

Radiocristallographie

Partie 1 – Cours de matériaux

2013

ESSTIN – 4A ISYS

Quentin Grandemange

Table des matières

I.	Chapitre 1 : Notion de cristallographie	2
A.	Généralité sur l'état cristallin	2
1.	Réseaux cristallins	2
2.	Rangées dans les cristaux	2
3.	Plans réticulaires	3
B.	Généralités sur la symétrie.....	4
1.	Éléments de symétrie.....	4
2.	Groupes ponctuels de symétrie	6
3.	Familles cristallines.....	10
4.	Groupes d'espace	13
II.	Chapitre 2 : Les rayons X	18
A.	Introduction.....	18
B.	Production et utilisation des RX en cristallographie	19
1.	Tubes à rayons X.....	19
2.	Détection	21
C.	Interactions rayons X – matière	22
1.	Absorption	22
2.	Diffusion	23
III.	Chapitre 3 : La diffraction des rayons X.....	24
A.	Le réseau réciproque.....	24
B.	Le caractère géométrique du phénomène de diffraction	26
1.	Conditions de Laue	26
2.	Construction d'Ewald	27
3.	Relation de Bragg	28
C.	Intensité des rayons diffractés	29
1.	Facteur de structure	29
2.	Loi de Friedel	30

I. Chapitre 1 : Notion de cristallographie

A. Généralité sur l'état cristallin

Cristallographie : Science des cristaux, créée par les minéralogistes.

- Formation, croissance, forme extérieure, structure interne et propriétés physiques de la **matière cristallisée**

La science moderne définit l'**état cristallin** comme l'un des états caractéristiques de la matière, celui où elle apparaît avec un maximum d'ordre

- De cet ordre découlent des **propriétés physiques** particulières.

Branche importante des sciences physico-chimiques, pour l'étude de la morphologie, de la texture et de la structure des cristaux :

- **Morphologie** : description complète de la forme extérieure (macroscopique) d'un monocristal au moyen de la mesure et du repérage des angles des facettes limitant de la matière (dièdres) ;
- **Texture** : description de la forme, des dimensions, et de l'orientation mutuelle des monocristaux dans un matériau polycristallin (constitué d'un ensemble de monocristaux) telle qu'un métal, une poudre, un sol, une céramique, etc. ... ;
- **Structure** : description complète de l'empilement des individus (atomes, ions, ou molécules) constituant le cristal lui-même (phase homogène).

Les **rayons X**, découverts en 1912, permettent l'étude des cristaux microscopiques.

- Étude structurale

Caractéristique essentielle de l'état cristallin : **périodicité**.

1. Réseaux cristallins

Réseau de **Bravais** : ensemble de points repérés par les translations $\overrightarrow{t_{uvw}}$ telles que

$$\overrightarrow{t_{uvw}} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Avec u, v, w entiers relatifs

Et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vecteurs élémentaires suivant 3 directions non parallèles et non coplanaires de l'espace.

- Ensemble tridimensionnel triplement périodique de points (nœuds de réseau). Cf trièdre de référence.

Trièdre de référence droit : β entre a et c...

2. Rangées dans les cristaux

Rangée réticulaire : droite passant par 2 nœuds du réseau.

Elle est caractérisée par 3 entiers premiers entre eux qui sont les coordonnées du premier nœud déduit de l'origine par la translation

$$\vec{n}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Symbole d'une rangée : $[uvw]$

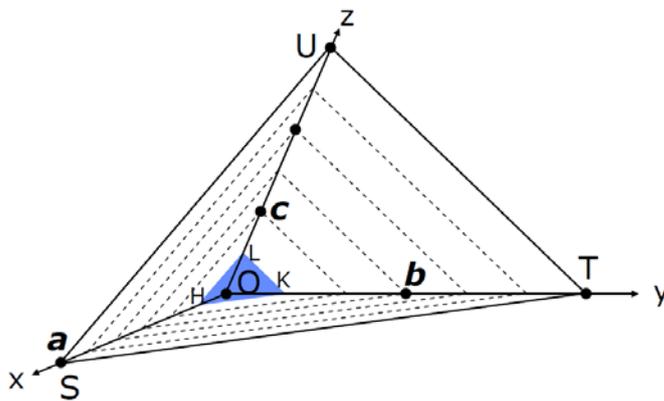
- Indique la **direction**

3. Plans réticulaires

Plan réticulaire : plan passant par 3 nœuds du réseau non situés sur une même rangée

- Contiens une infinité d'autres nœuds.

