Atelier 2

Facteur de structure, mode de réseau et extinctions

—

Exercice 1 : Loi de Friedel

Montrer que les figures de diffraction sont centrosymétriques. *Pour ce faire, on montrera que* $I_{hk\ell} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$.

Cette propriété (appelée loi de Friedel) est-elle toujours vérifiée ?

Exercice 2 : Facteur de structure et mode de réseau

1. Quelles sont les translations de réseau compatibles avec le réseau cristallin ? Donner les modes de réseau correspondants.
2. Etablir les conditions d'extinction dues au mode de réseau (*ou conditions d'existence des nœuds du réseau réciproque*) dans le cas d'un réseau I et d'un réseau F. *On pourra partir de l'expression du facteur de structure dans laquelle on tiendra compte des translations de réseau propres aux modes I et F.*

Exercice 3 : Le cas de InP et GaAs

Le phosphure d'indium (InP) et l'arséniure de gallium (GaAs) sont des composés isostructuraux. Pourtant leurs diagrammes de diffraction de poudres respectifs ne présentent pas la même succession de raies diffractées par les plans ($hk\ell$) :

InP	111	200	220	311	222	400
GaAs	111	220	311	400		

1. Quel est le mode de réseau de InP et GaAs ?
2. Expliquer pourquoi certaines raies qui existent pour InP ne sont pas visibles pour GaAs. *Pour ce faire, on calculera le facteur de structure.*

   On donne les coordonnées réduites des atomes dans la maille

In/Ga	0	0	0
P/As	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

   ainsi que les numéros atomiques des quatre éléments : $Z_{\mathrm{Ga}} = 31$, $Z_{\mathrm{As}} = 33$, $Z_{\mathrm{In}} = 49$ et $Z_{\mathrm{P}} = 15$.

Exercice 4 : Extinctions systématiques dues aux éléments de symétrie de position

La présence de miroirs avec glissement ou d'axes hélicoïdaux dans le groupe d'espace d'un cristal se traduit en diffraction des rayons X par l'extinction de certaines raies. Ces extinctions sont dites systématiques. Dans cet exercice, nous voulons établir les conditions sur les indices h, k et ℓ qui définissent les extinctions systématiques dues aux éléments de symétrie.

1. Déterminer les extinctions systématiques dans le cas d'un miroir de type c perpendiculaire à $\vec{a}$.
2. Déterminer les extinctions systématiques dans le cas d'un axe hélicoïdal de type 2_1 parallèle à $\vec{c}$.

Exercice 5 : Le cas du rutile (TiO_2)

Le rutile (TiO_2) est un minéral qui cristallise dans le système quadratique. Son groupe ponctuel est $\frac{4}{m}mm$. Les paramètres de maille sont $a = 4.594$ Å et $c = 2.958$ Å. Les positions des atomes dans la maille sont :

$$\mathsf{Ti} \quad 0,0,0 \quad \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}$$

$$\mathsf{O} \quad u,u,0 \quad u+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-u, \tfrac{1}{2} \quad \bar{u},\bar{u},0 \quad \tfrac{1}{2}-u, u+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}$$

1. Déterminer le mode de réseau du rutile.
2. Déterminer l'expression du facteur de structure.
3. En déduire les extinctions systématiques et les éléments de symétrie qui en sont responsables.

Atelier 2

Facteur de structure, mode de réseau et extinctions

—

Corrigé de l'exercice 1 : Loi de Friedel

L'intensité diffractée par une famille de plans $(hk\ell)$ est proportionnelle au module élevé au carré du facteur de structure $F_{hk\ell}$:

$$I_{hk\ell} \propto |F_{hk\ell}|^2 = F_{hk\ell}\ F^*_{hk\ell}, \tag{1}$$

avec

$$F_{hk\ell} = \sum_j f_j\ e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)}, \tag{2}$$

où la somme porte sur tous les atomes j de la maille, où f_j désigne le facteur de forme (ou facteur de diffusion atomique) de l'atome j et où (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées réduites de l'atome j dans la maille. D'après l'expression du facteur de structure (éq. 2), on voit que :

$$\begin{aligned} F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} &= F^*_{hk\ell}, \\ F_{hk\ell} &= F^*_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}. \end{aligned} \tag{3}$$

