I. DECOUVERTE DES RAYONS X

http://www.medarus.org/Medecins/MedecinsTextes/rontgen.htm



Les rayons X ont été découverts en 1895 par Röntgen. Il travaillait alors sur la fluorescence provoquée par un faisceau d'électrons dans un tube en verre (appelé Tube de Crooke) contenant une atmosphère résiduelle d'air. Ayant placé une fine feuille d'aluminium à la sortie du tube cathodique, il s'aperçut par hasard qu'un écran placé dans la pièce, habituellement utilisé pour fluorescer sous l'effet des électrons, fluorescait alors qu'il n'était pas du tout sur le chemin du faisceau d'électrons du tube. Intrigué, il réalisa une série d'expériences complémentaires qui lui permirent d'établir l'existence d'un nouveau rayonnement, qu'il baptisa 'rayonnement X'. Parmi les propriétés qu'il identifia avant de publier ses résultats, les plus notables sont :

- les rayons X impressionnent les plaques photographiques.
- les rayons X sont absorbés par la matière (il nota que l'absorption dépend du poids atomique de l'élément traversé).

La photo suivante montre l'une des expériences qu'il fit pour démontrer les propriétés d'absorption des rayons X par la matière :



D'autre part :

- les rayons X ne sont pas réfléchis sur un miroir.
- les rayons X ne sont pas réfractés par un prisme.
- la diffraction des rayons X n'est pas détectée par l'utilisation de réseaux optiques.

Après quelques mois, la découverte se répandit comme une traînée de poudre dans la communauté scientifique européenne de l'époque, qui réalisa immédiatement les implications de cette découverte dans le domaine de la médecine. Choisissant délibérément de ne pas poser de brevet sur cette invention, la technique de la radiologie se généralisa partout en Europe. Lors de la première Guerre Mondiale, sous l'impulsion de Marie Curie, on mit en place plus d'une centaine d'unité mobiles de radiologie dans des ambulances, qui réalisèrent des milliers de clichés et sauvèrent ainsi un grand nombre de vies. Seul bémol : les doses appliquées étaient beaucoup trop fortes et les appareils n'étaient pas blindés...

II. DIFFRACTION DES RAYONS X

II.1. HISTORIQUE

Les rayons X étaient découverts, mais utilisés uniquement pour leurs propriétés d'absorption dépendantes du numéro atomique Z du matériau absorbant. On était encore loin de la diffraction.

Or, Von Laüe, un physicien allemand, avait l'intuition que les rayons X étaient des ondes, tout comme la lumière, mais simplement avec une longueur d'onde beaucoup plus petite. D'autre part, l'idée était déjà affirmée que les minéraux étaient des cristaux composés d'unités trop petites pour faire diffracter la lumière. L'expérience de diffraction des rayons X par un cristal de sulfate de zinc fut réalisée en 1912 dans le laboratoire de Von Laüe. Bragg formalisa le processus de diffraction par les cristaux en 1915.

Pour fixer les idées :

Expérience des fentes d'Young (1807) mettant en évidence l'aspect ondulatoire de la lumière :

- longueur d'onde du rayonnement : lumière blanche (400 800 nm)
- distance entre les fentes : 1 mm

Expérience de diffraction des rayons X :

- longueur d'onde du rayonnement : pour une anticathode de Molybdène : 0,071 nm
- paramètre de maille de la structure Blende du ZnS : 0,541 nm

La longueur d'onde les rayons X est inférieure au paramètre de maille du cristal, donc on devrait bien observer des phénomènes de même nature que la diffraction par les fentes d'Young.

II.2. DEUX GRANDES ETAPES

Très schématiquement, on peut distinguer deux grandes parties de physique dans l'étude de la diffraction des rayons X par les cristaux :

- la diffusion des rayons X par un atome
- les interférences entre toutes les ondes diffusées par les atomes du matériau qu'on observe.

La compréhension ultime de la diffusion des rayons X par un atome (noyau + électrons) requiert la mécanique quantique pour élucider tous les phénomènes de diffusion observés. On va simplifier la démarche en ne considérant que la diffusion vue sous l'aspect classique, qui n'explique pas par exemple la diffusion inélastique (ni d'autres effets d'ailleurs, comme la fluorescence).

III. DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN ATOME

III.1. DIFFUSION PAR UN ELECTRON ISOLE

Le processus d'interaction entre le photon X et l'électron se décrit classiquement de la manière suivante :

- l'onde incidente est une onde électromagnétique composée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B (perpendiculaire à E), les deux variant de manière sinusoïdale dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation.
- l'électron, sous l'effet du champ électrique, va subir une accélération, et d'après les lois de l'électromagnétisme (Maxwell), une charge soumise à une accélération émet une onde.
- le résultat des deux points précédents est que l'électron oscille autour de sa position et émet donc un rayonnement de même longueur d'onde que l'onde électromagnétique qui le met en mouvement. On dit que l'électron diffuse une onde.



Les caractéristiques de l'onde diffusée à un point P (situé à une distance D de l'électron dans une direction de vecteur directeur \vec{s} faisant l'angle 2θ avec l'onde incidente) sont :

- même longueur d'onde que l'onde incidente
- opposition de phase entre l'onde incidente et l'onde diffusée (analogie avec la vitesse et la position d'une masse au bout d'un ressort) d'où le signe «-» dans l'expression ci-dessous.
- amplitude de l'onde diffusée au point P :

$$E_{\ell l} = -E_0 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \frac{1}{D} e^{i(\omega t - 2\pi D/\lambda)}$$

Le terme dans l'exponentielle est le **terme de phase** de l'onde diffusée, il dépend de la distance entre le point d'où part l'onde diffusée, et le point P d'observation. Pour être rigoureux, on devrait ne considérer que la partie réelle du terme de gauche, la notation exponentielle n'étant qu'une astuce car les exponentielles sont plus faciles à manipuler que les cosinus (voir Feyman, vol. Mécanique 1, p. 301 de l'édition Dunod). <u>Note</u> : les noyaux des atomes sont trop lourds pour être accélérés de façon significative par le champ électrique de l'onde incidente. Ils ne diffusent donc pas de manière significative, et ce sont seulement les électrons qui participent à la diffraction. Par contre, lorsque l'on s'intéresse à la diffraction électronique, les électrons incidents interagissent fortement avec le noyau car ce sont des particules chargées. Les noyaux participent donc de manière importante au phénomène de diffraction.

