

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE I - Les bases de la cristallographie et de la diffraction des rayons X		25
Chapitre 1 - Cristallographie géométrique :		
Introduction à partir de la diffraction X par les cristaux . . .		27
1-1	L'état cristallin idéal	27
1-2	Diffusion des ondes électromagnétiques par un atome	28
1-3	Diffraction des rayons X par une rangée d'atomes	29
1-3-1	Interférences et diffraction	29
1-3-1-1	Interférences entre deux ondes issues de deux diffuseurs identiques	29
1-3-1-2	Diffraction par des diffuseurs identiques espacés périodiquement	31
1-3-2	Ondes diffusées et surfaces équiphasées	35
1-3-3	Condition de diffraction	36
1-4	Diffraction des rayons X par un arrangement périodique bidimensionnel d'atomes identiques	37
1-5	Diffraction des rayons X par un arrangement périodique tridimensionnel d'atomes identiques	38
1-6	Famille de plans réticulaires	41
1-6-1	Quelles sont les questions qui se posent ?	41
1-6-2	Nombre de plans réticulaires parallèles à un plan réticulaire donné et situés entre l'origine et ce plan	42
1-6-3	Distances entre plans réticulaires d'une même famille	44
1-6-4	Équation du plan réticulaire d'une famille, le plus proche de l'origine. Indices de Miller	45
1-7	Loi de Bragg	46
1-7-1	Relation exprimant la physique des interférences	46
1-7-2	Expression simplifiée de la loi de Bragg	49
1-7-2-1	Suppression du facteur n	49
1-7-2-2	Explication géométrique de cette simplification	50
1-8	Cas général où il y a plusieurs types d'atomes	51
1-9	Les réseaux : quelques définitions usuelles	53

1-9-1	Nœuds d'un réseau	53
1-9-2	Rangée dans un réseau : droite réticulaire	54
1-9-3	Plans en zone. Axe de zone	54
1-10	Maille élémentaire. Maille primitive. Motif	54
1-10-1	Maille élémentaire. Maille primitive. Réseau primitif	55
1-10-2	Motif	56
1-10-3	Utilisation de mailles multiples et relation de Bragg	56
1-10-4	Le vocabulaire cristallographique et le filet du pêcheur	57
1-11	Coordonnées réduites des atomes	58
1-12	Le postulat de Bravais	59
1-13	Notation des valeurs négatives	59

Chapitre 2 - Cristallographie géométrique :

Introduction d'un point de vue historique 61

2-1	La loi de constance des angles	61
2-2	La loi des indices rationnels	62
2-2-1	Point de vue de René-Just Haüy	62
2-2-2	Point de vue des successeurs de René-Just Haüy	65
2-2-3	Les concepts de réseau et de motif	66
2-3	Les postulats de la cristallographie	67
2-3-1	Le postulat de Bravais	67
2-3-2	Le postulat de Schoenflies-Fedorov	68
2-4	La confirmation des hypothèses	68
2-5	Les études relatives à la symétrie	68

Chapitre 3 - La symétrie à l'échelle macroscopique : les groupes

punctuels. Les systèmes cristallins 71

3-1	Symétrie d'orientation. Symétrie de recouvrement	71
3-1-1	Symétrie de translation	72
3-1-2	Opérateurs de symétrie avec rotation	72
3-2	Les trois propriétés essentielles relatives à la symétrie des réseaux	74
3-2-1	Première propriété essentielle sur la symétrie des réseaux	74
3-2-1-1	Opérateurs de symétrie de première espèce autorisés dans les réseaux	74
3-2-1-2	Symboles graphiques des opérateurs de rotation	77
3-2-2	Seconde propriété essentielle sur la symétrie des réseaux	77
3-2-2-1	Centre de symétrie et réseaux	77
3-2-2-2	Symbole graphique d'un centre de symétrie	77
3-2-3	Troisième propriété essentielle sur la symétrie des réseaux	77
3-2-3-1	Le réseau présente un axe de rotation d'ordre 3	78
3-2-3-2	Le réseau présente un axe de rotation d'ordre 4	79
3-2-3-3	Le réseau présente un axe de rotation d'ordre 6	81

3-3	Les axes de rotoinversion	82
3-3-1	Qu'est-ce qu'un axe de rotoinversion ?	82
3-3-1-1	Axe de rotoinversion $(2\pi/1) \times \bar{1}$, noté $\bar{1}$	82
3-3-1-2	Axe de rotoinversion $(2\pi/2) \times \bar{1}$, noté m	83
3-3-1-3	Axe de rotoinversion $(2\pi/3) \times \bar{1}$, noté $\bar{3}$	84
3-3-1-4	Axe de rotoinversion $(2\pi/4) \times \bar{1}$, noté $\bar{4}$	85
3-3-1-5	Axe de rotoinversion $(2\pi/6) \times \bar{1}$, noté $\bar{6}$	86
3-3-2	Synthèse	87
3-4	Éléments de symétrie dans les cristaux	88
3-5	Combinaisons d'axes de rotation dans les cristaux	88
3-5-1	Combinaison de deux axes de rotation d'ordre 2 sécants et faisant un angle α	89
3-5-2	Composition de deux miroirs faisant un angle α	89
3-5-3	Produit de deux rotations d'ordre supérieur à 1 autour d'axes sécants	90
3-5-3-1	Théorème de Sylvester	90
3-5-3-2	Ordres de trois axes sécants vérifiant le théorème de Sylvester	91
3-6	Orientations relatives de trois axes de rotation sécants, dont le produit est l'identité	93
3-6-1	Combinaisons 222, 223, 224, 226	93
3-6-2	Combinaison 234	93
3-6-3	Combinaison 233	96
3-7	Combinaisons d'axes de rotation et de rotoinversion : génération des 32 groupes ponctuels	97
3-7-1	Solutions ne présentant qu'un seul axe de symétrie	98
3-7-2	Solutions présentant deux axes propres	99
3-7-3	Solutions présentant un axe propre et un axe impropre.	100
3-7-4	Solutions présentant un axe « propre et impropre » et un axe propre	102
3-7-5	Classes holoèdres : les systèmes cristallins. Classes mérièdres. Extension de la notion de famille de plans réticulaires	103
3-7-5-1	Classes holoèdres : les sept systèmes cristallins	103
3-7-5-2	Classes mérièdres	104
3-7-5-3	Famille de plans réticulaires : extension par les groupes ponctuels	104
3-8	Code d'écriture des groupes ponctuels	104
3-9	Représentation géométrique des groupes ponctuels en projection stéréographique	106
3-9-1	Projection sphérique	106
3-9-2	Projection stéréographique d'un point	107