On notera que les relations précédentes (éqs. 3) ne sont vraies que si le facteur de forme (ou facteur de diffusion atomique) est réel.
Calculons maintenant $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$:

$$\begin{aligned} I_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} &= F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}\ F^*_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} \\ &= F^*_{hk\ell}\ F_{hk\ell} \\ I_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} &= I_{hk\ell} \end{aligned} \tag{4}$$

Par diffraction des rayons X, on ne peut donc pas préciser si une structure a un centre de symétrie ou non. Autrement dit, par diffraction des rayons X, seuls peuvent être observés les 11 groupes centrosymétriques (groupes ou classes de Laue). Il y a dégénérescence de la symétrie lors de la diffraction.

Si l'énergie du rayonnement est proche de l'énergie de liaison d'un électron de cœur– on dit qu'elle est proche d'un seuil d'absorption, le faisceau incident est partiellement absorbé. On ne peut alors plus considérer le facteur de forme comme réel. L'expression générale de f est :

$$f = f_0 + f' + if''. \tag{5}$$

La partie imaginaire du facteur de forme n'est plus négligeable. Ce phénomène est appelé diffusion anomale. La loi de Friedel n'est dans ce cas plus vérifiée.

Translations		Maille	Réseau	Multiplicité
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$		simple ou primitive	P	1
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$	$\frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}$	centrée sur face $(\vec{b},\vec{c})$	A	2
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$	centrée sur face $(\vec{a},\vec{c})$	B	2
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$	centrée sur face $(\vec{a},\vec{b})$	C	2
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}$	centrée	I	2
$\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$, $\frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}$, $\frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$	faces centrées	F	4

TABLE 1 – Translations de réseau et mode de réseau

Corrigé de l'exercice 2 : Facteur de structure et mode de réseau

1. Les translations de réseau compatibles avec le réseau cristallin sont résumées dans le tableau 1.
2. Réseau I : Pour chaque atome situé en position quelconque (x_j, y_j, z_j), il existe un atome de même type situé en $(x_j + \frac{1}{2}, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2})$. Ainsi le facteur de structure s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{hk\ell} &= \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} + \sum_j f_j \; e^{-2i\pi\left[h(x_j+\frac{1}{2})+k(y_j+\frac{1}{2})+\ell(z_j+\frac{1}{2})\right]} \\ &= \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} \left(1+e^{-2i\pi(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{\ell}{2})}\right) \\ &= \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} \left(1+e^{-i\pi(h+k+\ell)}\right) \end{aligned} \tag{6}$$

On voit que si $h+k+\ell$ est impair, l'exponentielle vaut -1 et le terme entre parenthèses est nul. Ainsi si $h+k+\ell$ est impair, le facteur de structure est nul. Cela signifie que le nœud $hk\ell$ correspondant n'existe pas dans le réseau réciproque.

Réseau F : Pour chaque atome situé en position quelconque (x_j, y_j, z_j), il existe trois autres atomes du même type situés en $(x_j + \frac{1}{2}, y_j + \frac{1}{2}, z_j)$, $(x_j + \frac{1}{2}, y_j, z_j + \frac{1}{2})$ et $(x_j, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2})$. Ainsi le facteur de structure s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{hk\ell} &= \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} + \sum_j f_j \; e^{-2i\pi\left[h(x_j+\frac{1}{2})+k(y_j+\frac{1}{2})+\ell z_j\right]} \\ &\quad + \sum_j f_j \; e^{-2i\pi\left[h(x_j+\frac{1}{2})+ky_j+\ell(z_j+\frac{1}{2})\right]} + \sum_j f_j \; e^{-2i\pi\left[hx_j+k(y_j+\frac{1}{2})+\ell(z_j+\frac{1}{2})\right]} \\ &= \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} \left(1+e^{-i\pi(h+k)}+e^{-i\pi(h+\ell)}+e^{-i\pi(k+\ell)}\right) \end{aligned} \tag{7}$$

On voit que si h, k et ℓ sont de parité différente, l'exponentielle vaut -1 et le terme entre parenthèses est nul. Il n'existe donc pas de nœud correspondant dans le réseau réciproque.