III.2. DIFFUSION PAR DEUX ELECTRONS – DEPHASAGE

On s'intéresse à l'onde totale diffusée dans une direction \vec{s} par la diffusion d'un rayonnement incident sur deux électrons séparés d'une distance r :



Tout comme dans l'expérience des fentes d'Young, il y aura interférences à l'infini entre les deux ondes. Ces interférences seront constructives ou destructives en fonction de leur déphasage respectif, qui dépend lui-même de la différence de marche entre les deux ondes diffusées. Déterminons ce déphasage.

Note : le vecteur \vec{s}_0 est le vecteur directeur de l'onde incidente, et \vec{s} le vecteur directeur de la direction d'observation (vers le détecteur à l'infini). Ces deux vecteurs sont des vecteurs unitaires de norme 1, et leur unité est le mètre.

Admettons que la référence des phases soit sur l'électron A, l'onde diffusée par l'électron B est donc en avance sur celle diffusée par l'électron A d'une longueur $a = \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{\|\vec{s}\|}$, et en retard de la longueur

$$b = \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}_0}{\left\| \vec{s}_0 \right\|} \,.$$

Comme les deux vecteurs directeurs sont de norme 1, la différence de marche s'écrit donc $\delta = a - b = \frac{\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\|\vec{s}_0\|}$, que l'on simplifie en notant $\delta = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$ (la division par la norme de s₀ est sous-

entendue car elle ne joue que dans l'homogénéité de la formule) et donc le déphasage entre les deux ondes s'écrit $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0).$

On introduit alors le vecteur $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ et de là découle l'expression du déphasage :

$$\varphi = 2\pi \, \vec{r} \cdot \vec{q}$$

On peut noter au passage que la norme de \vec{q} s'écrit très simplement $\|\vec{q}\| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ (voir le calcul

dans le triangle isocèle défini par les deux vecteurs unitaire \vec{s} et \vec{s}_0 faisant un angle 2θ entre eux).

Schéma explicatif :



III.3. DIFFUSION PAR UNE DENSITE ELECTRONIQUE AUTOUR D'UN ATOME

L'onde totale diffusée par un atome constitué d'un noyau et de son cortège électronique va être la somme des ondes diffusées par chaque électron. Pour représenter les électrons, on va utiliser une densité électronique $\rho(r)$ répartie dans un volume V autour de l'atome, avec pour simplifier une symétrie sphérique, ce qui fait que ρ ne dépend que de r la distance radiale par rapport au centre de l'atome. On peut d'ors et déjà écrire que :

$$\int_{V} \rho(r) d^{3}r = Z$$

avec Z le numéro atomique de l'atome, correspondant au nombre de charges négatives portées par l'atome.

Considérons maintenant un petit volume à l'intérieur de V, repéré par la distance radiale \vec{r} . Ce petit volume contient la charge $\rho(\vec{r})d^3r$ et va donc diffuser une onde sphérique d'amplitude :

$$E_{dV} = E_{\acute{e}l} \cdot \rho(r) d^3 r$$

On regarde maintenant l'amplitude de l'onde diffusée par le petit volume dV dans une direction caractérisée par le vecteur $\vec{q} = 2\pi (\vec{s} - \vec{s}_0)$. Comme on prend l'origine des phases au centre du noyau atomique, on rajoute le terme de déphasage correspondant à la position \vec{r} du petit volume diffusant par rapport à cette origine, et par rapport à la direction de diffusion \vec{s} :

$$E_{\vec{q},dV} = E_{\acute{e}l} \cdot \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \cdot e^{2i\pi \vec{r} \cdot \vec{q}}$$



Toujours en regardant dans la direction caractérisée par \vec{q} , on va maintenant faire la somme de toutes les ondes diffusées par la densité électronique existant autour de l'atome :

$$E_{\vec{q},at} = \int_{V} E_{dV}$$

= $\int_{V} E_{\acute{e}l} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi\vec{r}\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}$
= $E_{\acute{e}l} \cdot \int_{V} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi\vec{r}\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}$

III.4. FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE

On introduit alors le facteur de diffusion atomique sous la forme :

$$f\left(\vec{q}\right) = \int_{V} \rho\left(\vec{r}\right) \cdot e^{2i\pi\vec{r}\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}$$

... qui est en fait la transformée de Fourier de la densité électronique.

Comme la densité électronique est à symétrie sphérique (approximation), on peut passer d'une dépendance en \vec{q} à seulement une dépendance en $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, ce qui nous permet d'écrire $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ ou encore $f(\theta)$ (notation la plus répandue).

Définition : le facteur de diffusion atomique $f(\theta)$ est l'amplitude diffusée dans la direction 2 ϑ par l'ensemble des électrons autour d'un atome donné.