3-9-3	Projection stéréographique des éléments de symétrie . . .	107
3-9-4	Représentation graphique des 32 groupes ponctuels . . .	108
3-9-5	Les groupes ponctuels ayant plusieurs représentations possibles	112
3-10	Les sept systèmes cristallins	114
3-10-1	Description	114
3-10-2	Étymologie	117
3-11	Les groupes ponctuels et les systèmes cristallins à deux dimensions .	118
3-11-1	Les trois propriétés essentielles relatives à la symétrie des réseaux à deux dimensions	119
3-11-1-1	Première propriété : centres de rotation autorisés dans les réseaux	119
3-11-1-2	Seconde propriété : tout réseau a des centres de rotation d'ordre 2	119
3-11-1-3	Troisième propriété : lignes miroirs et centre de rotation d'ordre > 2	120
3-11-2	Éléments de symétrie dans les réseaux et les cristaux à deux dimensions	120
3-11-3	Les dix groupes ponctuels à deux dimensions et les quatre systèmes cristallins qui s'en déduisent	120
3-11-3-1	Dénombrement des groupes ponctuels à deux dimensions	120
3-11-3-2	Les quatre systèmes cristallins à deux dimensions	121
3-11-3-3	Convention d'écriture des symboles des groupes ponctuels à deux dimensions	122
3-11-3-4	Représentation plane des dix groupes ponctuels à deux dimensions	123
3-12	Les groupes ponctuels et le système cristallin à une dimension . . .	125
3-13	Énantiomorphisme	125
3-13-1	Variétés énantiomorphes	125
3-13-2	Cristaux énantiomorphes	125
3-13-3	Chiralité	127
3-14	Filiation entre les groupes ponctuels	128
3-14-1	Filiation entre les 32 groupes ponctuels à 3 dimensions . .	128
3-14-2	Filiation entre les 10 groupes ponctuels à 2 dimensions . .	130
3-15	Les groupes de Laue	130
3-A1	Annexe. Calcul de l'aire d'un triangle sphérique	132
3-A2	Annexe. Les polyèdres réguliers convexes ou solides de Platon ou solides d'Euclide	134
3-A2-1	La morphologie des cristaux et les axes d'ordre 5	134
3-A2-2	Les polyèdres réguliers convexes	136
3-A2-3	Polyèdres duaux, ou conjugués, ou réciproques	137
3-A2-4	Construction d'un icosaèdre et d'un dodécaèdre	137

Chapitre 4 - La symétrie de recouvrement dans les réseaux.**Les réseaux de Bravais.****Particularités des réseaux trigonaux et hexagonaux 139**

4-1	Positions des éléments de symétrie dans les réseaux	139
4-1-1	Positions des éléments de symétrie dans les réseaux à deux dimensions	139
4-1-1-1	Axes d'ordre 2 dans un réseau oblique	140
4-1-1-2	Axes d'ordre 2 dans un réseau rectangulaire, carré ou hexagonal	140
4-1-1-3	Symétries dans un réseau rectangulaire	140
4-1-1-4	Symétries dans un réseau carré	141
4-1-1-5	Symétries dans un réseau hexagonal	141
4-1-2	Positions des éléments de symétrie dans les réseaux à trois dimensions	142
4-1-2-1	Symétries dans un réseau triclinique : groupe ponctuel $\bar{1}$	142
4-1-2-2	Propriété des réseaux présentant un axe de rotation d'ordre pair	143
4-1-2-3	Les miroirs et les axes d'ordre 2 dans les systèmes autres que le système triclinique	144
4-1-2-4	Symétries dans un réseau monoclinique : groupe ponctuel $2/m$	144
4-1-2-5	Symétries dans un réseau orthorhombique : groupe ponctuel mmm	145
4-1-2-6	Symétries dans un réseau tétragonal : groupe ponctuel $4/m\bar{2}m$	145
4-1-2-7	Symétries dans un réseau trigonal : groupe ponctuel $\bar{3}m$	146
4-1-2-8	Symétries dans un réseau hexagonal : groupe ponctuel $6/m\bar{2}m$	147
4-1-2-9	Symétries dans un réseau cubique : groupe ponctuel $m\bar{3}m$	148
4-1-2-10	Éléments de symétrie avec translation associée	149
4-2	Les mailles multiples	150
4-2-1	Pourquoi utiliser des mailles multiples ?	150
4-2-2	Ordre d'une maille	151
4-3	Les 5 réseaux de Bravais à deux dimensions	152
4-3-1	Système oblique	152
4-3-2	Système rectangulaire	152
4-3-3	Système carré	154
4-3-4	Système hexagonal	154
4-3-5	Conclusion	155

4-4	Les 14 réseaux de Bravais à trois dimensions	155
4-4-1	Système triclinique	155
4-4-2	Système monoclinique	156
4-4-3	Système orthorhombique	159
4-4-4	Système quadratique ou tétragonal	160
4-4-5	Système trigonal	162
4-4-5-1	Cas d'une maille hexagonale	162
4-4-5-2	Cas d'une maille rhomboédrique	165
4-4-5-3	Conclusion relative au système trigonal	166
4-4-6	Système hexagonal	167
4-4-7	Système cubique	168
4-4-8	Conclusion	169
4-5	Génération géométrique des 14 réseaux de Bravais à 3 dimensions à partir des 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions	172
4-5-1	Remarque préliminaire	172
4-5-2	Système triclinique	173
4-5-3	Système monoclinique	173
4-5-4	Système orthorhombique	174
4-5-5	Système tétragonal et système cubique	176
4-5-6	Système trigonal et système hexagonal	178
4-5-7	Synthèse et conclusion	180
4-6	Particularités des réseaux trigonaux et hexagonaux	180
4-6-1	Maille hexagonale triple d'une maille rhomboédrique	180
4-6-2	Maille hexagonale : notation des plans réticulaires à 4 indices de Miller	182
4-6-3	Intérêt de la notation à quatre indices de Miller.	183
4-7	Familles cristallines et synthèse	184
4-A	Annexe. Relations donnant les paramètres a_h et c_h d'une maille triple hexagonale en fonction des paramètres a_r et α de la maille rhomboédrique associée, et inversement	187