Indices de Miller : ensemble d'entiers h, k, l premiers entre eux caractérisant la famille de plans réticulaires $\{hkl\}$



$$\vec{OS} = u\vec{a} \quad (u = 1)$$

$$\vec{OT} = v\vec{b} \quad (v = 2)$$

$$\vec{OU} = w\vec{c} \quad (w = 3)$$

Nombre de plans de la famille $\{hkl\}$, situés entre O (exclu) et STU (inclus) :

$$n = u \cdot v \cdot w$$

Si u, v, w premiers entre eux

$$n = \frac{u \cdot v \cdot w}{d}$$

Si 2 des 3 chiffres admettent un diviseur commun d

Ici $n=6$

2 plans réticulaires successifs au sein d'une même famille $\{hkl\}$ sont séparés par une **distance interréticulaire** d_{hkl} .

- Liée aux paramètres de la maille.

HKL :

$$\frac{\vec{a}}{h} = \frac{1}{6}, \frac{\vec{b}}{k} = \frac{1}{3}, \frac{\vec{c}}{l} = \frac{1}{2}$$

Donc (632)

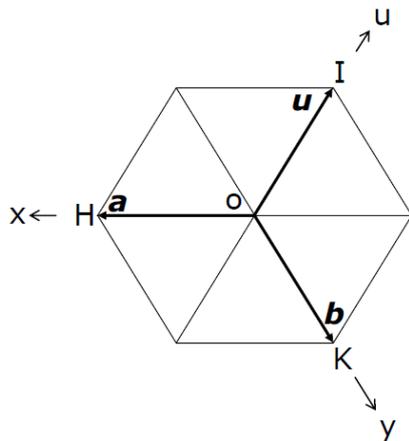
STU :

$$\frac{1}{\vec{a}} = \frac{1}{1} \Rightarrow \frac{h}{6}, \frac{1}{2\vec{b}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{k}{6}, \frac{1}{3\vec{c}} = \frac{1}{3} \Rightarrow \frac{l}{6}$$

Donc (632)

Cas particulier du système hexagonal :

- Notation : indices de Bravais-Miller ($hkil$)