<u>Remarque</u> : lorsque l'on regarde l'amplitude de l'onde diffusée par l'atome dans la même direction que l'onde incidente, on trouve $f(\theta = 0) = f(\vec{q} = \vec{0}) = \int_{V} \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = Z$. On peut comprendre ça avec les

mains : si on revient au cas à deux électrons diffusant dans la même direction que l'onde incidente, le déphasage entre les deux ondes est nul, et il en sera de même entre toutes les ondes diffusées par les petits volumes dV. On somme donc Z ondes provenant de Z électrons qui s'ajoutent de manière constructive puisque le déphasage est nul. On trouve donc bien Z fois l'onde diffusée par un seul électron.

<u>Allure de la courbe</u> $f(\theta)$

Comme on l'a vu, le facteur de diffusion atomique vaut Z pour $\theta = 0$ mais décroît ensuite :



<u>Remarque sur les courbes précédentes</u> : on retrouve bien Z à l'origine, et d'autre part, on note que plus le numéro atomique est grand, plus la décroissance est rapide, ce qui est dû à l'expansion du nuage électronique. On peut comprendre ça de la manière suivante : comme le nuage électronique est plus étendu, on perd plus rapidement la phase de l'onde diffusée lorsque l'on s'éloigne de la direction incidente.

<u>Autre remarque</u> : le raisonnement précédent est correct si l'onde incidente a une fréquence assez éloignée des fréquences de résonance de l'atome (transitions électroniques). Si c'est le cas, on est obligé de considérer d'autres termes dans le mouvement de l'électron qui oscille sous l'effet du champ électromagnétique du faisceau incident. Ceci modifie le facteur de diffusion atomique.

IV. DIFFRACTION PAR UN CRISTAL

IV.1. FACTEUR DE STRUCTURE

Pour un cristal, l'amplitude diffusée dans une direction caractérisée par le vecteur $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ est la transformée de Fourier de la densité électronique sur l'ensemble du cristal. C'est le même raisonnement que lorsque l'on est passé de la diffusion par un électron à la diffusion par un atome. Ceci donne :

$$E_{\vec{q},cristal} = E_{\acute{e}l} \cdot \int_{cristal} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi \vec{r} \cdot \vec{q}} d^3 \vec{r}$$

avec cette fois-ci $\rho(\vec{r})$ qui représente la densité électronique sur l'ensemble du cristal.

On peut décrire aussi le cristal comme une juxtaposition de N mailles cristallines, ce qui donne la réécriture suivante, en prenant l'origine des positions \vec{r} en O, origine du réseau du cristal :

- maille 1 : $E_{\vec{q}, maille1} = E_{\acute{el}} \cdot \int_{maille1} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi \vec{r} \cdot \vec{q}} d^3 \vec{r}$ avec les vecteur \vec{r} explorant la maille 1.
- maille n : $E_{\vec{q}, maille n} = E_{\acute{el}} \cdot \int_{maille n} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi \vec{r} \cdot \vec{q}} d^3 \vec{r}$ avec les vecteur \vec{r} explorant la maille n.

Comme le cristal est un milieu périodique, les translations de réseau sont des éléments de symétrie du groupe d'espace, donc on peut écrire que $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{t}_n)$. En particulier, pour chaque point du cristal repéré par un vecteur \vec{r} , on a un point équivalent dans la maille 1 repéré par le vecteur $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{t}_n$, avec \vec{t}_n le vecteur de réseau permettant de translater de la maille 1 à la maille n, pour lequel la densité électronique est la même, et où l'environnement est le même :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} - \vec{t}_n) = \rho(\vec{r}').$$

On réécrit alors le terme de diffusion de la maille n en utilisant la relation $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{t}_n$ et $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} - \vec{t}_n) = \rho(\vec{r}')$. Dès lors que l'on passe en \vec{r}' , on intègre sur la première maille :

$$E_{\vec{q},maille\,n} = E_{\acute{e}l} \cdot \int_{maille\,n} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\pi\vec{r}\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}$$

$$= E_{\acute{e}l} \cdot \int_{maille\,1} \rho(\vec{r}' + \vec{t}_{n}) \cdot e^{2i\pi(\vec{r}' + \vec{t}_{n})\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}$$

$$= E_{\acute{e}l} \cdot \int_{maille\,1} \rho(\vec{r}') \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} e^{2i\pi\vec{t}_{n}\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}'$$

$$= E_{\acute{e}l} \cdot \int_{maille\,1} \rho(\vec{r}') \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} d^{3}\vec{r}' \cdot e^{2i\pi\vec{t}_{n}\cdot\vec{q}}$$

On voit donc que le terme de diffusion dû à la maille n s'exprime en fonction du terme de diffusion de la maille 1 avec un terme de déphasage en plus, compris dans l'exponentielle.

Maintenant, on considère que l'onde diffusée par le cristal va être construite à partir des contributions dues à chaque maille, d'où :

$$E_{\vec{q},cristal} = E_{\acute{e}l} \cdot \sum_{n=1}^{N} \left[\int_{maille_1} \rho(\vec{r}') \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} d^3\vec{r}' \cdot e^{2i\pi\vec{l}_n\cdot\vec{q}} \right]$$
$$= E_{\acute{e}l} \cdot \int_{maille_1} \rho(\vec{r}') \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} d^3\vec{r}' \cdot \sum_{n=1}^{N} e^{2i\pi\vec{l}_n\cdot\vec{q}}$$

Dans ce produit de trois termes, le premier terme représente toujours l'amplitude diffusée par un seul électron, le second représente l'amplitude diffusée par une seule maille cristalline et on l'appelle *facteur de structure (noté avec un F majuscule)*, et le dernier s'appelle le *facteur de forme*.