Chapitre 5 - La symétrie à l'échelle atomique : les groupes d'espace . . . 189

5-1	Particularités de la symétrie à l'échelle atomique	189
5-1-1	La structure du diamant	189
5-1-2	La structure de la blende ZnS	191
5-1-3	Conclusion	191
5-2	Translations associées aux éléments de symétrie	191
5-2-1	Composition d'une rotation pure et d'une translation	191
5-2-2	Composition d'un centre de symétrie et d'une translation	192
5-2-3	Composition d'une symétrie plane (miroir) et d'une translation	192

5-2-4	Composition des rotoinversions $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ avec une translation	193
5-2-5	Les symétries avec translation dans notre environnement	194
5-2-5-1	Le monde végétal : axes hélicoïdaux	194
5-2-5-2	Le monde architectural : escaliers en colimaçon	195
5-2-5-3	Le monde architectural : escaliers avec deux demi-volées entre étages	196
5-3	Liste des éléments de symétrie avec translation	196
5-3-1	Les axes hélicoïdaux	196
5-3-2	Les miroirs avec glissement	198
5-3-3	Les miroirs de type e	199
5-3-4	Les miroirs de type d	200
5-3-5	Les miroirs de type k	201
5-3-6	Synthèse	201
5-3-7	Symboles des éléments de symétrie	204
5-4	Construction des groupes d'espace	204
5-4-1	Les symboles des groupes d'espace	204
5-4-2	Génération des groupes d'espace	206
5-4-2-1	Combinaisons possibles déduites du groupe ponctuel $mm2$ associé à un réseau P	207
5-4-2-2	Remarques préliminaires	208
5-4-2-3	Groupes d'espaces déduits du groupe ponctuel $mm2$ associé à un réseau P	209
5-4-2-4	Groupes d'espaces liés au groupe ponctuel $mm2$ associé à un réseau C	214
5-4-2-5	Groupes d'espaces liés au groupe ponctuel $mm2$ associé à un réseau A	215
5-4-3	Liste des groupes d'espace, des groupes plans et des groupes lignes	215
5-5	Informations données par un groupe d'espace	222
5-5-1	Choix de l'origine	224
5-5-2	Choix des axes	224
5-5-3	Unité asymétrique	226
5-5-4	Position générale	226
5-5-5	Positions particulières	227
5-5-6	Multiplicité d'une position	227
5-5-7	Notation des positions	227
5-5-8	Symétrie d'un site	227
5-5-9	Conditions de réflexions	229
5-5-10	Groupe d'espace lié à la fonction de Patterson	229
5-5-11	Autres informations données dans les tables internationales pour chaque groupe d'espace	229
5-6	Construction des groupes ponctuels et des groupes de Laue à partir des groupes d'espace	230

PARTIE II - Interactions des rayons X avec la matière.**Calcul des amplitudes et des intensités des ondes diffractées
par un cristal 231****Chapitre 6 - Interactions des rayons X avec la matière :****émission, absorption, diffusion des rayons X 233**

6-1	Les rayons X dans les ondes électromagnétiques	233
6-2	Rayonnement X émis par un tube classique	234
6-2-1	Production des rayons X dans un tube classique	234
6-2-2	Rayonnement de freinage	234
6-2-3	Spectre de raies caractéristiques	235
6-3	Rayonnement synchrotron	237
6-3-1	Principe de base	238
6-3-2	Brillance d'une source de rayons X	239
6-3-3	Quelques caractéristiques de l'E.S.R.F. et de SOLEIL	240
6-3-4	Avantages et exemples d'études	240
6-3-4-1	Avantages	240
6-3-4-2	Exemples d'études	241
6-4	Interactions des rayons X avec la matière	241
6-4-1	Rayonnement de fluorescence	242
6-4-1-1	Excitation du rayonnement de fluorescence X	242
6-4-1-2	Application : analyse par fluorescence X	243
6-4-2	Effet Auger	245
6-4-3	Diffusion cohérente et diffraction	245
6-4-4	Diffusion incohérente ou effet Compton	246
6-4-4-1	Cas d'un électron libre initialement au repos	246
6-4-4-2	Cas d'un électron lié : atome d'hydrogène	248
6-4-4-3	Cas d'un atome quelconque et de N atomes	248
6-5	Absorption des rayons X	248
6-5-1	Loi macroscopique : coefficient d'absorption	248
6-5-2	Discontinuités d'absorption	250
6-5-3	Variation du coefficient d'absorption avec la longueur d'onde	250
6-5-4	Variation du coefficient d'absorption avec le numéro atomique	251
6-5-5	Application des discontinuités d'absorption : filtre	252
6-6	Diffusion cohérente des rayons X par la matière	253
6-6-1	Diffusion par une charge électronique unique	253
6-6-2	Diffusion par une assemblée de charges électroniques	254
6-7	Facteur de diffusion atomique	259
6-A	Annexe. Émissions associées aux transitions atomiques : notations de Siegbahn et notations de International Union of Pure and Applied Chemistry	262

Chapitre 7 - Amplitude des ondes diffractées par un cristal.

