

Table des matières

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

CHAPITRE 1 • LES POSTULATS DE LA CRISTALLOGRAPHIE	3
1.1 Loi de constance des angles	3
1.2 Loi des indices rationnels	4
1.3 Les postulats de la cristallographie	5
1.4 Réseau, motif et structure	6
1.5 Symétries d'orientation et de position	6
1.6 L'état cristallin	7
CHAPITRE 2 • LES RÉSEAUX PONCTUELS	8
2.1 Le réseau direct	8
2.1.1 Définitions	8
2.1.2 Doubles produits vectoriels	9
2.1.3 Volume de la maille	9
2.1.4 Plans du réseau direct	10
2.1.5 Notations	11
2.2 Le réseau réciproque	11
2.2.1 Définition	11
2.2.2 Exemple de réseau réciproque	12
2.2.3 Calcul des grandeurs réciproques	12
2.2.4 Propriétés des rangées du réseau réciproque	13
2.2.5 Propriété des plans réciproques	14

2.3	Les indices de Miller	14
2.4	Changements de repères dans les réseaux	15
2.4.1	Covariance des indices de Miller des plans	15
2.4.2	Généralisation	16
2.5	Calculs dans les réseaux	17
2.5.1	Zones et axes de zone	18
2.5.2	Rangées directes	18
2.5.3	Rangées réciproques	18
2.5.4	Angles entre des rangées directes	19
2.5.5	Angles entre des rangées réciproques	19
2.5.6	Angle de torsion	19
2.6	Repère international	20
2.6.1	Vecteur réciproque dans le repère international	20
2.6.2	Rangée directe dans le repère international	20
2.7	Coordonnées réduites	21
CHAPITRE 3 • LA PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE		22
3.1	Transformation stéréographique d'un point	22
3.2	Pôle d'une face	22
3.3	Projection stéréographique d'un pôle	23
3.4	Canevas de Wulff	24
3.4.1	Description	24
3.4.2	Construction d'un stéréogramme	25
3.4.3	Utilisation du canevas de Wulff	25
3.5	Éléments de trigonométrie sphérique	26
3.6	Caractérisation d'un cristal au goniomètre	28
3.6.1	Principe de la méthode de caractérisation	28
3.6.2	Détermination de α , β , γ et des rapports des axes	28
3.6.3	Indexation des faces	29
3.7	Exemple de caractérisation	31
3.7.1	Tracé de la projection stéréographique	31
3.7.2	Étude de cette projection stéréographique	32
3.8	Projections stéréographiques des cristaux cubiques	33
3.8.1	Angles caractéristiques	35
CHAPITRE 4 • OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS		36
4.1	Définition des opérations de symétrie	36
4.1.1	Les translations	36
4.1.2	Les rotations	37
4.1.3	L'inversion	37

4.1.4	Produits d'opérations de symétrie	38
4.1.5	Étude de quelques produits	38
4.1.6	Rotations propres et impropres	43
4.1.7	Produit d'une rotation par une translation	43
4.2	Représentations des opérations de symétrie	45
4.2.1	Matrices rotations	45
4.2.2	Matrice inversion	46
4.2.3	Transformations affines	46
4.2.4	Matrices homogènes	47
4.3	Axes de symétrie possibles dans un réseau cristallin	47
4.4	Opérations de symétrie — Éléments de symétrie	48
CHAPITRE 5 • DÉNOMBREMENT DES GROUPES PONCTUELS CRISTALLOGRAPHIQUES		50
5.1	Structure de groupe	50
5.1.1	Axiomes de définition	50
5.1.2	Sous-groupes et coensembles	52
5.1.3	Le groupe orthogonal $O(3)$	52
5.1.4	Produit direct de deux sous-groupes d'un groupe	52
5.2	Groupes ponctuels propres et impropres	53
5.2.1	Théorème sur les groupes impropres	53
5.2.2	Types des groupes impropres	54
5.3	Dénombrement des groupes ponctuels	54
5.3.1	Méthode de dénombrement	54
5.3.2	Recherche des groupes propres d'ordre n	55
5.3.3	Recherche des groupes impropres de G_p	60
5.3.4	Bilan final du dénombrement	62
CHAPITRE 6 • CLASSES, SYSTÈMES ET RÉSEAUX CRISTALLINS		63
6.1	Classes cristallines, systèmes cristallins	63
6.1.1	Dénombrement des groupes ponctuels de réseau	63
6.1.2	Conventions de la nomenclature internationale	65
6.1.3	Holoédries et mériédries	66
6.1.4	Projections stéréographiques des 32 classes	69
6.2	Classes de Laue	70
6.3	Réseaux de Bravais	70
6.3.1	Système triclinique	73
6.3.2	Système monoclinique	73
6.3.3	Système orthorhombique	73
6.3.4	Système trigonal (maille rhomboédrique)	73
6.3.5	Système tétragonal	73
6.3.6	Système hexagonal	73