On voit dans ces deux exemples que le facteur de structure peut se mettre sous la forme d'un produit de deux termes :

$$F_{hk\ell} = F^{\mathrm{M}}_{hk\ell} \; F^{\mathrm{R}}_{hk\ell}, \tag{8}$$

où

$$F^{\mathrm{M}}_{hk\ell} = \sum_j f_j \; e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)}, \tag{9}$$

est le terme dit *de motif*, car il dépend des coordonnées et de la structure électronique de chaque atome j du motif,[1] et où $F^{\mathrm{R}}_{hk\ell}$ est le terme dit *de réseau*, qui peut s'annuler pour certaines valeurs des indices h, k et ℓ mettant ainsi en évidence les noeuds qui n'existent pas dans le réseau réciproque. Le tableau suivant (tab. 2) résume les conditions d'existence des nœuds du réseau réciproque pour les différents modes de réseau.

Mode de réseau	Conditions sur h, k et ℓ
P	pas de condition (pas d'*extinction*)
A	$hk\ell$ existent pour $k+\ell=2n$
B	$hk\ell$ existent pour $h+\ell=2n$
C	$hk\ell$ existent pour $h+k=2n$
I	$hk\ell$ existent pour $h+k+\ell=2n$
F	$hk\ell$ existent pour h, k et ℓ de même parité

TABLE 2 – Conditions d'existence des nœuds du réseau réciproque propres à chaque mode de réseau.

Corrigé de l'exercice 3 : Le cas de InP et GaAs

1. On voit que les indices sont tous de même parité. Le mode de réseau est donc F.
2. Prenons le cas de la réflexion 200 qui n'est pas visible sur le cliché de GaAs. On a :

$$\begin{aligned} F^{\mathrm{GaAs}}_{200} &= 4\ \left(f_{\mathrm{Ga}} + f_{\mathrm{As}} e^{2i\pi(2\times\frac{1}{4})}\right) \\ &= 4\ \left(f_{\mathrm{Ga}} - f_{\mathrm{As}}\right). \end{aligned} \tag{10}$$

   De même,

$$F^{\mathrm{InP}}_{200} = 4\ \left(f_{\mathrm{In}} - f_{\mathrm{P}}\right).$$

   On ne voit pas la raie 200 dans le cas de GaAs car la différence $|f_{\mathrm{Ga}} - f_{\mathrm{As}}|$ est trop faible pour donner lieu à une intensité visible, ce qui n'est pas le cas dans InP où la différence $|f_{\mathrm{In}} - f_{\mathrm{P}}|$ est plus grande. En effet, les numéros atomiques de Ga et As sont très proches (resp. 31 et 33), donc les facteurs de forme ont des valeurs très similaires. On parle alors de pseudo-extinction, car il y a diffraction dans la direction correspondante mais elle n'est pas suffisamment intense pour être détectée. Pour InP, les deux éléments In et P sont beaucoup plus éloignés dans le tableau périodique, si bien que le phénomène de pseudo-extinction n'est pas observé.

Corrigé de l'exercice 4 : Extinctions systématiques dues aux éléments de symétrie de position

1. Miroir de type c :
   Un miroir de type c correspond à une opération miroir suivie d'une translation de $\frac{\vec{c}}{2}$ (parallèle au plan miroir). Le miroir translatoire peut être parallèle à (100), (010), (110)

1. Le motif est par définition le contenu de la maille primitive d'un cristal.

ou $(\bar{1}10)$, par exemple.
Considérons un miroir translatoire c perpendiculaire à $\vec{a}$ (cela veut dire que $\vec{a}$ et $\vec{c}$ sont perpendiculaires). Par cette opération miroir, l'image d'un atome en position quelconque (x_j, y_j, z_j) est située en $(-x_j, y_j, z_j + \frac{1}{2})$. Dans le facteur de structure, cela donne :

$$F_{hk\ell} = \sum_j f_j \ e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} + \sum_j f_j \ e^{-2i\pi\left[-hx_j+ky_j+\ell(z_j+\frac{1}{2})\right]} \tag{11}$$

Pour mettre en évidence des extinctions, il faut pouvoir factoriser cette expression. Cela n'est possible que si $h = 0$:

$$\begin{aligned} F_{0k\ell} &= \sum_j f_j \ e^{-2i\pi(ky_j+\ell z_j)} \left(1 + e^{-2i\pi\ell\frac{1}{2}}\right) \\ &= \sum_j f_j \ e^{-2i\pi(ky_j+\ell z_j)} \left(1 + e^{-i\pi\ell}\right) \end{aligned} \tag{12}$$