	Réseau réciproque. Facteur de structure	265
7-1	Amplitude des ondes diffractées par un cristal	265
7-1-1	Rappels relatifs au produit de convolution	266
7-1-1-1	Exemple 1 : convolution entre une fonction rectangulaire et une fonction linéaire	266
7-1-1-2	Exemple 2 : convolution entre une fonction et un Dirac	268
7-1-1-3	Exemple 3 : convolution entre une fonction et un peigne de Dirac	269
7-1-2	Expression mathématique d'une répartition périodique d'atomes et amplitudes des ondes diffractées	269
7-1-2-1	Explications à une dimension	269
7-1-2-2	Généralisation à trois dimensions	273
7-1-3	Remarque sur l'amplitude d'une onde diffractée	276
7-2	Le réseau réciproque et les solutions \vec{S}_n^* de \vec{S}	277
7-2-1	Que cherche-t-on à faire ?	277
7-2-2	Mise en évidence du réseau réciproque	278
7-2-3	Expression des vecteurs \vec{S}_n^* . Signification physique des vecteurs \vec{r}_{hkl}^*	280
7-2-4	Nœuds du réseau réciproque	282
7-2-5	Lien entre angles de diffraction et réseau réciproque	282
7-2-6	Lien entre la loi des indices rationnels et le réseau réciproque	283
7-2-7	Intérêt du réseau réciproque	284
7-3	Le facteur de structure	284
7-3-1	Expression du facteur de structure	284
7-3-2	Construction de Fresnel	286
7-4	Application du réseau réciproque : expression de $\sin^2\theta$ en fonction de hkl et des paramètres de maille	287
7-4-1	Système monoclinique	287
7-4-2	Système hexagonal et système trigonal avec maille hexagonale	288
7-4-3	Système orthorhombique	289
7-4-4	Système tétragonal ou quadratique.	289
7-4-5	Système cubique	289
7-4-6	Système triclinique	290
7-4-7	Système trigonal avec maille rhomboédrique	291
7-5	Conclusions	291
7-A	Annexe. Calcul de $\sin^2\theta$ en fonction de h, k, l et des paramètres de maille pour une maille triclinique	293

7-A-1	Calcul du volume d'une maille triclinique en fonction des paramètres de maille	293
7-A-2	Calcul des trois cosinus $\cos \alpha^*$, $\cos \beta^*$ et $\cos \gamma^*$ en fonction des paramètres de maille	295
7-A-3	Expression de $\sin^2 \theta$	296

Chapitre 8 - Construction d'Ewald. Règles d'extinction.

	Calcul des intensités des ondes diffractées	297
8-1	Directions de diffraction. Construction d'Ewald	297
8-1-1	Directions de diffraction. Rappels	297
8-1-2	Construction d'Ewald	298
8-2	Réflexions permises. Règles d'extinction	300
8-2-1	Nouvelle mise en forme mathématique du facteur de structure	300
8-2-2	Premier type de conditions : extinctions dues au réseau	302
8-2-2-1	Explications qualitatives sur un exemple	302
8-2-2-2	Traitement mathématique pour un réseau F	303
8-2-3	Second type de conditions : extinctions dues à des éléments de symétrie avec translation (Extinctions dues au motif)	305
8-2-3-1	Explications sur la relation entre extinction et élément de symétrie avec translation	305
8-2-3-2	Traitement mathématique sur deux exemples	306
8-2-4	Troisième type de conditions : extinctions dues à des valeurs particulières des coordonnées atomiques	309
8-2-5	Application des conditions d'extinction : recherche des groupes d'espace possibles	311
8-3	La loi de Friedel. Les groupes de Laue	311
8-3-1	La loi de Friedel	311
8-3-2	Les groupes de Laue et la symétrie des figures de diffraction	313
8-3-2-1	Le cristal possède un centre de symétrie $\bar{1}$	313
8-3-2-2	Le cristal ne possède pas de centre de symétrie $\bar{1}$	314
8-4	Facteur de Debye-Waller. Facteur de déplacement atomique	315
8-4-1	Effet de l'agitation thermique des atomes	315
8-4-2	Effet d'un léger écart statistique de position atomique par rapport à une position moyenne	316
8-4-3	Facteur de déplacement atomique	317
8-5	Intensité intégrée et intensité calculée	317
8-5-1	Profil de réflexion	317
8-5-2	Intensité calculée	319
8-6	Diffusion anormale	321

8-6-1	Explications mathématiques	321
8-6-2	Que devient la loi de Friedel lorsque $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont importants ?	325
8-6-2-1	Il y a un centre de symétrie $\bar{1}$	325
8-6-2-2	Il n'y a pas de centre de symétrie $\bar{1}$	325
8-6-2-3	Interprétation géométrique sur un exemple	326
8-7	Facteur de polarisation	327
8-8	Facteur de Lorentz	328
8-9	Correction du « Lorentz-polarisation »	329
8-10	Multiplicité d'une raie de diffraction	329
8-11	Conclusion : intensité calculée pour un cristal en rotation	332
8-A1	Annexe. Intensités des ondes diffractées par un cristal de dimensions finies	333
8-A2	Annexe. Calcul du facteur de Lorentz pour un cristal tournant	339

Chapitre 9 - Illustrations à l'aide d'un laser de la diffraction par les cristaux. Du désordre total à l'ordre parfait 343

9-1	Construction d'Ewald à une et deux dimensions	343
9-1-1	Description en trois dimensions d'un réseau réciproque à deux dimensions	343
9-1-2	Cristal à deux dimensions : construction d'Ewald	344
9-1-3	Description en trois dimensions d'un réseau réciproque à une dimension	345
9-1-4	Cristal à une dimension : construction d'Ewald	346
9-2	Figures de diffraction obtenues à partir de motifs à une et deux dimensions	347
9-2-1	L'état désordonné	348
9-2-1-1	Illustration de la diffraction par un gaz	348
9-2-1-2	Illustration de la diffraction par un corps amorphe	348
9-2-2	Diffraction par un cristal à une dimension	349
9-2-3	Diffraction par un cristal à deux dimensions	350
9-2-3-1	Cristal présentant une symétrie d'ordre 4	350
9-2-3-2	Cristal présentant une symétrie d'ordre 6	350
9-2-4	Entre ordre et désordre : désordre dans une seule direction	351
9-2-4-1	Explications théoriques	351
9-2-4-2	Illustration d'un désordre partiel	352
9-2-5	Les quasi-cristaux, ou la symétrie statistique	353
9-3	Illustrations sur les réseaux et sur les extinctions	354
9-3-1	Le réseau réciproque « fonctionne » en sens inverse du réseau direct	354
9-3-2	Extinctions dues aux réseaux non primitifs	355
9-4	Illustration de l'influence du motif	356
9-5	Conclusions sur les extinctions liées au réseau et au motif	357