D'où :

$$E_{\vec{q},cristal} = E_{\acute{e}l} \cdot \text{facteur de structure} \cdot \text{facteur de forme}$$

IV.2. DISCRETISATION DU FACTEUR DE STRUCTURE

Isolons le facteur de structure tel que défini à l'instant :

$$F(\vec{q}) = \int_{\text{maille 1}} \rho(\vec{r}') \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} d^3\vec{r}'$$

La maille est composée d'une somme discrète d'atomes de facteurs de diffusion différents. On peut donc discrétiser le facteur de structure :

$$F\left(\vec{q}\right) = \int_{maille\,1} \rho\left(\vec{r}'\right) \cdot e^{2i\pi\vec{r}'\cdot\vec{q}} d^3\vec{r}' = \sum_n f_n e^{2i\pi\vec{r}_n'\cdot\vec{q}}$$

La somme porte sur tous les atomes présents dans la maille, et pour chacun d'eux on considère leur facteur de diffusion atomique multiplié par le terme de déphasage correspondant à leur position par rapport à l'origine de la maille.

IV.3. INTRODUCTION DU RESEAU RECIPROQUE

Reprenons l'expression de l'amplitude diffusée par le cristal et décomposons le dernier terme en trois sommes, en utilisant les vecteurs de base du réseau $(\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c})$:

$$E_{\vec{q},cristal} = E_{\acute{e}l} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n=1}^{N} e^{2i\pi \vec{t}_n \cdot \vec{q}}$$

= $E_{\acute{e}l} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{u=0}^{m_1-1} e^{2i\pi u \vec{a} \cdot \vec{q}} \cdot \sum_{v=0}^{m_2-1} e^{2i\pi v \vec{b} \cdot \vec{q}} \cdot \sum_{w=0}^{m_3-1} e^{2i\pi w \vec{c} \cdot \vec{q}}$

Chaque somme est en fait une suite géométrique qui est égale à :

$$1 + r + r^{2} + r^{3} + \dots + r^{n-1} = \frac{r^{n} - 1}{r - 1}$$

avec dans notre cas, $r = e^{2i\pi \vec{a}\cdot \vec{q}}$.

Ceci donne, pour la première somme selon \vec{a} :

$$\sum_{u=0}^{m_{1}-1} e^{2i\pi u \vec{c} \cdot \vec{q}} = \frac{e^{2i\pi m_{1} \vec{a} \cdot \vec{q}} - 1}{e^{2i\pi \vec{a} \cdot \vec{q}} - 1} = \frac{\sin(m_{1}\pi \vec{a} \cdot \vec{q})}{\sin(\pi \vec{a} \cdot \vec{q})}$$

Pour m₁=60, on obtient le graphe suivant :



... qui ne prend des valeurs significatives que pour $\vec{a} \cdot \vec{q}$ entier. L'amplitude diffractée par le cristal ne sera donc non nulle que lorsque les trois sommes sont simultanément différentes de 0, donc pour trois conditions simultanément réunies que l'on appelle les conditions de Laue :

$$- \vec{a} \cdot \vec{q} = h \text{ entier}$$
$$- \vec{b} \cdot \vec{q} = k \text{ entier}$$
$$- \vec{c} \cdot \vec{q} = l \text{ entier}$$

... et là, le Graal apparaît sous nos yeux ébahis : il n'y a diffraction constructive que si le vecteur de diffusion $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal ! Sa norme et sa direction

correspondent donc à un vecteur du réseau réciproque du cristal.

Note sur l'unité de $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$: Si on le laisse écrit comme ça, on a l'impression que la norme de ce vecteur est sans unité. Or, au début, on a simplifié les expressions par une division par la norme de \vec{s} , ce qui nous a permis d'écrire au final que le déphasage s'exprime comme : $\varphi = 2\pi \vec{r} \cdot \vec{q}$. Au final, on a bien une unité pour \vec{q} en mètre⁻¹, ce qui est bien cohérent avec les unités du réseau réciproque du cristal ! Ce qu'il faut retenir, c'est que la norme de \vec{q} , c'est $\|\vec{s} - \vec{s}_0\|/\lambda$.

IV.4. SPHERE D'EWALD

<u>Première chose à retenir</u> : la sphère d'Ewald ne fait que traduire de façon visuelle la condition trouvée au chapitre précédent, à savoir que le vecteur de diffusion doit être un vecteur du réseau réciproque.

<u>Deuxième chose</u> : cette représentation est très utile pour comprendre comment beaucoup de dispositifs expérimentaux fonctionnent.

<u>Troisième chose</u> : la sphère d'Ewald n'a pas de réalité physique, c'est une construction géométrique pratique, pas plus.

Représentation :

Reprenons les choses dans l'ordre : le cristal diffuse une onde dans toutes les directions. On sait qu'il y aura interférences constructives et donc de l'intensité dans les direction où $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ appartient au réseau réciproque. Essayons de donner une représentation graphique à tout ça :



Sont représentés sur cette figure : le vecteur décrivant l'onde incidente \vec{s}_0/λ , le vecteur décrivant l'onde diffusée \vec{s}/λ et enfin le vecteur de diffusion $\vec{q} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ que l'on a représenté graphiquement. Comme a priori l'onde diffusée se propage dans toutes les directions, le vecteur \vec{s}/λ partant de l'origine O a son extrémité qui peut être en n'importe quel point d'une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée en O. On appelle cette sphère la sphère d'Ewald.

<u>Note</u> I : si on fait partir \vec{q} du point O, il pointe quelque part dans ou en dehors de la sphère d'Ewald. Or, si on le fait partir du point I, intersection de la direction incidente et de la sphère d'Ewald, alors le vecteur \vec{q} a son extrémité au même point que \vec{s}/λ . Donc, comme c'est plus pratique, on prend le point I comme origine des vecteurs de diffusion. Comme on cherche à vérifier que les vecteurs de diffusion appartiennent ou non au réseau réciproque, on fixera également en l l'origine du réseau réciproque.