On voit que le facteur $(1 + e^{-i\pi\ell})$ s'annule pour $\ell = 2n + 1$. Ainsi un miroir de type c conduit à des extinctions systématiques des raies $0k\ell$ avec ℓ impair (resp. $h0\ell$ avec h impair) si le miroir est perpendiculaire à $\vec{a}$ (resp. perpendiculaire à $\vec{b}$). Le tableau suivant (tab. 3) résume les conditions de réflexion dues aux miroirs translatoires perpendiculaires à $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$. Les miroirs translatoires parallèles à (110) engendre des extinctions des raies $hh\ell$.

- Miroirs translatoires $\perp \vec{a} \longrightarrow$ extinctions sur $0k\ell$					
b	$\longrightarrow$	$0k\ell$	existent	pour	$k = 2n$
c	$\longrightarrow$	$0k\ell$	existent	pour	$\ell = 2n$
n	$\longrightarrow$	$0k\ell$	existent	pour	$k + \ell = 2n$

- Miroirs translatoires $\perp \vec{b} \longrightarrow$ extinctions sur $h0\ell$					
a	$\longrightarrow$	$h0\ell$	existent	pour	$h = 2n$
c	$\longrightarrow$	$h0\ell$	existent	pour	$\ell = 2n$
n	$\longrightarrow$	$h0\ell$	existent	pour	$h + \ell = 2n$

- Miroirs translatoires $\perp \vec{c} \longrightarrow$ extinctions sur $hk0$					
a	$\longrightarrow$	$hk0$	existent	pour	$h = 2n$
b	$\longrightarrow$	$hk0$	existent	pour	$k = 2n$
n	$\longrightarrow$	$hk0$	existent	pour	$h + k = 2n$

TABLE 3 – Conditions de réflexion dues aux miroirs translatoires perpendiculaires à $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$

2. Axe hélicoïdal de type 2_1 :
   Par cette opération de symétrie, l'image d'un atome en position quelconque (x_j, y_j, z_j) est située en $(-x_j, -y_j, z_j + \frac{1}{2})$. Dans le facteur de structure, cela donne :

$$F_{hk\ell} = \sum_j f_j \ e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)} + \sum_j f_j \ e^{-2i\pi\left[-hx_j-ky_j+\ell(z_j+\frac{1}{2})\right]} \tag{13}$$

dans le cas général, sauf hasard, $F_{hk\ell} \neq 0$. En revanche, on peut mettre en évidence des extinctions systématiques sur des réflexions telles que $h = k = 0$, i.e., des réflexions 00ℓ :

$$F_{00\ell} \;=\; \sum_j f_j \; e^{-2i\pi\ell z_j} \left(1 + e^{-i\pi\ell}\right).$$

On voit immédiatement que $F_{00\ell} = 0$ pour $\ell = 2n + 1$.
Les axes hélicoïdaux entraînent des extinctions sur les réflexions du type $h00$, $0k0$ et 00ℓ, comme le résume le tableau 4.

- Axe hélicoïdal $\parallel \vec{a} \longrightarrow$ extinctions sur $h00$					
2_1	$\longrightarrow$	$h00$	existent	pour	$h = 2n$
4_1	$\longrightarrow$	$h00$	existent	pour	$h = 4n$
4_2	$\longrightarrow$	$h00$	existent	pour	$h = 2n$
4_3	$\longrightarrow$	$h00$	existent	pour	$h = 4n$

- Axe hélicoïdal $\parallel \vec{b} \longrightarrow$ extinctions sur $0k0$					
2_1	$\longrightarrow$	$0k0$	existent	pour	$k = 2n$
4_1	$\longrightarrow$	$0k0$	existent	pour	$k = 4n$
4_2	$\longrightarrow$	$0k0$	existent	pour	$k = 2n$
4_3	$\longrightarrow$	$0k0$	existent	pour	$k = 4n$

- Axe hélicoïdal $\parallel \vec{c} \longrightarrow$ extinctions sur 00ℓ					
2_1	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 2n$
3_1	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 3n$
3_2	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 3n$
4_1	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 4n$
4_2	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 2n$
4_3	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 4n$
6_1	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 6n$
6_2	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 3n$
6_3	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 2n$
6_4	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 3n$
6_5	$\longrightarrow$	00ℓ	existent	pour	$\ell = 6n$

Table 4 – Conditions de réflexion dues aux axes hélicoïdaux parallèles à $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$

Les axes hélicoïdaux présentés dans le tableau 4 sont soit parallèle à la direction [100], [010] ou [001]. Un axe hélicoïdal parallèle à [110] donne des extinctions des raies $hh0$ pour $h = 2n$.

