

R. Ouahes

ELEMENTS DE

RADIOCRISTALLOGRAPHIE



OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES

PUBLISUD - PARIS.

Table des matières

PREMIERE PARTIE: CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

I. LE RESEAU PONCTUEL

1 Description du réseau ponctuel	20
1.1 Définitions	20
1.2 Les 14 réseaux de BRAVAIS	23
2 Plans réticulaires	27
2.1 Relation entre la maille primitive et les plans réticulaires	27
2.2 Etude des indices de MILLER	29
a) Détermination des indices de MILLER	29
b) Plans en zone	30
c) Forme de plans — forme d'axes	30
d) Indices hexagonaux	31
e) Influence de la maille de référence sur les indices	31
3 Réseau réciproque	34
3.1 Définition	34
3.2 Propriété fondamentale du réseau réciproque	34
3.3 Expressions des distances interréticulaires en fonction des paramètres réciproques	36
3.4 Relations entre les grandeurs directes et réciproques	36
a) Paramètres angulaires	36
b) Paramètres linéaires et angulaires	37
c) Volumes des mailles	38

II. SYMETRIE DU RESEAU CRISTALLIN

1 Propriétés mathématiques des opérations de symétrie	39
2 Groupes ponctuels dans les cristaux	40
2.1 Les éléments de symétrie des groupes ponctuels	41
a) Limite aux ordres de rotation dans un réseau	41

b) Les axes de rotation ou axes propres	42
c) Les axes de rotation-inversion ou axes impropres	47
2.2 Les différents groupes ponctuels et leur représentation	47
3 Groupes spatiaux	51
3.1 Les opérations de symétrie avec translation	52
a) Les axes hélicoïdaux	52
b) Les plans de glissement	55
3.2 Représentations et exemples de groupes spatiaux	57
a) Représentations	57
b) Exemples de groupes spatiaux	58
c) Les Tables Internationales de Cristallographie	64

DEUXIEME PARTIE: LES RAYONS X ET LE PHENOMENE DE DIFFRACTION

I. PROPRIETES GENERALES DES RAYONS X

1 Nature et production des rayons X	67
1.1 Nature électromagnétique des rayons X	67
1.2 Production des rayons X	70
2 Le spectre de rayons X	71
2.1 Le spectre continu	71
2.2 Le spectre de raies	72
3 Absorption des rayons X	74
3.1 Le phénomène d'absorption	74
3.2 Variation du coefficient d'absorption : discontinuité d'absorption	75
3.3 Applications de l'absorption	75
a) Protection contre le rayonnement	75
b) Obtention d'un rayonnement monochromatique	76
c) Détection des rayons X	76

II. ETUDE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

1 Le phénomène de diffraction.....	77
2 Les conditions de diffraction	79
2.1 Equations de LAUE	79
2.2 Relation de BRAGG	80
a) Réflexion des rayons X par les plans réticulaires	80
b) Condition de réflexion	81
2.3 Condition géométrique de diffraction: sphère d'EWALD	83
3 L'intensité diffractée	84
3.1 Amplitude diffusée par un atome: facteur de diffusion	85
3.2 Amplitude diffractée par le cristal: facteur de structure	85
3.3 Diffraction et symétrie; conditions de réflexion	87
3.4 Facteur de structure et densité électronique	90
3.5 Diffusion anormale et conséquences	91

II. LES METHODES DU CRISTAL UNIQUE

1 La méthode de LAUE	111
1.1 Principe de la méthode	111
1.2 Réalisation expérimentale	111
1.3 Aspect et interprétation des diagrammes en transmission	111
1.4 Aspect et interprétation des diagrammes en réflexion	111
1.5 Application de la méthode de LAUE	111
2 La méthode du cristal tournant	120
2.1 Principe et dispositif expérimental	120
2.2 Interprétation du diagramme	121
a) Détermination du paramètre de la rangée	123
b) Aspect du diagramme	124
c) Indexation du diagramme	124
2.3 Cristal oscillant	126
3 La méthode de WEISSENBERG	128
3.1 Principe et dispositif expérimental	128
3.2 Allure et indexation du diagramme	128
3.3 Détermination du système et du réseau	133
4 La méthode de précession	135
5 Le diffractomètre à monocristal	136

TROISIEME PARTIE: DETERMINATION DE LA GEOMETRIE CRISTALLINE

I. LA METHODE DES POUDRES

1 Principe de la méthode	99
2 La méthode DEBYE-SCHERRER	100
2.1 La réalisation expérimentale	100
2.2 Calcul des distances interréticulaires	102
3 Les méthodes par focalisation	102
3.1 Montage par réflexion	102
3.2 Montage par transmission	104
4 Mesure précise des distances interréticulaires	106
5 Applications du diagramme des poudres	108
5.1 Identification des substances solides	108
5.2 Indexation du diagramme des poudres	108