6.3.7	Système cubique	74
6.4	Réseaux réciproques des réseaux de Bravais	74
6.4.1	Réseau réciproque d'un réseau C	74
6.4.2	Étude analytique	75
6.4.3	Réseaux réciproques des réseaux F et I	75
6.5	Relations métriques dans les réseaux	76
6.5.1	Système triclinique	76
6.5.2	Système monoclinique	77
6.5.3	Système orthorhombique	77
6.5.4	Réseaux hexagonaux et rhomboédriques	78
6.5.5	Système tétragonal	81
6.5.6	Système cubique	81
6.6	Filiations entre classes	82
CHAPITRE 7 • GROUPES D'ESPACE		84
7.1	Groupe d'espace d'un cristal	84
7.1.1	Propriétés du groupe	85
7.1.2	Groupe ponctuel associé	85
7.1.3	Groupes d'espace cristallins	85
7.2	Éléments de symétrie des groupes d'espace	86
7.3	Axes hélicoïdaux des groupes d'espace cristallins	86
7.3.1	Translations permises	86
7.3.2	Axes binaires	88
7.3.3	Axes ternaires	88
7.3.4	Axes quaternaires	89
7.3.5	Axes sénaires	89
7.4	Miroirs de glissement	89
7.4.1	Translations permises	89
7.5	Notation des groupes d'espace	91
7.6	Construction des groupes d'espace	92
7.6.1	Groupes d'espace dérivés de la classe 2	93
7.6.2	Groupe P2	93
7.6.3	Groupe P2 ₁	94
7.6.4	Groupe C2	94
7.7	Position des éléments de symétrie dans la maille	95
7.7.1	Cas des groupes symmorphiques de maille primitive	95
7.7.2	Cas des groupes symmorphiques de maille non primitive	96
7.7.3	Cas des groupes non symmorphiques	97
7.8	Positions générales et particulières	98
7.9	Conclusions	99

CHAPITRE 8 • UTILISATION DES TABLES INTERNATIONALES	101
8.1 Remarques complémentaires	105

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

CHAPITRE 9 • LES RAYONS X	107
9.1 Production des rayons X	107
9.1.1 Principe de production	107
9.1.2 Les anticathodes	108
9.1.3 Les générateurs	109
9.2 Spectre d'une anticathode	109
9.2.1 Spectre continu	109
9.2.2 Spectre de raies	110
9.3 Absorption des rayons X	112
9.3.1 Coefficient d'absorption	112
9.3.2 Variation du coefficient d'absorption	113
9.3.3 Applications	114
9.4 Détection des rayons X	115
9.4.1 Écrans fluorescents	115
9.4.2 Films photographiques	115
9.4.3 Compteurs à gaz	116
9.4.4 Compteurs à scintillation	117
9.4.5 Plaques images	117
9.4.6 Détecteurs CCD	117
9.5 Erreurs de comptage	118
9.6 Optique des rayons X	118
CHAPITRE 10 • DIFFRACTION DES RAYONS X	120
10.1 Rappels sur la diffraction	120
10.1.1 Diffraction de Fraunhofer	120
10.1.2 Diffraction par un réseau plan	121
10.2 Diffusion des rayons X par un électron	122
10.2.1 Diffusion incohérente ou diffusion Compton	122
10.2.2 Diffusion cohérente ou diffusion Thomson	123
10.2.3 Facteur de Thomson	123
10.3 Diffusion des rayons X par la matière	124
10.3.1 Fonction densité électronique	124
10.3.2 Facteur de diffusion atomique	125
10.3.3 Diffusion des rayons X par un cristal	128