Chapitre 10 - Les bases de la détermination des structures cristallines . 359

10-1	Le problème des phases	359
10-2	Recherche des groupes d'espace possibles	360
10-2-1	Première étape : recherche du groupe de Laue	360
10-2-2	Deuxième étape : étude des extinctions systématiques	361
10-2-2-1	Recherche du type de réseau	361
10-2-2-2	Recherche des éléments de symétrie avec translation	362
10-2-2-3	Symbole d'extinction. Symbole de diffraction	366
10-2-3	Troisième étape : quels sont les groupes d'espace possibles ?	366
10-3	Recherche des positions des atomes	367
10-3-1	Positions atomiques possibles	367
10-3-2	Le facteur de confiance	368
10-4	Cartes de densité électronique	369
10-4-1	Transformée de Fourier des facteurs de structure	369
10-4-2	Exemple sur la blende ZnS	371

Chapitre 11 - Quelques méthodes expérimentales en diffraction des rayons X. Éléments de diffraction neutronique et électronique . 379

11-1	Introduction	379
11-1-1	Les trois types d'interactions utilisées en diffraction par les cristaux	379
11-1-2	Les principaux problèmes à résoudre	380
11-1-3	Les paramètres utilisables en diffraction des rayons X	380
11-2	Conditions expérimentales	381
11-2-1	Dimensions des cristaux utilisés en diffraction des rayons X.	381
11-2-2	Choix de la longueur d'onde de travail	382
11-3	Méthodes sur monocristaux	384
11-3-1	la méthode de Laue	384
11-3-2	Mesures des intensités de diffraction : diffractomètre automatique	386
11-4	Méthodes sur poudres : diffractomètre à compteur	387
11-4-1	Principe géométrique de la focalisation	389
11-4-2	Réalisation pratique	389
11-4-3	Informations fournies par un diagramme de poudre	391
11-5	Diffraction neutronique	394
11-5-1	Longueur d'onde	394
11-5-2	Interaction neutrons-matière	394
11-5-3	Caractéristiques de la diffraction des neutrons	395
11-6	Diffraction des électrons	395
11-6-1	Longueur d'onde	395
11-6-2	Caractéristiques de la diffraction des électrons	396

11-7	Influence de la forme d'un cristal sur les raies de diffraction	397
------	---	-----

PARTIE III - Symétries et propriétés physiques des cristaux 399

Chapitre 12 - Introduction à la physique cristalline. L'anisotropie cristalline : deux exemples. Représentation des propriétés physiques des cristaux par des tenseurs 401

12-1	Anisotropie optique de la calcite	401
12-1-1	Propagation de la lumière dans un milieu transparent . . .	401
12-1-2	Lien entre moments dipolaires électriques et indice de réfraction	402
12-1-3	Structure cristallographique de la calcite CaCO_3	403
12-1-4	Variation de l'indice de réfraction de la calcite avec les directions cristallographiques	404
12-1-4-1	Illumination par un vecteur \vec{k}_0 parallèle à l'axe \vec{c}	405
12-1-4-2	Illumination par un vecteur \vec{k}_0 orthogonal à l'axe \vec{c}	406
12-1-4-3	Résumé	407
12-1-4-4	Cas général	408
12-2	Anisotropie piézoélectrique dans le quartz α SiO_2	408
12-2-1	Structure cristallographique du quartz α	408
12-2-2	Les moments dipolaires électriques dans le quartz α à l'état libre	410
12-2-3	Effet d'une contrainte mécanique	411
12-2-3-1	Contrainte mécanique parallèle à l'axe \vec{c}	411
12-2-3-2	Contrainte mécanique perpendiculaire à l'axe \vec{c}	412
12-3	Conséquences mathématiques de l'anisotropie	412
12-4	Bases mathématiques de la physique cristalline	412
12-4-1	Remarques préliminaires sur les notations	412
12-4-2	Rappel sur les changements de repères <i>orthonormés</i>	413
12-4-3	Scalars, vecteurs, tenseurs polaires et tenseurs axiaux	414
12-4-3-1	Scalars	414
12-4-3-2	Vecteurs	414
12-4-3-3	Tenseurs de rang 2	414
12-4-3-4	Loi de transformation d'un tenseur de rang 2 lors d'un changement de repère orthonormé : définition d'un tenseur polaire	415
12-4-3-5	Tenseurs polaires symétriques, antisymétriques	415
12-4-3-6	Remarque sur les tenseurs polaires symétriques	416
12-4-3-7	Généralisation : tenseur polaire de rang n	416
12-4-3-8	Vecteurs polaires et vecteurs axiaux	417
12-4-3-9	Tenseurs polaires et tenseurs axiaux	418
12-4-3-10	Scalars et pseudo-scalaires	418

12-5	Grandeurs physiques et propriétés physiques	418
12-5-1	Grandeurs physiques	418
12-5-2	Propriétés physiques	419
12-6	Quadrique représentative d'un tenseur symétrique de rang 2	421
12-6-1	Représentation géométrique d'une propriété tensorielle de rang 2	421
12-6-2	Intensité d'une propriété dans une direction donnée	423
12-6-3	Longueur du rayon vecteur d'une quadrique	423
12-A1	Annexe : Changement de repère orthonormé	425
12-A1-1	Le repère reste de même nature lors du changement d'axes	425
12-A1-2	Le repère change de nature lors du changement d'axes : direct \rightarrow inverse ou inverse \rightarrow direct	427
12-A1-3	Conclusions générales	427
12-A2	Annexe : Transformation des vecteurs polaires et des vecteurs axiaux lors d'un changement de repère orthonormé	428
12-A2-1	Relations d'orthogonalité	428
12-A2-2	Relations entre les a_{ij} , lorsque le repère change de nature ou non	429
12-A2-3	Transformation des composantes d'un vecteur représentant les coordonnées d'un point, lors d'un changement de repère orthonormé. Vecteurs polaires	430
12-A2-4	Vecteurs axiaux : transformation lors d'un changement de repère orthonormé	431
12-A2-4-1	Loi de transformation des composantes d'un vecteur défini par un produit vectoriel	431
12-A2-4-2	Représentation graphique des vecteurs polaires et axiaux	432

**Chapitre 13 - Effets des symétries cristallines sur les propriétés
physiques représentées par des tenseurs de rang 1 et 2.
Pyroélectricité. Ferroélectricité. Optique cristalline 433**