<u>Note</u> II : même si l'origine du réseau réciproque est prise en I, ça ne l'empêche pas de continuer à être lié au réseau direct du cristal ! Donc, si on fait tourner le cristal autour de son origine O, alors le réseau réciproque tournera de la même manière autour de son origine I.

<u>Conclusion</u> : avec les conventions précédentes de notation des origines, le critère pour que l'on ait diffraction (\vec{q} appartient au réseau réciproque), c'est que la sphère d'Ewald coupe un nœud du réseau réciproque.

Intérêt : cette représentation permet de traduire graphiquement la condition de diffraction, elle est totalement équivalente à la condition sur \vec{q} .

Si on place l'échantillon au hasard, il y a peu de chance que la sphère d'Ewald coupe un nœud. Il faut alors tourner le cristal autour de O, de manière à ce que le réseau réciproque tourne autour de I, de manière à ce que la sphère d'Ewald intercepte un nœud.



IV.5. LOI DE BRAGG

<u>Question</u> : quand on a diffraction dans une direction donnée, comment sont arrangés les plans du cristal ? Pourquoi emploie-t-on la terminologie « Ce sont les plans (111) qui diffractent » ?

Si on reprend les conditions de Laue, on a :

$$- \vec{a} \cdot \vec{q} = h \text{ entier}$$
$$- \vec{b} \cdot \vec{q} = k \text{ entier}$$
$$- \vec{c} \cdot \vec{q} = l \text{ entier}$$

... ce qui permet d'écrire $\vec{q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$.

Intéressons nous à la norme de \vec{q} . On a d'une part $\|\vec{q}\| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$, et d'autre part $\|\vec{q}\| = \|h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*\| = 1/d_{hkl}$. On peut alors écrire :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = 2\frac{\sin\theta}{\lambda}$$
$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Cette relation, appelée loi de Bragg, est une traduction des conditions de Laue, tout comme la sphère d'Ewald.

<u>Note</u> : Soit la famille de plans (HKL) avec H, K et L premiers entre eux, et la famille (hkl) = (nH nK nL) avec n entier. On a donc $d_{hkl} = d_{HKL}/n$.

La loi de Bragg peut donc aussi s'écrire :

$$2d_{HKL}\sin\theta = n\lambda$$

La réflexion du n^e ordre (dont la différence de marche entre deux rayons consécutifs est $n\lambda$) sur les plans (HKL) peut s'interpréter comme la réflexion du premier ordre ($\delta = \lambda$) sur des plans réticulaires fictifs (nH nK nL) distants de d_{HKL}/n . Dans une famille (nH nK nL), seul un plan sur n contient des nœuds.

IV.6. LIENS AVEC LES PLANS CRISTALLINS

Les entiers hkl utilisés ici, issus des entiers définis dans les conditions de Laue, peuvent être vus comme les indices d'une famille de plans (hkl) du réseau direct. Comme on sait que le vecteur $\vec{q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ est perpendiculaire à la famille de plans (hkl) du réseau direct, les plans que l'on cherche sont ceux perpendiculaires à \vec{q} et passant par l'atome diffractant représenté sur la figure du paragraphe I.2.3.1. On la reproduit ici pour bien comprendre :



Comme ce schéma est très proche de la réflexion lumineuse sur un miroir, on parle souvent de « réflexions sur les plans (hkl) »

V. LIENS ENTRE SYMETRIE ET DIFFRACTION X

V.1. INTRODUCTION

On a vu précédemment que la diffraction et le réseau réciproque sont intimement liés. On va voir dans ce paragraphe comment certains éléments de symétrie translatoire du groupe d'espace influent sur l'existence ou non de réflexions (hkl) particulières.

V.1.1. Facteur de structure

Reprenons l'un des termes que nous avons rencontré dans l'expression finale de l'amplitude diffractée dans une direction caractérisée par le vecteur de diffusion \vec{q} :

$$F\left(\vec{q}\right) = F_{hkl} = \sum_{n} f_{n} e^{2i\pi \vec{r}_{n}' \cdot \vec{q}}$$

<u>Note</u> : on sait, et ça se voit dans l'expression, que *F* dépend de \vec{q} . Lorsque l'on a des interférences constructives dans une certaine direction caractérisée par \vec{q} , alors \vec{q} appartient au réseau réciproque du cristal, on peut donc écrire $\vec{q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$. Ce sont maintenant les paramètres hkl qui définissent les directions de diffraction intense, et donc pour chaque famille de plan (hkl) on définit un facteur de structure particulier F_{hkl} .

V.1.2. Exemple de calcul

Calculons le facteur de structure du composé AuCu₃, dans la maille duquel on trouve les atomes suivants : Au en $(0 \ 0 \ 0)$ et Cu en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \ 0), (\frac{1}{2} \ 0\frac{1}{2}), (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ca donne :

$$F_{hkl} = f_{hkl}^{Au} + f_{hkl}^{Cu} \left(e^{2i\pi \left(\frac{h_2}{2} + \frac{h_2}{2}\right)} + e^{2i\pi \left(\frac{h_2}{2} + \frac{h_2}{2}\right)} + e^{2i\pi \left(\frac{h_2}{2} + \frac{h_2}{2}\right)} \right)$$

<u>Note</u> : n'oublions pas que les facteurs de diffusion atomiques dépendent de l'angle de diffusion, donc des paramètres hkl.

Evaluation selon les conditions sur hkl :

Si h, k et l sont de même parité, alors $F_{hkl} = f_{hkl}^{Au} + 3f_{hkl}^{Cu}$

Si h, k et l sont de parité différente, alors $F_{hkl} = f_{hkl}^{Au} - f_{hkl}^{Cu}$

On voit que l'intensité de la raie de diffraction ne va pas être la même selon la réflexion que l'on considère.

