.1 Zone aveugle 146
11.4.2 Courbes zonales 146
11.5 Indexation d'un cliché 147
11.5.1 Projection gnomonique 148
11.5.2 Projection stéréographique 149
11.5.3 Conclusions 151

CHAPITRE 12 • **MÉTHODE DU CRISTAL TOURNANT** 152
12.1 Principe de la méthode 152
12.2 Chambre de Bragg 153
12.3 Détermination du paramètre de la rangée de rotation 153
12.4 Indexation du cliché 154
12.4.1 Zone aveugle 154
12.4.2 Relation entre les indices de la rangée de rotation et les indices des taches de la strate p 154
12.4.3 Indexation de la strate équatoriale 155
12.4.4 Indexation des taches des autres strates 155
12.4.5 Coordonnées d'une tache sur le film 156
12.4.6 Intérêt de la méthode 156
12.5 Chambre de Weissenberg 156
12.5.1 Principe 156

12.5.2 Strate équatoriale 157
12.5.3 Autres strates 159
12.6 Méthode de Buerger 159
12.6.1 Description de la méthode 159
12.6.2 Le plan équatorial 160
12.6.3 Les autres plans 160
12.6.4 Rôle des écrans 161
12.6.5 Intérêt de la méthode 161
12.7 Goniomètre à 4 cercles 161
12.8 Monochromateur à cristal 163
12.8.1 Monochromateur Johansson 164

CHAPITRE 13 • **MÉTHODES DE DIFFRACTION SUR POUDRES** 165
13.1 Principe de la méthode 166
13.2 Description de la chambre de Debye-Scherrer 166
13.3 Indexation des anneaux 168
13.3.1 Mesure des dhkl 168
13.3.2 Indexation des anneaux de diffraction 169
13.4 Chambres spéciales 171
13.4.1 Chambre à température variable 171
13.4.2 Chambres à focalisation 171
13.5 Les diffractomètres automatiques 172
13.5.1 Diffractomètre à compteur proportionnel 172
13.5.2 Diffractomètre à détecteur linéaire 174
13.5.3 Diffractomètre à compteur courbe 175
13.6 Applications des méthodes de poudres 176
13.6.1 Identification des composées cristallisés 176
13.6.2 Analyse quantitative de composées cristallisés 178
13.6.3 Détermination des paramètres de maille 178
13.6.4 Étude de textures 178
13.6.5 Étude de transitions de phase 179
13.6.6 Détermination des structures 180

CHAPITRE 14 • **DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES ÉLECTRONS** 182
14.1 Diffraction des neutrons 182
14.1.1 Production et détection 182
14.1.2 Diffusion des neutrons 183
14.1.3 Particularités des méthodes de diffraction de neutrons 185
14.1.4 Méthode du temps de vol 185
14.1.5 Structures magnétiques 186
14.1.6 Absorption des neutrons 186

14.2 Diffraction des électrons 187
14.2.1 Production et détection 187
14.2.2 Facteur de diffusion pour les électrons 188
14.2.3 Particularités des méthodes de diffraction d'électrons 188

CHAPITRE 15 • **PRINCIPES DE LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES** 190

15.1 Détermination de la maille 190
15.1.1 Détermination des paramètres de maille 190
15.1.2 Contenu de la maille 191

15.2 Détermination du groupe d'espace 191
15.2.1 Détermination du groupe de symétrie ponctuelle 191
15.2.2 Détermination du groupe spatial 193

15.3 Détermination de la position des atomes dans la maille 195
15.3.1 Méthode par essais et erreurs 195
15.3.2 Méthodes utilisant la transformation de Fourier 196
15.3.3 Méthodes directes 198
15.3.4 Affinement des structures 202

CHAPITRE 16 • **NOTIONS DE CRISTALLOCHIMIE** 204

16.1 Généralités 204
16.1.1 Liaison chimique dans les cristaux 204
16.1.2 Liaison ionique 205
16.1.3 Liaison covalente 206
16.1.4 Autres types de liaisons 206
16.1.5 Les modèles de sphères rigides 207
16.1.6 Notion de coordinence 208

16.2 Structures ioniques 208
16.2.1 Conditions de stabilité 208
16.2.2 Exemple de structures binaires 211
16.2.3 Composés ternaires 214
16.2.4 Assemblages d'ions complexes : la calcite 215

16.3 Structures compactes 216
16.3.1 Plan compact 217
16.3.2 Cubique compact 217
16.3.3 Hexagonal compact 218
16.3.4 Cubique centré 219
16.3.5 Structures dérivées des assemblages compacts 220

16.4 Structures covalentes 221
16.4.1 Structure du diamant 221
16.4.2 Structure de type blende (ZnS) 221
16.4.3 Structure de type wurtzite (ZnS) 222