13-1	Influence de la symétrie cristalline sur la forme d'un tenseur représentant une propriété physique	433
13-1-1	Symétrie intrinsèque des tenseurs polaires de rang pair : effet d'un centre de symétrie $\bar{1}$	434
13-1-2	Influence d'un centre de symétrie sur un tenseur polaire de rang impair	435
13-1-3	Influence d'un axe de rotation ou de rotoinversion d'ordre n sur un tenseur polaire symétrique de rang 2	436
13-1-3-1	Axe d'ordre 1 et cristaux tricliniques	438
13-1-3-2	Axe d'ordre 2 et cristaux monocliniques	438

	13-1-3-3	Plusieurs axes d'ordre 2 ou $\bar{2}$ et cristaux orthorhombiques	440
	13-1-3-4	Axe d'ordre 3 ou $\bar{3}$ et cristaux trigonaux	441
	13-1-3-5	Axe d'ordre 4 ou $\bar{4}$ et cristaux tétraonaux	442
	13-1-3-6	Axe d'ordre 6 ou $\bar{6}$ et cristaux hexagonaux	443
	13-1-3-7	Quatre axes d'ordre 3 et cristaux cubiques	444
	13-1-3-8	Résumé	445
13-2		Pyroélectricité	447
	13-2-1	Conditions d'apparition liées à la symétrie	447
	13-2-2	Matrices représentatives du tenseur pyroélectricité	449
13-3		Ferroélectricité	450
13-4		Optique cristalline : biréfringence naturelle	451
	13-4-1	Indicatrice optique et symétrie cristalline	451
		13-4-1-1 Propriété essentielle de l'indicatrice	452
		13-4-1-2 Influence de la symétrie cristalline	453
	13-4-2	Surface d'onde	454
		13-4-2-1 Cristaux uniaxes	454
		13-4-2-2 Cristaux biaxes	454
	13-4-3	Applications des cristaux uniaxes	455
		13-4-3-1 lame demi-onde	456
		13-4-3-2 lame quart d'onde	457
		13-4-3-3 Compensateur de Babinet-Soleil ou de Bravais	458
		13-4-3-4 Séparateur de polarisation : prisme de Wollaston.	459
13-5		Optique cristalline : activité optique	461
	13-5-1	Polarisation circulaire droite et circulaire gauche	461
	13-5-2	Activité optique en l'absence de biréfringence	462
	13-5-3	Signe du pouvoir rotatoire ρ et type de référentiel	463
	13-5-4	Activité optique et biréfringence	464
	13-5-5	Influence de la symétrie sur la forme du tenseur giration	465
		13-5-5-1 Centre de symétrie	465
		13-5-5-2 Groupes ponctuels autorisant l'activité optique	465
		13-5-5-3 Réduction du tenseur giration	466
		13-5-5-4 Résumé : matrices représentatives du tenseur axial symétrique giration	470
		13-5-5-5 Groupes $3m, 4mm, 6mm, \bar{6}, \bar{6}2m, \bar{4}3m$: pourquoi tout $g_{ij} = 0$?	471
		13-5-5-6 Cristaux pouvant présenter une forte activité optique	472
	13-5-6	Effet Faraday	473
13-6		Dilatation thermique	474
	13-6-1	Étude avec l'exemple de la calcite	474
	13-6-2	Matrices représentatives du tenseur polaire symétrique dilatation thermique	475

13-A	Annexe : Réduction des tenseurs polaires non symétriques de rang 2 .	476
13-A-1	Exemple de l'influence du groupe 4	476
13-A-2	Forme des tenseurs polaires de rang 2 non symétriques . . .	477

Chapitre 14 - Effets des symétries cristallines sur les propriétés physiques représentées par des tenseurs de rang 3 et 4. Piézoélectricité. Élasticité cristalline. Optique non linéaire. 479

14-1	Tenseur des contraintes. Tenseur des déformations	479
14-1-1	Le tenseur des contraintes	479
14-1-2	Le tenseur des déformations	480
14-2	Piézoélectricité	484
14-2-1	Notation indiciaire contractée et représentation matricielle simplifiée du tenseur piézoélectricité	485
14-2-1-1	Signification physique des composantes d_{ikl}	485
14-2-1-2	Écriture matricielle du tenseur d_{ikl}	486
14-2-2	Effet piézoélectrique inverse	487
14-2-3	Résumé des notations liées aux effets piézoélectriques direct et inverse	489
14-2-4	Influence de la symétrie sur la forme du tenseur d_{ikl}	489
14-2-4-1	Effet d'un centre de symétrie	489
14-2-4-2	Effet d'un ou plusieurs axes d'ordre 2	489
14-2-4-3	Étude du groupe ponctuel 432 (système cubique).	491
14-2-5	Effet piézoélectrique dans BaTiO ₃ , présentant une polarisation spontanée	492
14-2-6	Formes des matrices $[d_{ij}]$ dans les groupes ponctuels	495
14-2-6-1	Système triclinique	495
14-2-6-2	Système monoclinique	495
14-2-6-3	Système orthorhombique	496
14-2-6-4	Système trigonal	496
14-2-6-5	Système tétragonal	498
14-2-6-6	Système hexagonal	499
14-2-6-7	Système cubique	500
14-3	Élasticité et symétrie cristalline	500
14-3-1	Le tenseur rigidité et le tenseur élasticité	500
14-3-2	Symétries intrinsèques des tenseurs s_{klj} et c_{ijkl}	500
14-3-2-1	Écriture à deux indices du tenseur c_{ijkl}	501
14-3-2-2	Écriture à deux indices du tenseur s_{klj}	502
14-3-2-3	La réversibilité des déformations d'un cristal implique que $c_{ijkl} = c_{klij}$	503
14-3-3	Système cubique : matrices représentatives des tenseurs c_{ijkl} et s_{klj}	505

14-3-3-1	Réduction du nombre de coefficients indépendants	505
14-3-3-2	Signification des composantes s_{11} et s_{12}	507
14-3-3-3	Condition d'isotropie des propriétés élastiques dans le système cubique	509
14-3-4	Forme des matrices $[c_{mn}]$ et $[s_{mn}]$ dans les différents groupes ponctuels	510
14-3-4-1	Système triclinique	511
14-3-4-2	Système monoclinique	511
14-3-4-3	Système orthorhombique	511
14-3-4-4	Système tétragonal	512
14-3-4-5	Système trigonal	512
14-3-4-6	Système hexagonal	514
14-3-4-7	Système cubique	514
14-4	Optique non linéaire	515
14-4-1	Optique non linéaire dans les milieux anisotropes	515
14-4-2	Effet non linéaire du deuxième ordre : doublement de fréquence	516