$$i = -(h + k)$$

B. Généralités sur la symétrie

1. Éléments de symétrie

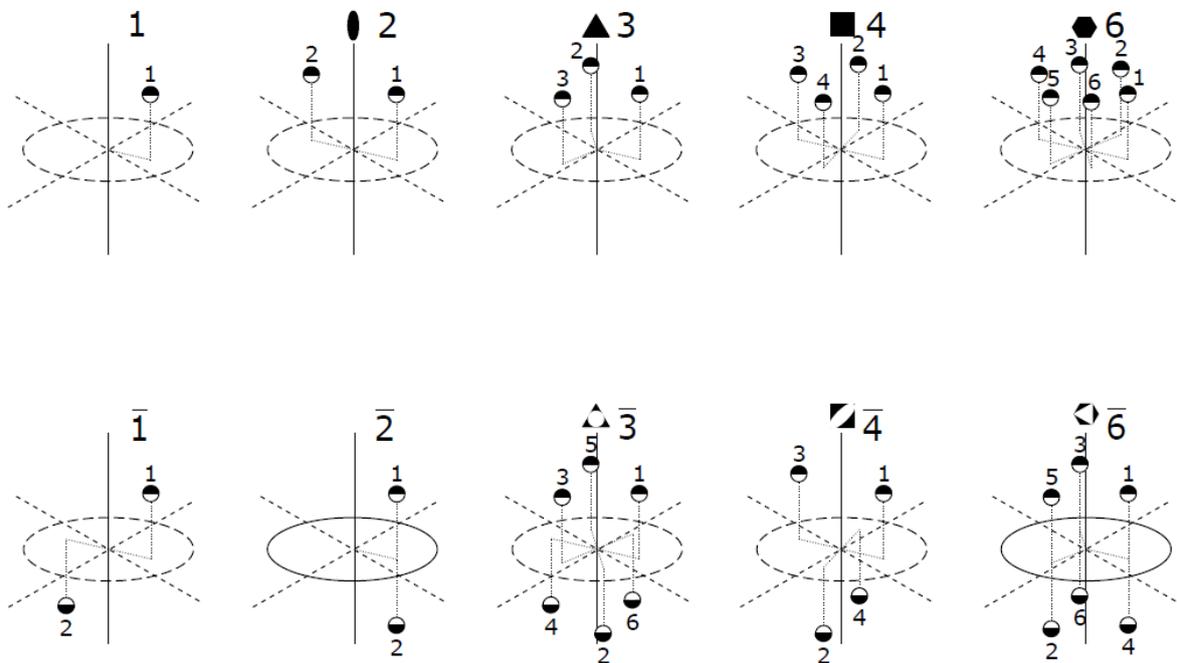
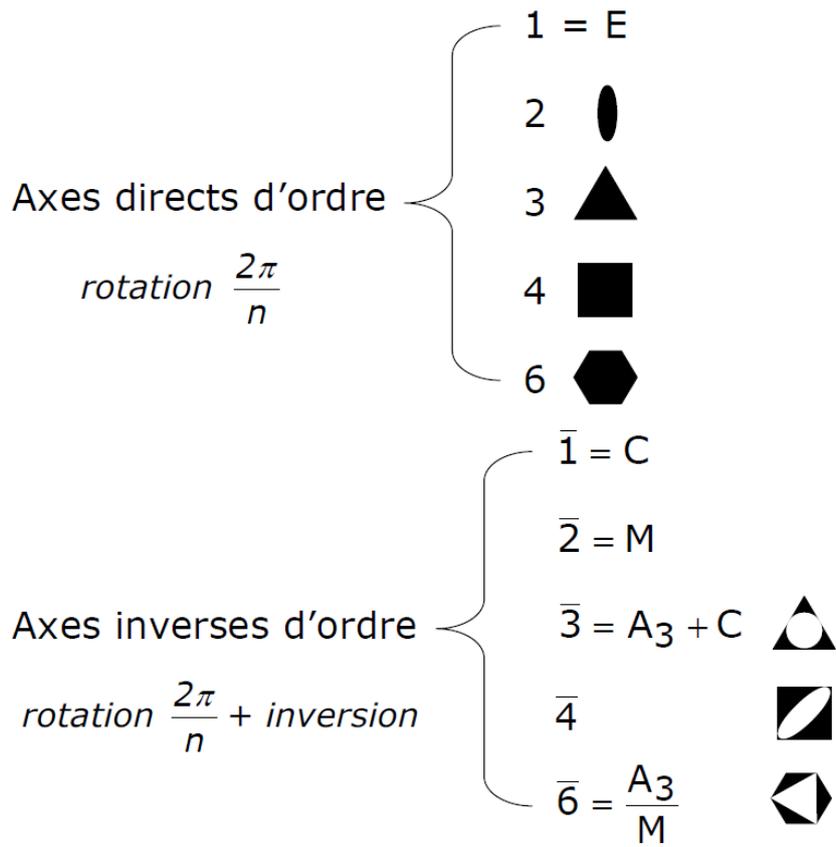
Dans les polyèdres cristallins, les éléments de symétrie sont concourants, de sorte que toutes les opérations de symétrie laissent un point fixe au centre du solide (symétrie ponctuelle).

- **Symétrie d'orientation cristalline**

Éléments nécessaires pour spécifier complètement la symétrie cristalline d'orientation :

- Axes de rotation pure ou directe ;
- Axes de rotation inverse ou de rotation-inversion.

Les axes de rotation d'ordre 5 ou supérieurs à 6 sont **interdits** par la symétrie de translation du milieu cristallin.



