

Chapitre 13 : La symétrie dans les diagrammes de diffraction

13.1 Introduction

L'observation morphologique d'un cristal présentant des faces bien développées, permet la détermination de la classe de symétrie et du système cristallin auquel il appartient. Toutefois, elle ne révèle ni la présence des opérations de symétrie à glissement (miroirs ou axes) ni le mode de réseau (primitif ; face(s) centrée(s) ; corps centré). En général, on ne peut pas identifier le groupe d'espace ni le réseau de Bravais d'un cristal par l'étude de ses formes extérieures.

Par contre, la diffraction des rayonnements (rayons X, neutrons, électrons) qui est sensible à l'arrangement microscopique des cristaux, permet de déterminer le groupe d'espace

On peut aussi s'appuyer sur des propriétés physiques qui trouvent leur origine dans la nature et la disposition des atomes comme la pyro et la piézo-électricité et la réfraction de la lumière.

La symétrie du cristal est révélée par la présence ou l'absence de plans et d'axes de symétrie.

13.2 Symétrie du réseau réciproque

Réseau réciproque et réseau direct étant liés géométriquement par la relation $(\vec{a}_i^* | \vec{a}_j) = \delta_{ij}$, deux réseaux directs identiques ont même réseau réciproque et vice versa.

13.2.1 Propriété 1

La symétrie du réseau réciproque est identique à celle du réseau direct dont il dérive

Considérons une opération de symétrie : elle laisse le réseau direct invariant. Le réseau construit sur la base de réseau $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ transformée de $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est en coïncidence avec le réseau de départ. Aux bases de réseau $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ sont associées les bases de réseaux réciproques $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ et $(\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*)$.

Les réseaux construits sur $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ et $(\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*)$ sont identiques puisque les réseaux directs construits sur $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ le sont.

Le réseau réciproque est resté invariant dans cette opération de symétrie : c'est donc une opération de symétrie du réseau réciproque. : **réseaux direct et réciproque ont le même groupe de symétrie.**

13.2.2 Propriété 2

Tout élément de symétrie est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires des réseaux directs et réciproques et donc parallèle à une rangée de ces deux réseaux

Considérons un nœud O origine commune du réseau direct et réciproque. Soit O_z un axe de rotation d'ordre $n \geq 3$: c'est une opération de symétrie du réseau direct et du réseau réciproque (Propriété 1).

Soit A un nœud quelconque du réseau réciproque ; il existe au moins trois nœuds ABC équivalents par symétrie qui définissent un plan réticulaire réciproque. L'axe O_z , qui passe par un nœud O du réseau direct, et qui est aussi perpendiculaire à un plan réciproque, est parallèle à une rangée directe.

Soit A un nœud quelconque du réseau direct ; il existe au moins trois nœuds ABC équivalents par symétrie qui définissent un plan réticulaire direct. L'axe O_z , qui passe par un nœud du réseau réciproque, et qui est aussi perpendiculaire à un plan direct, est parallèle à une rangée réciproque.

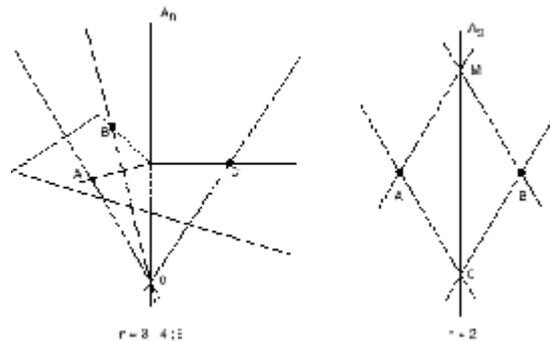


Figure 13.1

Tout élément de symétrie est confondu avec une rangée du réseau direct et réciproque.

Envisageons maintenant les opérations d'ordre 2 : au nœud A correspond un nœud B: $O_z A$ et B sont dans un même plan.

Soient A et B des nœuds du réseau direct, le nœud M tel que $\vec{OM} = \vec{OA} + \vec{OB}$ Fig ;13.1, est situé sur O_z et c'est un nœud du réseau direct : O_z est donc une rangée du réseau direct

On peut refaire le même raisonnement avec le réseau réciproque puisque si O_z est un axe de symétrie pour le réseau direct, il l'est aussi pour le réseau réciproque.

13.2.3 Observation des axes de symétrie sur un diagramme de LAUE

Pour mémoire, le faisceau est polychromatique, l'échantillon est monocristallin, et la plaque "photo" est placée perpendiculairement au faisceau incident.