Corrigé de l'exercice 5 : Le cas du rutile TiO_2

1. On observe une translation de $\frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}$ pour les atomes de titane, mais pas pour les atomes d'oxygène. Donc le mode de réseau est P.
2. Expression du facteur de structure :

$$\begin{aligned} F_{hk\ell} &= f_{\mathrm{Ti}}\left(1+e^{-i\pi(h+k+\ell)}\right) \\ &\quad +f_{\mathrm{O}}\left[e^{-2i\pi(h+k)u}+e^{2i\pi(h+k)u}+e^{-i\pi(h+k+l)}\left(e^{-2i\pi(h-k)u}+e^{2i\pi(h-k)u}\right)\right] \\ &= f_{\mathrm{Ti}}\left(1+e^{-i\pi(h+k+\ell)}\right)+2f_{\mathrm{O}}\left[\cos\left(2\pi(h+k)u\right)+e^{-i\pi(h+k+l)}\cos\left(2\pi(h-k)u\right)\right] \end{aligned} \tag{14}$$

3. Extinctions systématiques :
   Le premier terme de $F_{hk\ell}$ s'annule pour $h+k+l=2n+1$. Le second terme peut s'annuler si le terme en *cosinus* peut se mettre en facteur. Ceci est possible pour :
   - $k=0$, h et ℓ quelconques,
   - $h=0$, k et ℓ quelconques,
   - $h=k=0$ et ℓ quelconque,
   - $h=\ell=0$ et k quelconque,
   - $k=\ell=0$ et h quelconque.

   Dans les cas pré-cités, le facteur de structure est alors complètement factorisable et on obtient les conditions d'extinction résumées dans le tableau 5. On notera que les deux premiers cas sont équivalents puisque le système cristallin est quadratique, et qu'il en va de même pour les deux derniers cas.

Réflexion	Condition d'extinction	Elément de symétrie	Facteur de structure
$h0\ell$	$h+\ell=2n+1$	miroir $n\perp\vec{b}$	$F_{h0\ell}=\left(1+e^{-i\pi(h+\ell)}\right)\left(f_{\mathrm{Ti}}+2f_{\mathrm{O}}\cos\left(2\pi hu\right)\right)$
$0k\ell$	$k+\ell=2n+1$	miroir $n\perp\vec{a}$	$F_{0k\ell}=\left(1+e^{-i\pi(k+\ell)}\right)\left(f_{\mathrm{Ti}}+2f_{\mathrm{O}}\cos\left(2\pi ku\right)\right)$
00ℓ	$\ell=2n+1$	axe $4_2 \parallel \vec{c}$	$F_{00\ell}=\left(1+e^{-i\pi\ell}\right)\left(f_{\mathrm{Ti}}+2f_{\mathrm{O}}\right)$
$0k0$	$k=2n+1$	axe $2_1 \parallel \vec{b}$	$F_{0k0}=\left(1+e^{-i\pi k}\right)\left(f_{\mathrm{Ti}}+2f_{\mathrm{O}}\cos\left(2\pi ku\right)\right)$
$h00$	$h=2n+1$	axe $2_1 \parallel \vec{a}$	$F_{h00}=\left(1+e^{-i\pi h}\right)\left(f_{\mathrm{Ti}}+2f_{\mathrm{O}}\cos\left(2\pi hu\right)\right)$

Table 5 – Extinctions systématiques dans la structure rutile.

On peut alors en déduire le groupe d'espace : $P\frac{4_2}{m}nm$ (n°136).

Document réalisé par Delphine Cabaret
Professeur à Sorbonne Université
Campus Pierre et Marie Curie
IMPMC, UMR CNRS 7590
Case Courrier 115, 4 place Jussieu
75252 PARIS cedex 05
tel : 01 44 27 74 52
e-mail : delphine.cabaret@sorbonne-universite.fr