2. Groupes ponctuels de symétrie

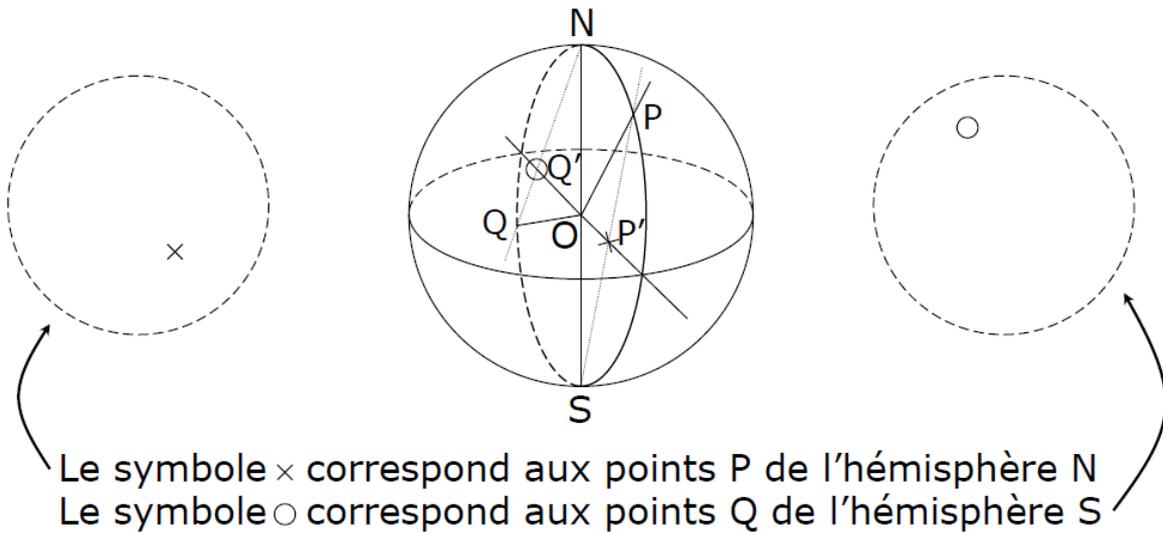
Groupe : relie à la théorie mathématique des groupes, qui permettent toutes les combinaisons non identiques possibles d'éléments de symétrie.

Ponctuel : réfère au fait que les opérations de symétrie laissent au moins un point non déplacé dans l'espace.

- 32 Combinaisons possibles (32 GPS)

Les **GPS** peuvent être représentés visuellement sur des **projections stéréographiques** et en utilisant la notation **Hermann-Mauguin**.

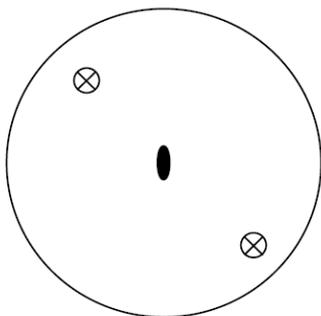
Projection stéréographique d'un point :



Les traits ou cercles en **pointillés** sont les lignes de construction. Les traits ou cercles **pleins** indiquent l'existence de plans de symétrie.

Exemple de combinaison :

- $\frac{A_2}{M} (A_2 \perp M)$: Symétrie d'ordre 2 + Miroir. $\Rightarrow \frac{2}{m}$ (symbole d'Hermann-Mauguin)



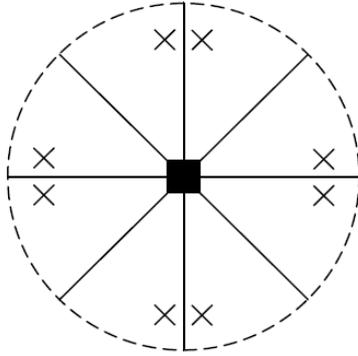
- Symétrie d'ordre 2 : une croix à un angle π
- Miroir, les points se retrouvent dans l'hémisphère sud, donc 2 ronds.
- Trait plein du cercle, car il définit le miroir.

\Rightarrow Existence d'un centre d'inversion à l'intersection de l'axe et du plan de symétrie

$\Rightarrow \frac{A_2}{M} C$

- $A_n \cdot M$ ($A_n \parallel M$)
- $\Rightarrow A_{2n}M' \Rightarrow A_{2n}nM'nM''$

Ex : A_4M' : 4mm (symbole d'Hermann-Mauguin)

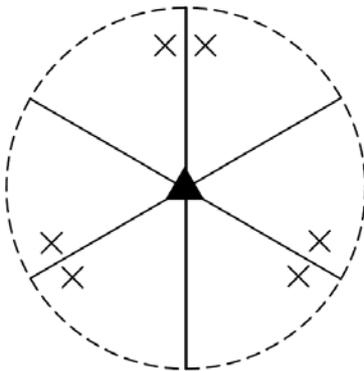


$$\Rightarrow A_4M' \Rightarrow A_42M' \Rightarrow A_42M'2M''$$

Le symbolisme d'Hermann-Mauguin omet le nombre de plans.