Chapitre 15 - Symétrie et propriétés physiques : synthèse. Exemples de matériaux aux propriétés physiques particulières 517

15-1	Remarques finales sur la symétrie	517
15-1-1	Principes de Curie	517
15-1-2	Principe de Neumann	518
15-1-3	Explications par des exemples	518
15-2	Les propriétés physiques et les 32 groupes ponctuels	521
15-3	Exemples de matériaux cristallisés présentant des propriétés physiques particulières	522
15-3-1	Pyroélectricité	522
15-3-2	Ferroélectricité	523
15-3-3	Biréfringence	523
15-3-4	Pouvoir rotatoire	525
15-3-5	Effet Faraday	525
15-3-6	Effet piézoélectrique	525
15-3-7	Doublement de fréquence	526

PARTIE IV - Cristallographie. Structures élémentaires.

Imperfections cristallines. Macles 529

Chapitre 16 - Les liaisons chimiques. Les règles de Pauling.

La théorie du champ cristallin 531

16-1	Les différentes liaisons chimiques	531
------	--	-----

16-2	Les orbitales atomiques	532
16-2-1	Définition d'une orbitale atomique. Nombres quantiques	532
16-2-2	Formes des orbitales atomiques	534
16-2-2-1	Orbitales s	534
16-2-2-2	Orbitales p	535
16-2-2-3	Orbitales d	535
16-2-3	Occupation des orbitales par les électrons : règle de Hund	536
16-3	Les orbitales moléculaires	538
16-3-1	Génération des orbitales moléculaires	538
16-3-2	Les orbitales moléculaires σ et π . Formes des orbitales moléculaires	540
16-3-2-1	Combinaison des orbitales $1s$	540
16-3-2-2	Combinaison des orbitales $2p$: $2p_z - 2p_z$	540
16-3-2-3	Combinaison des orbitales $2p$: $2p_x - 2p_x$ ou $2p_y - 2p_y$	541
16-3-2-4	Combinaison des orbitales p et s : $p_x - p_y$ et $s - p_x$	542
16-3-2-5	Combinaison des orbitales s et p_z entre elles	542
16-3-2-6	Combinaison des orbitales d et p : $d-d$ et $d-p$	542
16-4	Coordinance et polyèdre de coordination : définitions	542
16-5	Paramagnétisme et diamagnétisme : définitions	543
16-6	La liaison covalente. Électronégativité	543
16-6-1	Électronégativité	543
16-6-2	Énergie et occupation des orbitales moléculaires	545
16-6-3	Hybridations des orbitales atomiques	548
16-6-4	Règle de Lewis	550
16-6-5	Rayon covalent	550
16-7	La liaison ionique. La liaison ionocovalente	551
16-7-1	La liaison ionique	551
16-7-2	Rayons ioniques	554
16-7-3	La liaison ionocovalente. Règles de Fajans	555
16-8	La liaison métallique	555
16-8-1	Les bandes d'énergie	555
16-8-2	Rayon métallique	557
16-9	La liaison hydrogène	557
16-10	La liaison van der Waals	559
16-10-1	Origine physique	559
16-10-2	Rayon van der Waals	560
16-11	Caractéristiques des liaisons chimiques : résumé	561
16-12	Les règles de Pauling	562
16-12-1	Première règle de Pauling : environnement des cations	562
16-12-2	Deuxième règle de Pauling : force de liaison	566

	16-12-2-1 Force de liaison au sens de Pauling ou valence électrostatique	566
	16-12-2-2 Expression de la deuxième règle	566
	16-12-3 Troisième règle de Pauling : connexions entre polyèdres	567
	16-12-4 Quatrième règle de Pauling : indépendance des polyèdres	568
	16-12-5 Cinquième règle de Pauling : environnements d'un ion	568
16-13	Éléments sur la théorie du champ cristallin	569
	16-13-1 Les ions des métaux des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	569
	16-13-2 Les ions du bloc <i>d</i> des colonnes 3 à 12 du tableau de Mendeleïev	570
	16-13-3 Environnement octaédrique	570
	16-13-4 Environnement tétraédrique	574
	16-13-5 Conclusion sur la théorie du champ cristallin	576

Chapitre 17 - Empilements compacts.

	Structures cristallographiques élémentaires	577
17-1	Les empilements atomiques : empilements compacts	577
	17-1-1 L'empilement hexagonal compact	577
	17-1-2 L'empilement cubique compact	580
	17-1-3 La compacité dans les empilements compacts	583
	17-1-4 Les empilements dérivés. Le polytypisme. Les défauts d'empilement	583
	17-1-5 L'empilement cubique centré	584
	17-1-6 L'empilement cubique simple	585
	17-1-7 Empilements atomiques pour les éléments du tableau de Mendeleïev	585
17-2	Sites interstitiels dans les empilements compacts	587
	17-2-1 Les sites tétraédriques dans l'empilement de type AB	587
	17-2-2 Les sites octaédriques dans l'empilement de type AB	588
	17-2-3 Les sites tétraédriques et octaédriques dans l'empilement de type ABC	588
	17-2-4 Les sites d'ordre 5	590
	17-2-5 Les sites d'ordre 12	591
	<i>A - Structures de base avec liaisons chimiques à caractère covalent</i>	<i>592</i>
17-3	La cristallisation du carbone	592
	17-3-1 Le graphite 2H	592
	17-3-2 Le graphite 3R	595
	17-3-3 Composés isostructuraux du graphite	597
	17-3-4 Le diamant	597
	17-3-5 Les autres formes du carbone : les fullerènes et les nanotubes	599
	17-3-5-1 Le fullerène C ₆₀	599