En général, l'échantillon se trouve sur un support prévu pour son orientation par rapport au faisceau. Supposons qu'un axe de symétrie d'ordre n soit amené en coïncidence avec le faisceau incident : il est facile de voir que si un nœud se trouve sur la sphère d'Ewald, les n autres nœuds équivalents par symétrie s'y trouvent aussi. Alors le diagramme enregistré montre des taches de même intensité et sur un cercle centré autour de l'origine à $2p/n$ l'une de l'autre.

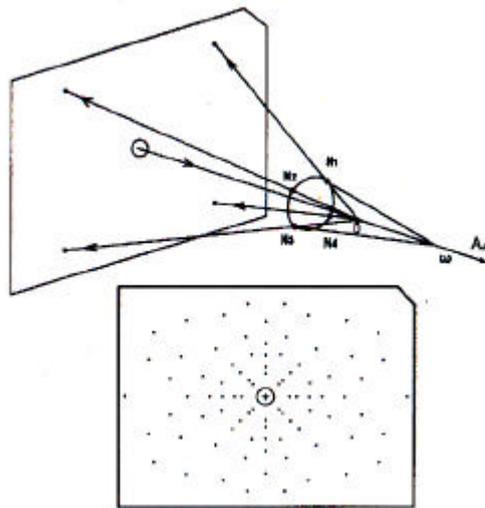


Figure 13.2 :Axe A_4 en coïncidence avec le faisceau incident

O : origine de la sphère d'Ewald et centre de l'échantillon

ω : origine du réseau réciproque N_1, N_2, N_3, N_4 noeuds "réciproques" se trouvant simultanément sur la sphère d'Ewald.

13.3 Groupes de LAUE

Rappelons la loi de Friedel : les intensités des réflexions $(h\ k\ l)$ et $(-h\ -k\ -l)$ sont égales, à condition que la longueur d'onde diffractée ne soit pas proche d'un seuil d'absorption. Si le cristal est centrosymétrique la loi de Friedel est toujours vérifiée quelle que soit la longueur d'onde. Lorsque la loi de Friedel est vérifiée, les amplitudes des ondes diffractées par les faces parallèles, d'indices $h\ k\ l$ et $-h\ -k\ -l$, prises sur deux cotés opposés d'un cristal sont égales ; leurs phases sont de signe opposé mais elles ne peuvent pas être observées expérimentalement. Il s'en suit que le spectre de diffraction est centrosymétrique.

Les groupes de symétrie ponctuelle révélées par les méthodes expérimentales basées sur la diffraction sont présentés dans le Tableau 13.1. Il y a 11 classes, dites de LAUE, parmi les 32 classes de symétrie : elles sont obtenues en ajoutant un centre de symétrie à toutes celles qui n'en possède pas déjà un.

Avec du rayonnement d'anticathode il est pratiquement impossible de savoir si un cristal est centrosymétrique ou non. On dispose aussi du rayonnement synchrotron qui permet de choisir la longueur d'onde. On peut donc envoyer sur le cristal une longueur d'onde très proche du seuil d'absorption d'un atome. En diffraction résonnante, si aucune différence n'est observée entre les réflexions $(h\ k\ l)$ et $(-h\ -k\ -l)$, le cristal est centrosymétrique. Par contre la mesure d'une différence est l'indication que le cristal n'est pas centrosymétrique.

Système cristallin	Classe cristalline	Symétrie des spectres de diffraction	
Triclinique	$1; \bar{1}$	1	1
Monoclinique	$2; m$ $2/m$	$2/m$	2
Orthorhombique	222 $2m m; m m m$	$m m m$	3
Quadratique	$4; \bar{4}; 4/m$	$4/m$	4
	$\bar{4}2 m; 4 m m$ $422; 4/m m m$	$4/m m m$	5
Trigonal	$3; \bar{3}$	$\bar{3}$	6
	$3 m; 322; \bar{3} m$	$\bar{3} m$	7
Hexagonal	$6; \bar{6}; 6/m$	$6/m$	8
	$6 m m; 622$	$6/m m m$	9
	$\bar{6}2 m; 6/m m m$		10
Isométrique (cubique)	$23; m3$	$m3$	10
	$432; \bar{4}3 m$	$m3 m$	11
	$m3 m$		

Tableau 13.1 - Les 11 groupes de Laue

13.4 Réflexions équivalentes

Des réflexions équivalentes sont de même intensité bien qu'ayant des indices $h k l$ différents.

Lorsque la loi de Friedel est satisfaite, les réflexions $(h k l)$ et $(-h -k -l)$ sont équivalentes, et de même pour les réflexions reliées entre elles par les opérations de symétrie du groupe de Laue.