$$\Rightarrow A_nM' \Rightarrow A_nnM'$$

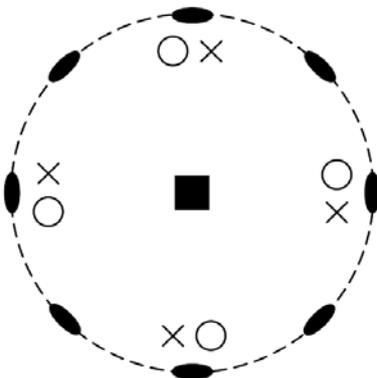
Ex : A_3M' : 3m (symbole d'Hermann-Mauguin)



$$\Rightarrow A_3M'$$

- $A_n \cdot A_2$ ($A_n \perp A_2$)
- $\Rightarrow A_{2n}A'_2 \Rightarrow A_{2n}nA'_2nA''_2$

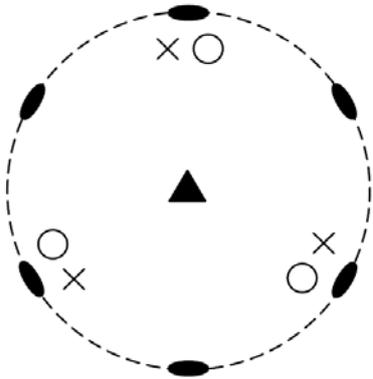
Ex : $A_4A'_2$: 422 (symbole d'Hermann-Mauguin)



$$\Rightarrow A_4A'_2 \Rightarrow A_42A'_2 \Rightarrow A_42A'_22A''_2$$

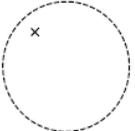
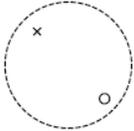
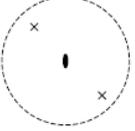
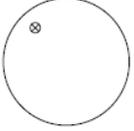
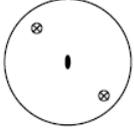
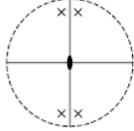
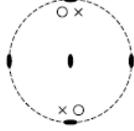
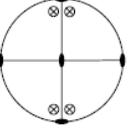
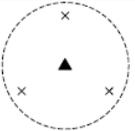
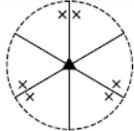
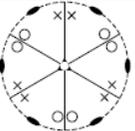
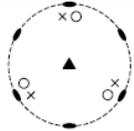
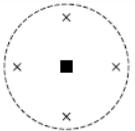
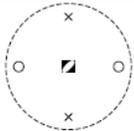
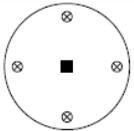
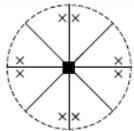
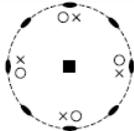
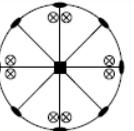
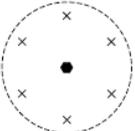
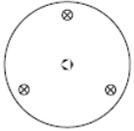
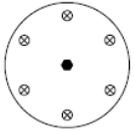
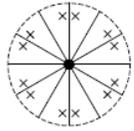
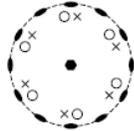
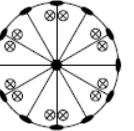
$$\Rightarrow A_n A'_2 \Rightarrow A_n n A'_2$$

Ex : $A_3 A'_2$



$$\Rightarrow A_3 A'_2 \Rightarrow A_3 3 A'_2$$

- 11 Groupes propres (que des axes directs)
- 11 Groupes impropres contenant l'inversion
- 11 Groupes impropres ne contenant pas d'inversion.