	17-3-5-2 Les nanotubes de carbone	600
17-4	Le carbure de silicium SiC	601
17-5	La structure de type NiAs. Composés isostructuraux	606
	17-5-1 Description de la structure	606
	17-5-2 Composés isostructuraux	607
<i>B - Structures de base avec liaisons chimiques à caractère ionique</i>		608
17-6	La structure de type NaCl. Composés isostructuraux	608
	17-6-1 Description de la structure	608
	17-6-2 Composés isostructuraux	610
17-7	La structure de type CsCl. Composés isostructuraux	611
	17-7-1 Description de la structure	611
	17-7-2 Composés isostructuraux	612
17-8	La structure de type fluorine CaF ₂ . Composés isostructuraux	613
	17-8-1 Description de la structure	613
	17-8-2 Composés isostructuraux	614
	17-8-3 La structure antifuorine	615
<i>C - Structures de base avec liaisons chimiques à caractère ionocovalent</i>		615
17-9	Le sulfure de zinc ZnS. Composés isostructuraux	615
	17-9-1 La blende ZnS	615
	17-9-1-1 Description de la structure	615
	17-9-1-2 Composés isostructuraux	617
	17-9-2 La wurtzite ZnS	617
	17-9-2-1 Description de la structure	617
	17-9-2-2 Composés isostructuraux	620
17-10	La structure type MoS ₂ . Composés isostructuraux	620
	17-10-1 Description de la structure	620
	17-10-2 Composés isostructuraux	622
17-11	La structure type ReO ₃ . Composés isostructuraux	623
	17-11-1 Description de la structure	623
	17-11-2 Composés isostructuraux	624
17-12	La structure de type pérovskite CaTiO ₃ . Composés isostructuraux	625
	17-12-1 Description de la structure	625
	17-12-2 Composés isostructuraux	626
17-13	La structure de type cuprite Cu ₂ O. Composés isostructuraux	627
	17-13-1 Description de la structure	627
	17-13-2 Composés isostructuraux	629
17-14	La structure de type PtO. Composés isostructuraux	629
	17-14-1 Description de la structure	629
	17-14-2 Composés isostructuraux	630

<i>D – Structures avec un arrangement atomique plus complexe</i>	631
17-15 La silice SiO_2 . Le quartz	631
17-15-1 Le quartz- β	632
17-15-2 Le quartz- α	635
17-15-3 La forme vitreuse	638
17-16 La glace H_2O	639
17-16-1 La molécule d'eau et l'eau liquide	639
17-16-2 La glace I_h	640
17-16-3 La glace I_c	642
17-17 La calcite CaCO_3 . Composés isostructuraux	643
17-17-1 Description de la structure	643
17-17-2 Composés isostructuraux	646
17-18 La structure de type rutil TiO_2 . Composés isostructuraux	647
17-18-1 Description de la structure	647
17-18-2 Composés isostructuraux	649
17-A Annexe : l'échelle de dureté Mohs	651

Chapitre 18 - Défauts dans les cristaux. Ordre et désordre. Macles.

Quasi-cristaux. Écarts à la périodicité parfaite 653

18-1 Défauts dans les cristaux	653
18-1-1 Les défauts ponctuels de type Schottky et de type Frenkel	653
18-1-1-1 Les défauts de Schottky	655
18-1-1-2 Les défauts de Frenkel	655
18-1-2 Conséquences intéressantes liées aux défauts ponctuels	656
18-1-2-1 Les semi-conducteurs	656
18-1-2-2 Les conducteurs ioniques	658
18-1-2-3 Les couleurs des pierres précieuses	658
18-1-3 Les défauts linéiques : les dislocations	659
18-1-3-1 Les dislocations coins	659
18-1-3-2 Les dislocations vis	660
18-1-3-3 Les dislocations mixtes	661
18-1-4 Conséquences intéressantes liées aux dislocations	662
18-1-4-1 La plasticité dans les matériaux	662
18-1-4-2 La croissance cristalline	663
18-1-5 Les défauts surfaciques et les défauts volumiques	663
18-2 Ordre et désordre dans les cristaux	664
18-3 Les Agrégats cristallins	666
18-3-1 Les amas cristallins	666
18-3-2 Les agrégats de fibres	666
18-3-3 Les agrégats en croissance parallèle	667
18-3-4 Les agrégats sous forme de macles	667
18-4 Les macles	667

18-4-1	Classification : indice de macle et obliquité	667
18-4-2	Dimension d'un réseau de macle	669
18-4-3	Formation des macles	669
18-4-4	Morphologie des macles	669
18-5	Les macles par mériédrie et par mériédrie réticulaire	670
18-5-1	Les macles par mériédrie	670
18-5-1-1	Exemple type : la pyrite FeS_2	670
18-5-1-2	Aspect extérieur des cristaux de pyrite	671
18-5-2	Les macles par mériédrie réticulaire	672
18-5-2-1	Exemple type : la fluorine CaF_2	672
18-5-2-2	Aspect extérieur des cristaux de fluorine	674
18-6	Les macles par pseudo-mériédrie et par pseudo-mériédrie réticulaire	674
18-6-1	Les macles par pseudo-mériédrie	675
18-6-1-1	Définition. Exemple du Gypse	675
18-6-1-2	Exemple du vanadate de terbium TbVO_4	676
18-6-2	Les macles par pseudo-mériédrie réticulaire	677
18-6-2-1	Définition	677
18-6-2-2	Exemple du quartz α	677
18-7	Les macles dans le quartz	679
18-7-1	Possibilité de macles dans les formes α et β	679
18-7-2	Macle électrique ou macle du Dauphiné ou macle de Suisse.	683
18-7-3	Macle électro-optique ou macle du Brésil	684
18-7-4	Macle optique	686
18-7-5	Macle du Japon ou macle de La Gardette	687
18-8	Domaines	688
18-9	Quelques éléments relatifs aux quasi-cristaux	689
18-9-1	Quasi-cristal à 2 dimensions. Pavage de Penrose	689
18-9-2	Quasi-cristal à 3 dimensions. Assemblage de type Penrose	691
18-10	Effets de grands écarts à la périodicité parfaite sur les figures de diffraction	692
18-10-1	Rappel de l'expression de l'amplitude des ondes diffractées par un cristal	692
18-10-2	Transformée de Fourier d'un réseau à trois dimensions	693
18-10-3	Grands écarts à la périodicité parfaite	695
	Bibliographie	697
	Index	699