16.4.4 Structure du graphite 223
16.4.5 Structure de la cuprite Cu_2O 223

16.5 Assemblage de polyèdres 224
16.5.1 Octaèdres liés par les sommets 224
16.5.2 Octaèdres liés par une arête 225
16.5.3 Assemblage de polyèdres par une face (NiAs) 226

CHAPITRE 17 • **TECHNIQUES SPÉCIALES** 228

17.1 Diffraction par des structures quelconques 228
17.1.1 Pouvoir diffusant 228
17.1.2 Intensité diffractée 229
17.1.3 Intensité diffractée par un objet homogène illimité 230
17.1.4 Intensité diffractée par un objet homogène limité 230
17.1.5 Formule de Debye 231
17.1.6 Diffraction des rayons X par les corps amorphes 232

17.2 EXAFS 234
17.2.1 Principe 234
17.2.2 Formule de Stern 234
17.2.3 Dispositif expérimental 235
17.2.4 Analyse des spectres EXAFS 235
17.2.5 Applications 236

17.3 Spectrométrie d'émission, fluorescence X 237
17.3.1 Principe et appareillage 237
17.3.2 Fluorescences primaires et secondaires 238
17.3.3 Analyse quantitative 239

17.4 Diffraction des rayons X par les surfaces 240
17.4.1 Rayons X et surfaces 240
17.4.2 Dispositif expérimental et analyse des données 242
17.4.3 Structure des surfaces 242
17.4.4 Exemples d'études de surfaces 242

CHAPITRE 18 • **CALCULS EN CRISTALLOGRAPHIE** 244

18.1 Les notions de base 245
18.1.1 Les repères cristallographiques 245
18.1.2 Représentation des rotations 248
18.1.3 Génération des positions équivalentes 249
18.1.4 Calcul des facteurs de structure 250

18.2 Affinement des structures 251
18.2.1 Méthode des moindres carrés 251
18.2.2 Les programmes de détermination des structures 252
18.2.3 Le programme SHELX 253

18.3 Exemples de programmes simples 255
18.3.1 Synthèse de clichés de diffraction 255
18.3.2 Projection stéréographique 255
18.3.3 Représentation d'une structure 258
18.3.4 Représentation des formes cristallines 259

EXERCICES ET PROBLÈMES

ÉNONCÉS DES EXERCICES 263
ÉNONCÉS DES PROBLÈMES 276
SOLUTIONS DES EXERCICES 287
SOLUTIONS DES PROBLÈMES 306

ANNEXES

ANNEXE A • **ATLAS DES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES** 318

ANNEXE B • **PROJECTIONS GNOMONIQUE ET ORTHOGRAPHIQUE** 348
2.1 Projection gnomonique 348
2.2 Projection frontale 351
2.3 Projection orthogonale 352

ANNEXE C • **LES 17 GROUPES PLANS** 354
3.1 Axes de rotation et réseaux plans 354
3.2 Mailles de Bravais 355
3.3 Classes planes 356
3.4 Groupes plans 356

ANNEXE D • **LES 230 GROUPES D'ESPACE** 359

ANNEXE E • **PROGRAMMES D'APPLICATION (SITE INTERNET)** 362

BIBLIOGRAPHIE 365

INDEX 367

SCIENCES SUP

Jean-Jacques Rousseau

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de deuxième cycle universitaire de physique, chimie et sciences de la Terre, ainsi qu'aux élèves ingénieurs. La première partie introduit les principes de base de la cristallographie géométrique, par l'étude des réseaux, des opérations de symétrie, du dénombrement et de la construction des groupes ponctuels et des groupes d'espace. La seconde partie, consacrée à la radiocristallographie, décrit la production des rayons X et leurs propriétés, puis présente les principes de la détermination des structures, grâce aux techniques classiques de diffraction et aux méthodes d'interprétation des diagrammes et des clichés obtenus (de Laue, chambres de Bragg, de Weissenberg, de Debye-Scherrer...). Elle aborde enfin les outils informatiques utilisés en cristallographie, ainsi que les particularités de la diffraction des neutrons et des électrons. Le cours se termine par des notions de base de cristallochimie et par la description de quelques structures types. Il est complété par une cinquantaine d'exercices et de problèmes corrigés.

En complément à l'utilisation de ce livre, différents programmes de visualisation (projections stéréographiques des groupes ponctuels et des groupes d'espace, éléments de symétrie dans les cristaux, faciès des cristaux, structures cristallines...) et de simulation (diagrammes de Laue, méthodes du cristal tournant : clichés de Buerger, de Debye-Scherrer, de Weissenberg) sont fournis sur le site Web de l'auteur.

WWW Atlas des formes cristallographiques sur le Web

JEAN-JACQUES ROUSSEAU
est professeur
à l'université du Maine
(Le Mans).

MATHÉMATIQUES
PHYSIQUE
CHIMIE
SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
INFORMATIQUE
SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

9 782100 049028
ISBN 2 10 004902 X
Code 044902

http://www.dunod.com

DUNOD