V.2. EXTINCTIONS DUES A LA SYMETRIE DU CRISTAL

V.2.1. Extinctions dues au mode de réseau

Soit un réseau avec une maille F. A un atome j de la maille de coordonnées $(x_j \ y_j \ z_j)$ sont associés trois autres atomes identiques déduit par les translations de réseau, et donc situés aux coordonnées $(x_j, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2})$, $(x_j + \frac{1}{2}, y_j, z_j + \frac{1}{2})$ et. Le facteur de structure s'écrit donc, sous sa forme générale :

$$F_{hkl} = \sum_{j}^{maille} f_{hkl}^{j} e^{2i\pi \left(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right)}$$
$$= \left[\sum_{j}^{maille/4=motif} f_{hkl}^{j} e^{2i\pi \left(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right)}\right] \cdot \left(1 + e^{2i\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)} + e^{2i\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)} + e^{2i\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)}\right)$$

Et on constate que si h, k et l sont de même parité, alors :

$$F_{hkl} = 4 \cdot \sum_{j}^{motif} f_{hkl}^{j} e^{2i\pi \left(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right)}$$

Mais par contre, si h, k et l ne sont pas de même parité, alors le terme de réseau s'annule et il n'y a pas d'amplitude diffractée dans cette direction. On parle alors d'extinction due au réseau.

Les voici résumées dans le tableau suivant :

140. 9. Commons at represent at more at restan		
Mode de réseau	Conditions de réflexion	
primitif P	Aucune	
face centrée C	h+k=2n	
face centrée A	k+l=2n	
face centrée B	h+l=2n	
centré I	h+k+l=2n	
faces centrées F	h,k,l même parité	

Tab. 5 : Conditions de réflexion liées au mode de réseau

Application à un exemple :

<u>Exemple</u> : calcul du facteur de structure de ZnS ($F\overline{43}m$, Zn (0,0,0), S($\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$)

h,k,l de même parité
$$\rightarrow F_{hkl} = 4 \begin{bmatrix} f_{hkl}^{Zn} + f_{hkl}^{S} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\pi}{2}[h+k+l]} \\ e^{i\frac{\pi}{2}[h+k+l]} \end{pmatrix} \end{bmatrix} = 4 \begin{bmatrix} f_{hkl}^{Zn} - f_{hkl}^{S} \end{bmatrix} pour h + k + l = 2n$$

 $= 4 \begin{bmatrix} f_{hkl}^{Zn} + f_{hkl}^{S} \end{bmatrix} pour h + k + l = 4n$
h,k,l de parité différente $\rightarrow F_{hkl} = 0$ (conditions d'extinction du réseau F

Les extinctions liées aux modes de réseaux peuvent se produire dans les trois directions de l'espace, elles ne sont pas confinées dans un certain plan ou selon certaines rangées.

Ces extinctions dues au réseau reposent sur le fait qu'il y a des translations non entières du réseau dans les éléments de symétrie du groupe d'espace. Les translations entières du réseau et leurs multiples n'interviennent pas car le facteur de structure se limite à l'intérieur d'une maille.

V.2.2. Extinctions dues aux miroirs avec glissement

De même que pour les translations de réseau, la présence d'un miroir avec glissement introduit une part de symétrie translatoire dans certaines directions, ce qui va provoquer des extinctions.

Exemple :

Supposons l'existence d'un miroir c perpendiculaire à \vec{a} (donc parallèle à (100))et passant p ar l'origine. A un atome j de la maille, de coordonnées $(x_i \ y_j \ z_j)$, correspond un autre atome identique

dans la maille, de coordonnées $(\overline{x}_j \ y_j \ z_j + \frac{1}{2})$. Ecrivons alors le facteur de structure en regroupant les atomes par paires :

$$F_{hkl} = \sum_{j}^{n/2} f_{_{hkl}}^{j} \left(e^{2i\pi \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)} + e^{2i\pi \left(-hx_j + ky_j + l\left(z_j + \frac{1}{2}\right)\right)} \right) \text{qui ne se simplifie pas en l'état.}$$

Par contre, si l'on regarde plus précisément le facteur de structure des réflexions de type 0kl, le terme en -x disparaît et une factorisation devient possible :

$$F_{0kl} = \sum_{j}^{n/2} f_{0kl}^{j} \left(e^{2i\pi \left(ky_{j} + lz_{j} \right)} + e^{2i\pi \left(ky_{j} + l\left(z_{j} + \frac{y_{j}}{2} \right) \right)} \right)$$
$$= \left(1 + e^{i\pi l} \right) \cdot \sum_{j}^{n/2} f_{0kl}^{j} e^{2i\pi \left(ky_{j} + lz_{j} \right)}$$

Et là, on remarque que si l est impair, alors le facteur de structure s'annule systématiquement.

Certaines réflexions ne sont plus présentes, ce que l'on traduit par l'absence de certains nœuds dans le réseau réciproque, qui sont localisés dans les plans réciproque de type (0kl)*.

On a donc des extinctions seulement dans un sous-espace de dimension 2 dans le réseau réciproque.