10.4	Diffraction par un réseau tri périodique	129
10.4.1	Conditions de Laue	129
10.4.2	Construction d'Ewald	131
10.4.3	Relation de Bragg	131
10.4.4	Conclusions	133
10.5	Intensité des rayons diffractés	133
10.5.1	Facteur de Debye-Waller	133
10.5.2	Facteur de structure	134
10.5.3	Exemple de calcul de facteur de structure	135
10.5.4	Relation entre facteur de structure et réseau réciproque	135
10.5.5	Loi de Friedel	136
10.5.6	Facteur de Lorentz	136
10.6	Pouvoir réflecteur d'un cristal	137
CHAPITRE 11 • DIAGRAMMES DE LAUE		139
11.1	Principe de la méthode	139
11.2	Dispositif expérimental	140
11.3	Construction du diagramme de Laue	140
11.4	Particularités des diagrammes de Laue	142
11.4.1	Zone aveugle	142
11.4.2	Courbes zonales	142
11.5	Indexation d'un cliché	143
11.6	Conclusions	145
CHAPITRE 12 • MÉTHODE DU CRISTAL TOURNANT		147
12.1	Principe de la méthode	147
12.2	Chambre de Bragg	148
12.3	Détermination du paramètre de la rangée de rotation	148
12.4	Indexation du cliché	149
12.4.1	Zone aveugle	149
12.4.2	Relation entre les indices de la rangée de rotation et les indices des taches de la strate p	149
12.4.3	Indexation de la strate équatoriale	150
12.4.4	Indexation des taches des autres strates	150
12.4.5	Coordonnées d'une tache sur le film	151
12.4.6	Intérêt de la méthode	151
12.5	Méthode de Buerger	151
12.5.1	Description de la méthode	151
12.5.2	Le plan équatorial	152
12.5.3	Les autres plans	153

12.5.4	Rôle des écrans	153
12.5.5	Intérêt de la méthode	154
12.6	Goniomètre à 4 cercles	154
12.7	Monochromateur à cristal	156
12.7.1	Monochromateur Johansson	156
CHAPITRE 13 • MÉTHODES DE DIFFRACTION SUR POUDRES		158
13.1	Principe de la méthode	159
13.2	Description de la chambre de Debye-Scherrer	159
13.3	Indexation des anneaux	161
13.3.1	Mesure des $dhkl$	161
13.3.2	Indexation des anneaux de diffraction	162
13.4	Chambres spéciales	164
13.4.1	Chambre à température variable	164
13.4.2	Chambres à focalisation	164
13.5	Les diffractomètres automatiques	165
13.5.1	Diffractomètre à compteur proportionnel	165
13.5.2	Diffractomètre à détecteur linéaire	167
13.5.3	Diffractomètre à compteur courbe	168
13.6	Applications des méthodes de poudres	169
13.6.1	Identification des composées cristallisés	169
13.6.2	Analyse quantitative de composées cristallisés	171
13.6.3	Détermination des paramètres de maille	171
13.6.4	Étude de textures	171
13.6.5	Étude de transitions de phase	172
13.6.6	Détermination des structures	173
CHAPITRE 14 • DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES ÉLECTRONS		175
14.1	Diffraction des neutrons	175
14.1.1	Production et détection	175
14.1.2	Diffusion des neutrons	176
14.1.3	Particularités des méthodes de diffraction de neutrons	178
14.1.4	Méthode du temps de vol	178
14.1.5	Structures magnétiques	179
14.1.6	Absorption des neutrons	179
14.2	Diffraction des électrons	180
14.2.1	Production et détection	180
14.2.2	Facteur de diffusion pour les électrons	181
14.2.3	Particularités des méthodes de diffraction d'électrons	181