La connaissance de ces réflexions équivalentes permet de réduire le nombre de mesures à effectuer. Par ailleurs, la mesure de quelques "équivalentes" est indispensable pour apprécier la qualité des mesures. Elles constituent en effet un étalon interne de l'appareillage. La liste des réflexions équivalentes est donnée dans la littérature (1). On peut les retrouver simplement en faisant agir les opérations du groupe de LAUE du cristal sur un noeud $h k l$ du réseau réciproque.

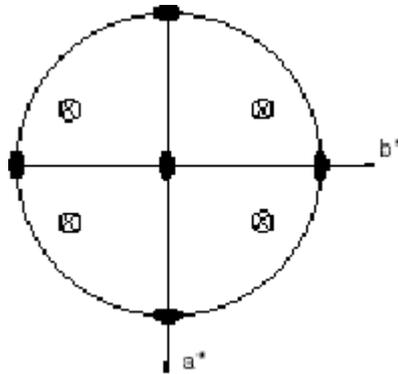


Figure 13.3 - Projection stéréographique des noeuds $h k l$ liés par les opérations de symétrie du groupe mmm

On "voit", Fig. 13.3 qu'une réflexion $h k l$ a 8 équivalentes qui sont :

$$h k l ; h k -l ; h -k l ; h -k -l ; -h -k l ; -h -k -l ; -h k l ; -h k -l ;$$

Pour une réflexion $h k 0$ se trouvant dans le miroir de normale c on ne trouve que 4 équivalentes :

$$h k 0 ; h -k 0 ; -h -k 0 ; -h k 0$$

et ainsi de suite pour les noeuds se trouvant sur les éléments de symétrie du groupe.

13.5 Informations extraites des extinctions systématiques

Les opérations de symétrie qui impliquent des translations en plus des trois translations primitives de réseau produisent l'extinction de certaines catégories de réflexions. Ces extinctions sont caractéristiques des opérations de translation qui en sont responsables, d'où leur importance dans les déterminations structurales. Pour mémoire, les opérations de symétrie impliquant des translations sont de trois sortes :

- o les translations fractionnaires des réseaux non primitifs,
- o les opérations miroir avec glissement,
- o les rotations hélicoïdales.

13.5.1 Extinctions dues aux translations fractionnaires (rappel)

On peut retrouver ces extinctions systématiques par les règles d'existence des noeuds $h k l$ du réseau réciproque (Chap. 3) ou par le calcul du facteur de structure (Chap. 1).

Pour les réseaux de Bravais, les conditions d'existence sont :

- o maille I : $h + k + l = 2n$
- o maille A : $k + l = 2n$
- o maille B : $h + l = 2n$
- o maille C : $h + k = 2n$
- o maille F : $h k l$ même parité
- o Pour la représentation d'une maille rhomboédrique par une maille hexagonale :

$$-h + k + l = 3n \text{ (est divisible par 3)}$$

13.5.2 Opérations "miroir avec glissement"

Une réflexion avec glissement répétée deux fois étant équivalente à une translation, les directions de glissement seront toujours d'indices simples. On trouvera la liste des extinctions dans le Tableau 13.2 ; on donne un exemple de détermination des extinctions pour un miroir de normale a et de glissement $b/2$. Sa notation est $\{0 \frac{1}{2} 0 | m_x\}$; un atome situé en $x y z$ se retrouve en : Fig. 13.4

$$-x, y + 1/2, z \quad \text{puis en } x, y + 1, z \quad \text{puis etc...}$$

Si la différence de marche entre plans réticulaires parallèles à l'axe a , c'est-à-dire d'indices $(0 k l)$, est égale à $n \lambda$, elle est égale à $n \lambda / 2$ entre plans atomiques : si n est impair, ils sont en opposition de phase. Il y a donc "extinction" pour les réflexions $0 k l$ avec k impair.

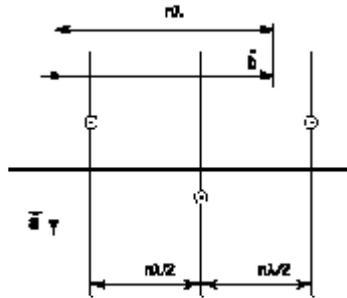


Figure 13.4 - Miroir de normale a et de glissement b

On peut aussi calculer le facteur de structure pour un maille contenant -N atomes de facteur atomique f_j . En regroupant les atomes par paires, F (hkl) s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j^{N/2} f_j \left\{ \exp 2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2i\pi (-hx_j + k(y_j + 1/2) + lz_j) \right\}$$

$$F(hkl) = \sum_j^{N/2} f_j \exp 2i\pi (ky_j + lz_j) \left\{ \exp 2i\pi hx_j + (-1)^k \exp 2i\pi - hx_j \right\}$$