Le tableau suivant réunit les conditions d'extinction correspondant aux différents miroirs avec glissement :

type de plan	Translation	conditions de réflexion	
miroir a (001)	$1/2\vec{a}$	hk0:h=2n	
miroir a (010)	$1/2\vec{a}$	h0l:h=2n	
miroir b (100)	$1/2\vec{b}$	0kl:k=2n	
miroir b (001)	$1/2\vec{b}$	hk0:k=2n	
miroir c (100)	$1/2\vec{c}$	0kl : 1=2n	
miroir c (010)	$1/2\vec{c}$	h0l:l=2n	
miroir n (001)	$1/2\left(\vec{a}+\vec{b}\right)$	hk0:h+k=2n	
miroir d (001)	$1/4(\vec{a}+\vec{b})$	hk0:h+k=4n	

Tab. 6: Conditions de réflexion liées aux miroirs de glissement

V.2.3. Extinctions dues aux axes hélicoïdaux

Le raisonnement est exactement le même : on écrit le facteur de structure en regroupant les atomes qui se déduisent les uns des autres par l'axe hélicoïdal concerné puis on cherche pour quelle famille de plans cela va générer une règle d'extinction.

Exemple :

Supposons que dans le groupe d'espace il existe un axe hélicoïdal 4₁ parallèle à \vec{c} , et passant par l'origine de la maille. A un atome j de la maille, de coordonnées $(x_j \ y_j \ z_j)$, correspondent trois autres atomes identiques dans la maille, de coordonnées

- $(\overline{y}_j x_j z_j + \frac{1}{4})$ obtenu par l'opération 4₁
- $(\overline{x}_j \ \overline{y}_j \ z_j + \frac{1}{2})$ obtenu par l'opération 4₁*4₁
- $(y_i \overline{x}_j z_j + \frac{3}{4})$ obtenu par l'opération $4_1 + 4_1 + 4_1$

Ecrivons alors le facteur de structure en regroupant les atomes liés par l'axe hélicoïdal :

$$\begin{split} F_{hkl} &= \sum_{x_{j}, y_{j}, z_{j}} f_{hkl}^{j} \left(e^{i2\pi \left[hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right]} + e^{i2\pi \left[-hy_{j} + kx_{j} + l(z_{j} + 1/4)\right]} + e^{i2\pi \left[-hx_{j} - ky_{j} + l(z_{j} + 1/2)\right]} + e^{i2\pi \left[hy_{j} - kx_{j} + l(z_{j} + 3/4)\right]} \right) \\ F_{hkl} &= \sum_{x_{j}, y_{j}, z_{j}} f_{hkl}^{j} e^{i2\pi \left[hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right]} \\ \times \left(1 + e^{i2\pi \left[h(-y_{j} - x_{j}) + k(x_{j} - y_{j}) + \frac{l}{4}\right]} + e^{i2\pi \left[h(-2x_{j}) + k(-2y_{j}) + \frac{l}{2}\right]} + e^{i2\pi \left[h(y_{j} - x_{j}) + k(-x_{j} - y_{j}) + \frac{3l}{4}\right]} \right) \end{split}$$

Pour les plans de type 00l, le facteur de structure trouve la factorisation suivante :

$$F_{00l} = \sum_{j} f_{00l}^{j} e^{2i\pi l z_{j}} \left(1 + e^{i\pi l / 2} + e^{i\pi l} + e^{i\pi l / 2} \right)$$

Ce facteur est différent de 0 uniquement si l est un multiple de 4, soit l=4n. Il y a donc des nœuds du réseau réciproque qui manquent dans la rangée réciproque [00l].

Les conditions d'extinction pour les axes hélicoïdaux sont résumées dans le tableau suivant :

type d'axe	Translation	conditions de réflexion
axe 2_1 selon [001]	$1/2\vec{a}$	001:1=2n
axe 2 ₁ selon [010]	$1/2\vec{b}$	0k0:k=2n
axe 2_1 selon [100]	$1/2\vec{c}$	h00 :h=2n
axe 3 ₁ - 3 ₂ selon [001]	$1/3\vec{c} - 2/3\vec{c}$	001 : l=3n
axe 4 ₁ - 4 ₃ selon [001]	$1/4\vec{c} - 3/4\vec{c}$	001 :l=4n
axe 4_2 selon [001]	$1/2\vec{c}$	001 :l=2n
axe 6 ₁ - 6 ₅ selon [001]	$1/6\vec{c}$ - $5/6\vec{c}$	001:l=6n
axe 6 ₂ - 6 ₄ selon [001]	$1/3\vec{c} - 2/3\vec{c}$	001 : l=3n
axe 6 ₃ selon [001]	$1/2\vec{c}$	001:1=2n

Tab. 7 : Conditions de réflexion liées aux axes hélicoïdaux

<u>Exemple</u> : KCuF₃ (I4/mcm) extinction pour : réseau I \rightarrow h+k+l = 2n+1 miroir c perpendiculaire à $\vec{a} \rightarrow$ 0kl avec l =2n+1 miroir c perpendiculaire à $\vec{b} \rightarrow$ h0l avec l =2n+1

VI. ASPECTS EXPERIMENTAUX

VI.1. LOI DE FRIEDEL

En écrivant les facteurs de structure pour les familles de plan (hkl) et $(\overline{h} \ \overline{k} \ \overline{l})$, on s'aperçoit que, avec la condition que les facteurs de diffusion atomiques soient tous réels (pas de diffusion anomale), les deux facteurs de structure sont complexes conjugués l'un de l'autre :

$$F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}} = \sum_{j} f_{hkl}^{j} e^{2i\pi \vec{r}_{j}.\vec{q}_{hkl}} \quad \text{et} \quad \sum_{j} f_{hkl}^{j} e^{-2i\pi \vec{r}_{j}.\vec{q}_{hkl}} \quad \text{d'où } F_{hkl} = F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}^{*}$$

Or, l'intensité de diffraction, qui est l'observable physique que l'on recueille durant l'expérience de diffraction, s'exprime comme :

$$I_{hkl} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$
$$= F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}^* \cdot F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}$$
$$= I_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}$$

d'où, $I_{hkl} = I_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}$. Le point important, c'est que ces considérations reposent sur la symétrie du réseau, qui est toujours centro-symétrique, même si le cristal ne possède pas l'inversion comme opération de symétrie. De ce fait, les figures de diffraction apparaissent toujours symétriques par rapport au centre. Les effets sont plus symétriques que les causes, le Principe de Curie a encore frappé...