CHAPITRE 15 • PRINCIPES DE LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES	183
15.1 Détermination de la maille	183
15.1.1 Détermination des paramètres de maille	183
15.1.2 Contenu de la maille	184
15.2 Détermination du groupe d'espace	184
15.2.1 Détermination du groupe de symétrie ponctuelle	184
15.2.2 Détermination du groupe spatial	186
15.3 Détermination de la position des atomes dans la maille	188
15.3.1 Méthode par essais et erreurs	188
15.3.2 Méthodes utilisant la transformation de Fourier	189
15.3.3 Méthodes directes	191
15.3.4 Affinement des structures	195
CHAPITRE 16 • NOTIONS DE CRISTALLOCHIMIE	197
16.1 Généralités	197
16.1.1 Liaison chimique dans les cristaux	197
16.1.2 Liaison ionique	198
16.1.3 Liaison covalente	199
16.1.4 Autres types de liaisons	199
16.1.5 Les modèles de sphères rigides	200
16.1.6 Notion de coordinence	201
16.2 Structures ioniques	201
16.2.1 Conditions de stabilité	201
16.2.2 Exemple de structures binaires	204
16.2.3 Composés ternaires	207
16.2.4 Assemblages d'ions complexes : la calcite	208
16.3 Structures compactes	209
16.3.1 Plan compact	210
16.3.2 Cubique compact	210
16.3.3 Hexagonal compact	211
16.3.4 Cubique centré	212
16.3.5 Structures dérivées des assemblages compacts	213
16.4 Structures covalentes	214
16.4.1 Structure du diamant	214
16.4.2 Structure de type blende (ZnS)	214
16.4.3 Structure de type wurtzite (ZnS)	215
16.4.4 Structure du graphite	216
16.4.5 Structure de la cuprite Cu_2O	216
16.5 Assemblage de polyèdres	217
16.5.1 Octaèdres liés par les sommets	217
16.5.2 Octaèdres liés par une arête	218

16.5.3	Assemblage de polyèdres par une face (NiAs)	219
CHAPITRE 17 • TECHNIQUES SPÉCIALES		221
17.1	Diffraction par des structures quelconques	221
17.1.1	Pouvoir diffusant	221
17.1.2	Intensité diffractée	222
17.1.3	Intensité diffractée par un objet homogène illimité	223
17.1.4	Intensité diffractée par un objet homogène limité	223
17.1.5	Formule de Debye	224
17.1.6	Diffraction des rayons X par les corps amorphes	225
17.2	EXAFS	227
17.2.1	Principe	227
17.2.2	Formule de Stern	227
17.2.3	Dispositif expérimental	228
17.2.4	Analyse des spectres EXAFS	228
17.2.5	Applications	229
17.3	Spectrométrie d'émission, fluorescence X	230
17.3.1	Principe et appareillage	230
17.3.2	Fluorescences primaires et secondaires	231
17.3.3	Analyse quantitative	232
CHAPITRE 18 • CALCULS EN CRISTALLOGRAPHIE		234
18.1	Les notions de base	235
18.1.1	Les repères cristallographiques	235
18.1.2	Représentation des rotations	238
18.1.3	Génération des positions équivalentes	239
18.1.4	Calcul des facteurs de structure	240
18.2	Affinement des structures	241
18.2.1	Méthode des moindres carrés	241
18.2.2	Les programmes de détermination des structures	242
18.2.3	Le programme SHELX	243
CHAPITRE 19 • LA RÉFLECTIVITÉ DES RAYONS X		245
19.1	Introduction	245
19.1.1	Définition de la réflexion spéculaire	245
19.1.2	Indice de réfraction	247
19.1.3	Angle critique de réflexion totale	249
19.2	Réflectivité de Fresnel	250
19.2.1	Rappels des relations de Fresnel	250
19.2.2	Cas des rayons X	253

19.3	Coefficient de transmission et profondeur de pénétration	256
19.3.1	Coefficient de transmission	256
19.3.2	Profondeur de pénétration	256
19.4	La réflectivité des films minces	258
19.4.1	Introduction	258
19.4.2	Formalisme matriciel	259
19.4.3	Réflexion et réfraction sur un substrat.	262
19.4.4	Matrice de transfert dans un milieu homogène	263
19.4.5	Matériau à une couche	263

EXERCICES ET PROBLÈMES

ÉNONCÉS DES EXERCICES	267
ÉNONCÉS DES PROBLÈMES	280
SOLUTIONS DES EXERCICES	291
SOLUTIONS DES PROBLÈMES	310

ANNEXES

ANNEXE A • ATLAS DES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES	322
ANNEXE B • LES 17 GROUPES PLANS	352
2.1 Axes de rotation et réseaux plans	352
2.2 Mailles de Bravais	353
2.3 Classes planes	354
2.4 Groupes plans	354
ANNEXE C • LES 230 GROUPES D'ESPACE	357
ANNEXE D • PROGRAMMES D'APPLICATION (SITE INTERNET)	359
BIBLIOGRAPHIE	361
INDEX	363