Pour les réflexions (0 k l), on obtient :

$$F(0kl) = \sum_j^{N/2} f_j \exp 2i\pi (ky_j + lz_j) \left\{ 1 + (-1)^k \right\}$$

Soit finalement : $F(0kl) \neq 0$ pour $k = 2n$

13.5.3 Rotations hélicoïdales

On trouvera la liste des extinctions dans le Tableau 13.3. On donne un exemple de détermination des extinctions pour un axe hélicoïdal parallèle à l'axe c. Sa notation est $\{001/3 \mid 3_z\}$ en supposant que l'axe passe par l'origine. Un atome situé en x y z se retrouve en Fig. 13.5 :

$-y, x-y, z+1/3$, puis en $y-x, -x, z+ 2/3$ puis en $x y z$ etc...

Ces positions sont obtenues en écrivant la matrice (4,4) rapportée à une maille hexagonale.

Si la différence de marche entre plans réticulaires (0 0 l) est égale à n, elle est égale à $n \lambda / 3$ entre plans atomiques : si n est multiple de 3n, ils sont en phase. Il y a donc "diffraction" pour les réflexions 0 0 l avec l multiple de 3.

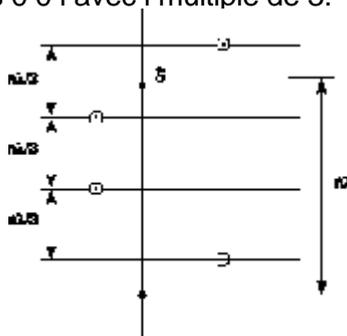


Figure 13.5 - Axe hélicoïdal 3_{1z} Réflexions (0 0 l)

On peut aussi calculer le facteur de structure pour une maille contenant N atomes de facteur atomique f_j . En regroupant les atomes par triplets, $F(0\ 0\ l)$ s'écrit :

$$F(00l) = \sum_j^{N/3} f_j \exp 2i\pi l z_j \{1 + \exp 2i\pi l/3 + \exp 2i\pi 2/3\}$$

Le termes entre $\{ \}$ vaut : 3 pour $l = 3n$; 0 pour $l = 3n + 1$; 0 pour $l = 3n + 2$

Finalement : $F(00l) \neq 0$ pour $l = 3n$

Remarque : la détermination du groupe d'espace n'est pas aussi simple qu'il peut y paraître.

On ne peut pas distinguer, par exemple les groupes $I222$ et $I2_12_12_1$. Les extinctions dues aux axes binaires hélicoïdaux $\{1/2\ 0\ 0\ | 2_x\}$, $\{0\ 1/2\ 0\ | 2_y\}$ et $\{0\ 0\ 1/2\ | 2_z\}$ sont en effet masquées par les extinctions du "corps centré".

13.6 Commentaires sur les déterminations des structures cristallines

Les déterminations structurales sont basées sur la diffraction des rayonnements. Dans l'exploitation des données expérimentales, il se présente une difficulté majeure désignée habituellement comme étant le "problème des phases". En effet l'expérience ne donne du facteur de structure :

$$F(hkl) = || F(hkl) || \exp i\phi(hkl)$$

que le module et non la phase.

Il est impossible de déterminer la densité électronique par synthèse de Fourier sans connaître les phases $\phi(hkl)$.

En appliquant des techniques de résolution structurale (Réf. 2), en ayant une certaine expérience et au prix de d'hypothèses basées parfois sur des informations extérieures à la diffraction, on arrive à établir un modèle de structure.

On le vérifie en confrontant la liste des $|| F(hkl) ||_{\text{observés}}$ à la liste des

$|| F(hkl) ||_{\text{calculés}}$ l'accord est quantifié par un indice de confiance R défini par :

$$R = \sum_{hkl} || F(hkl)_{\text{cal}} | - | F(hkl)_{\text{obs}} || / \sum_{hkl} | F(hkl)_{\text{obs}} |$$

Les sommes portant sur les réflexions $h\ k\ l$ mesurées . Lorsque R est inférieur à 3 ou 4%, on considère que l'accord est satisfaisant, pour l'améliorer on a intérêt à mesurer le maximum de réflexions et d'autant plus que la structure est compliquée.

Les déterminations comportent en général trois étapes :

- o détermination de la symétrie du cristal, du groupe spatial ,des paramètres de maille. L'étude de la symétrie du diagramme de Laue permet de lui attribuer un des 11 groupes de Laue et le système cristallin correspondant.