On peut s'en sortir si les facteurs de diffusion atomique ne sont pas réels, c'est-à-dire si l'onde diffusée est déphasée d'une valeur différente de Pi par rapport à l'onde d'origine, et que ce déphasage dépend de l'atome. A ce moment-là, on n'a plus la relation complexe conjuguée et on lève l'équivoque sur la présence d'un centre de symétrie dans le cristal.

VI.2. METHODES DE DIFFRACTION SUR POUDRE

VI.2.1. Principe

Cette méthode n'est pas utilisée pour mettre en évidence des éléments de symétrie dans le cristal, mais plutôt pour identifier la présence de certaines phases cristallines dans un échantillon sous forme de poudre, ou sous forme de polycristal.

Pratiquement, on envoie un faisceau X monochromatique sur l'échantillon. Que se passe-t-il ?

Première chose à remarquer : comme on a un polycristal, on a une multitude de petites cristallites identiques (même réseau réciproque) mais orientées aléatoirement (orientation du réseau réciproque différentes). Comme le nombre de cristallites est statistiquement très grand, alors toutes les orientations possibles du réseau réciproque sont présentes. On peut encore améliorer la statistique en faisant tourner l'échantillon.

En gros, le réseau réciproque a deux degrés de liberté pour tourner, ce qui fait que chaque nœud du réseau réciproque décrit la surface d'une sphère, selon le schéma suivant :



Voyons ce qui se passe lorsque l'on tourne dans le plan de la feuille :



Les nœuds du réseau réciproque vont venir tour à tour intercepter la sphère d'Ewald en un nombre fini de point, qui vont donner les directions de diffraction, et qui sont liés par la loi de Bragg.

Plaçons-nous dans une configuration où justement un des nœuds du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald (cas b.). On considère maintenant la rotation d'angle φ du réseau réciproque autour de la

direction incidente. Le point d'intersection décrit alors un cercle sur la sphère d'Ewald, il y a diffraction dans toutes les directions définies par les point de ce cercle.

Pour résumer, un tel montage donne au final des cônes de diffraction centrés sur la direction incidente et dont les demi-angles 2θ sont liés aux distances interréticulaires du cristal par la loi de Bragg.

Une autre manière de voir les choses est de dire qu'il y a diffraction dans toutes les directions définies par les cônes d'intersection entre la sphère d'Ewald et chaque sphère correspondant à la rotation d'un nœud du réseau réciproque.

VI.2.2. Montages

Plusieurs solutions sont possibles pour recueillir l'intensité. On peut placer un film photographique sur une bande tout autour de l'échantillon (chambre de Debye-Scherrer) selon le schéma suivant :



Le dépouillement d'un tel diagramme de diffraction consiste à déterminer les angles pour lesquels on a eu diffraction (à partir d'une relation de trigonométrie simple faisant intervenir le rayon de la chambre de Debye-Scherrer), de remonter ensuite aux distances interréticulaires par la loi de Bragg, et de faire une recherche ensuite dans un atlas de fiches les composés répertoriés qui montrent la même séquence de distances interréticulaires. Ce procédé permet également de mettre en évidence certaines extinctions, et en particulier celles dues au réseau.

VI.3. METHODE DE DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL

La méthode la plus courante pour mettre en évidence les éléments de symétrie d'un cristal est la méthode de Laue. Cette fois-ci, on n'emploie plus un rayonnement monochromatique, mais un rayonnement dit « blanc », c'est-à-dire polychromatique, ou encore composé d'un continuum de longueurs d'ondes. De ce fait, on passe d'une seule sphère d'Ewald pour un rayonnement monochromatique à un faisceau de sphères d'Ewald toujours centrées en O. Le réseau réciproque, lui, ne bouge pas puisqu'on utilise un monocristal et qu'il n'y a pas de rotation de l'échantillon. Par contre, pour chaque sphère d'Ewald considérée, l'origine du réseau réciproque change, de part la définition du point I sur le schéma précédent.

Comme ce n'est pas pratique de faire varier le rayon de la sphère, on préfère raisonner par dilatation du réseau réciproque, sans en changer l'origine, c'est une représentation tout à fait analogue à la précédente :



Avec cette représentation, tous les nœuds de la rangée représentée sur la figure précédente vont diffracter dans la même direction, définie par le point P.

Le schéma suivant décrit la position du plan film et le résultat obtenu :





Sur les diagrammes de Laue, les taches de diffraction sont distribuées sur des ellipses ou sur des hyperboles. Ces courbes sont le lieu des taches qui correspondent à des familles de plans réticulaires ayant

le même axe de zone. Considérons en effet des plans $(h_i k_i l_i)$ admettant la rangée directe [uvw] comme axe de zone. Le plan réciproque (uvw)*, normal à l'axe de zone [uvw], passe par l'rigine et coupe la sphère d'Ewald selon un cercle. Ce plan contient les rangées réciproques $[h_i k_i l_i]^*$ perpendiculaires à [uvw] direct.

A chaque nœud réciproque A_i correspond sur le film une tache de diffraction a_i. Les rayons diffractés OA_ia_i sont donc les génératrices d'un cône dont l'axe est l'axe de la zone. La courbe dite 'zonale' sur le cliché de diffraction est donc l'intersection de ce cône avec le plan du film.

L'utilisation d'abaque en ellipses permet de remonter aux angles entre les taches, et par conséquent aux angles entre les plans réticulaires du cristal.