QUATRIEME PARTIE: ETUDES PREALABLES A LA RESOLUTION DES STRUCTURES

I. LES ETUDES PRELIMINAIRES

1 Choix d'un monocristal	141
1.1 Dimensions et forme du monocristal	141
1.2 L'imperfection	141
1.3 La macle	142
1.4 Détection des imperfections et de la macle: microscope polarisant	142
a) Le phénomène de double-réfraction	142
b) L'ellipsoïde des indices	142
c) Utilisation du microscope polarisant	142
2 Nombre de molécules dans la maille	142

2.1 Calcul du volume de la maille	149
2.2 Détermination de la masse volumique du cristal.....	149
a) Méthodes par pesée.....	150
b) Méthodes directes.....	151
3 Les positions équivalentes dans la maille.....	152
3.1 Dégénérescence des positions générales	152
a) Axes propres	152
b) Axes impropres.....	152
c) Axes hélicoïdaux.....	152
3.2 Application aux groupes spatiaux.....	154
3.3 Atomes et positions équivalentes	156

3.3 Cristal sphérique	178
3.4 Cristal prismatique	179
4 La correction de température et le facteur d'échelle.....	180
4.1 L'approximation de DEBYE-WALLER	181
4.2 Méthode de WILSON	181
5 L'extinction.....	182
5.1 L'extinction primaire.....	182
5.2 L'extinction secondaire.....	183

CINQUIEME PARTIE: LES METHODES DE RESOLUTION

II. MESURE DES INTENSITES

I Limitations au nombre de mesures	159
1.1 La sphère limitative	159
1.2 Géométrie de la diffraction	159
a) Méthodes d'inclinaison.....	160
b) Méthode équatoriale	161
1.3 La symétrie	162
2 Méthodes de mesure	162
2.1 Les méthodes photographiques	162
a) Principe	162
b) Techniques expérimentales	163
2.2 Les méthodes à comptage.....	164
a) Description du diffractomètre à 4 cercles....	165
b) Les 4 rotations et la diffraction.....	165
c) Relations entre x, y, z et φ, χ et θ	166
d) Le diffractomètre automatique	166
e) La géométrie K (Kappa).....	167

III. CORRECTION DES INTENSITES

I La correction de polarisation.....	171
2 La correction de LORENTZ.....	173
3 La correction d'absorption.....	175
3.1 Facteur de transmission	175
3.2 Cristal cylindrique	176
a) Méthode géométrique.....	176
b) Méthode analytique	177

I. INTRODUCTION AUX METHODES DE RESOLUTION

1 Densité électronique et facteur de structure.....	185
1.1 La synthèse de FOURIER de la densité électronique.....	185
1.2 La transformée de FOURIER.....	193
1.3 Méthodes d'étude de la densité électronique.....	194
a) Sections	194
b) Projections.....	195
c) Unité asymétrique.....	195
2 Principe des méthodes de résolution	196
3 Recherche de la centrosymétrie	198
3.1 Tests physiques	198
3.2 Tests statistiques	199

II. LES METHODES PHYSIQUES

1 La méthode de tatonnement	203
2 La méthode de l'atome lourd.....	204
3 La méthode de remplacement isomorphe	205
a) Structure centrosymétrique	205
b) Structure quelconque.....	206
4 La méthode de la dispersion anormale	206
a) Structure centrosymétrique	207
b) Structure quelconque.....	207

5 Méthode particulière.....	208	3 Utilisation des probabilités	225
6 La méthode de PATTERSON.....	208	4 Cas général d'une structure quelconque	228
6.1 La série de PATTERSON	209		
6.2 Détermination directe des pics de PATTERSON	211		
6.3 Aspect d'une fonction de PATTERSON	213		
6.4 Interprétation de la fonction de PATTERSON	216		
 III. LES METHODES MATHEMATIQUES OU METHODES DIRECTES		IV. AFFINEMENT ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	
1 Influence de l'origine sur le signe du facteur de structure	219	1 Affinement par synthèse de FOURIER — différence	231
2 Les inégalités de HARKER-KASPER	220	1.1 Position incorrecte d'un atome	231
2.1 La première inégalité	221	1.2 Facteur d'échelle erroné.....	232
2.2 Autres relations d'inégalité.....	222	1.3 Facteur de température erroné	232
2.3 Symétrie et inégalités	224	2 Affinement par la méthode des moindres carrés	233
2.4 Limites des inégalités	224	3 Affinement par la méthode de variation des paramètres.....	234
		4 Description de la structure	234
		4.1 Calcul des longueurs des liaisons chimiques	235
		4.2 Calcul des angles des liaisons.....	235
		4.3 Représentation de la structure	235