- o recherche d'une structure approchée obtenue par la résolution du problème des phases : à ce stade on peut calculer une phase $\phi(hkl)$ approchée pour chaque réflexion.

o amélioration (l'affinement) du modèle approché aboutissant à une diminution de l'indice R. Sa valeur limite est de 0,1% correspondant à un accord excellent entre le modèle et la structure réelle.

13.7 Miroirs à glissement : conditions d'existence des réflexions

Normale \vec{a}

$$b-\left\{0 \frac{1}{2} 0 \mid m_x\right\} \quad F(0kl) \neq 0 \text{ si } k = 2n$$

$$c-\left\{0 0 \frac{1}{2} \mid m_x\right\} \quad F(0kl) \neq 0 \text{ si } l = 2n$$

$$n-\left\{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \mid m_x\right\} \quad F(0kl) \neq 0 \text{ si } k + l = 2n$$

$$d-\left\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \mid m_x\right\} \quad F(0kl) \neq 0 \text{ si } k + l = 4n$$

Normale \vec{b}

$$a-\left\{\frac{1}{2} 0 0 \mid m_y\right\} \quad F(h0l) \neq 0 \text{ si } h = 2n$$

$$c-\left\{0 0 \frac{1}{2} \mid m_y\right\} \quad F(h0l) \neq 0 \text{ si } l = 2n$$

$$n-\left\{\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \mid m_y\right\} \quad F(h0l) \neq 0 \text{ si } h + l = 2n$$

$$d-\left\{\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} \mid m_y\right\} \quad F(h0l) \neq 0 \text{ si } h + l = 4n$$

Normale \vec{c}

$$a-\left\{\frac{1}{2} 0 0 \mid m_z\right\} \quad F(hk0) \neq 0 \text{ si } h = 2n$$

$$b-\left\{0 \frac{1}{2} 0 \mid m_z\right\} \quad F(hk0) \neq 0 \text{ si } k = 2n$$

$$n-\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \mid m_z\right\} \quad F(hk0) \neq 0 \text{ si } h + k = 2n$$

$$d-\left\{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \mid m_z\right\} \quad F(hk0) \neq 0 \text{ si } h + k = 4n$$

Normale $1 \bar{1} 0$

$$\left\{0 0 \frac{1}{2} \mid m_{1\bar{1}0}\right\} \quad F(hhl) \neq 0 \text{ si } l = 2n$$

Tableau 13.2 : Miroirs à glissement : conditions d'existence des réflexions

13.8 Axes hélicoïdaux : conditions d'existence des réflexions

Axes parallèles à \vec{a}

$$2_1 : \left\{ \frac{1}{2} 00 \mid 2_x \right\}$$

$$F(h00) \neq 0 \text{ si } h = 2n$$

Axes parallèles à \vec{b}

$$2_1 : \left\{ 0 \frac{1}{2} 0 \mid 2_y \right\}$$

$$F(0k0) \neq 0 \text{ si } k = 2n$$

Axes parallèles à \vec{c}

$$2_1 : \left\{ 00 \frac{1}{2} \mid 2_z \right\} \quad 4_2 : \left\{ 00 \frac{2}{4} \mid 4_z \right\} \quad 6_3 : \left\{ 00 \frac{3}{6} \mid 6_z \right\}$$

$$F(00l) \neq 0 \text{ si } l = 2n$$

$$3_1 : \left\{ 00 \frac{1}{3} \mid 3_z \right\} \quad 3_2 : \left\{ 00 \frac{2}{3} \mid 3_z \right\} \quad 6_2 : \left\{ 00 \frac{2}{6} \mid 6_z \right\} \quad 6_4 : \left\{ 00 \frac{4}{6} \mid 6_z \right\}$$

$$F(00l) \neq 0 \text{ si } l = 3n$$

$$4_1 : \left\{ 00 \frac{1}{4} \mid 4_z \right\} \quad 4_3 : \left\{ 00 \frac{3}{4} \mid 4_z \right\}$$

$$F(00l) \neq 0 \text{ si } l = 4n$$

$$6_1 : \left\{ 00 \frac{1}{6} \mid 6_z \right\} \quad 6_5 : \left\{ 00 \frac{5}{6} \mid 6_z \right\}$$

$$F(00l) \neq 0 \text{ si } l = 6n$$

Tableau 13.3 : Axes hélicoïdaux : conditions d'existence des réflexions

Références

- o 1 • International Tables for X Ray Crystallography, Volume I (1995).
- o 2 • Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale,
M. VAN MEERSSCHE - J. FENEAU-DUPONT, Université de Louvain,
Editions Peeters.