	n	\bar{n}	$\frac{n}{m}$	nm	$\bar{n}m$	n2	$\frac{n}{m}m$
1	 1 E	 1 C	---	---	---	---	---
			$\frac{1}{m} = \bar{2}$	$1m = \bar{2}$	$\bar{1}m = \frac{2}{m}$	$12 = 2$	$\frac{1}{m}m = 2m$
2	 2 A ₂	 2 M	 $\frac{2}{m} \frac{A_2}{M} C$	 2mm A ₂ M'M''	---	 222 A ₂ A ₂ 'A ₂ ''	 mmm $\frac{A_2}{M} \frac{A_2'}{M'} \frac{A_2''}{M''} C$
			$\frac{2}{m}$	2mm	$\bar{2}m = 2mm$	222	$\frac{A_2}{M} \frac{A_2'}{M'} \frac{A_2''}{M''} C$
3	 3 A ₃	 3 A ₃ C	---	 3m A ₃ 3M'	 $\bar{3}m A_33A_2'3M''C$	 32 A ₃ 3A ₂ '	---
			$\frac{3}{m} = \bar{6}$	3m	$\bar{3}m$	32	$\frac{3}{m}m = \bar{6}2m$
4	 4 A ₄	 4 A ₄	 $\frac{4}{m} \frac{A_4}{M} C$	 4mm A ₄ 2M'2M''	 $\bar{4}2m \bar{A}_42A_2'2M''$	 422 A ₄ 2A ₂ '2A ₂ ''	 $\frac{4}{m}mm \frac{A_4}{M} \frac{2A_2'}{2M'} \frac{2A_2''}{2M''} C$
			$\frac{4}{m}$	4mm	$\bar{4}2m$	422	$\frac{4}{m}mm$
6	 6 A ₆	 6 A ₆	 $\frac{6}{m} \frac{A_6}{M} C$	 6mm A ₆ 3M'3M''	 $\bar{6}2m \frac{A_6}{M} 3A_2'3M''$	 622 A ₆ 3A ₂ '3A ₂ ''	 $\frac{6}{m}mm \frac{A_6}{M} \frac{3A_2'}{3M'} \frac{3A_2''}{3M''} C$
			$\frac{6}{m}$	6mm	$\bar{6}2m$	622	$\frac{6}{m}mm$

Classe cristalline : ensemble des cristaux, dont la symétrie d'orientation est donnée par le GPS correspondant

Classes holoédres : classes pour lesquelles la symétrie d'ensemble du milieu cristallin est égale à la symétrie du réseau correspondant.

⇒ Symétrie maximale.

Classes méridres : classes pour lesquelles la symétrie du milieu cristallin est inférieure à la symétrie du réseau correspondant

⇒ Symétrie abaissée par la présence d'un motif moins symétrique que le réseau correspondant.

3. Familles cristallines

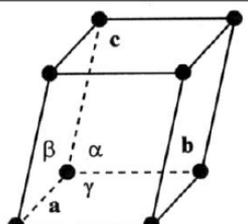
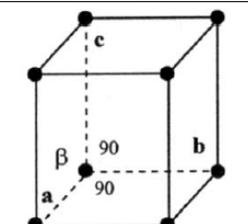
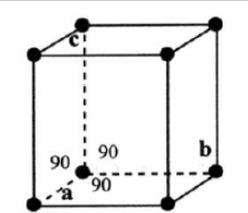
À chacun des 7 GPS « chef de file » est associé un système cristallin.

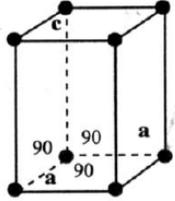
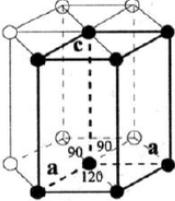
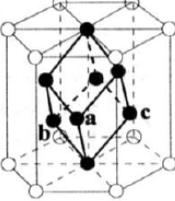
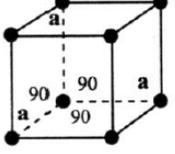
	n	\bar{n}	$\frac{n}{m}$	nm	$\bar{n}m$	$n2$	$\frac{n}{m}$
1	Triclinique						
2	Monoclinique					Orthorhombique	
3					trigonal		
4			quadratique	(tétragonal)			
6			hexagonal				

Cubique				
---------	--	--	--	--

Pour chaque famille, la case la plus foncée correspond au GPS le plus symétrique ou classe holoédre.

Chacun des 7 systèmes réticulaires est caractérisé par une métrique particulière.

maille	figure	paramètres	volume
triclinique		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$
monoclinique		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$abc \sin \beta$
orthorhombique		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	abc

quadratique		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a^2c
hexagonal		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a^2c \frac{\sqrt{3}}{2}$
rhomboédrique		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a^3(1-3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2}$
cubique		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a^3

≠ : non contraint par la symétrie à être égal à

Si l'on respecte les **symétries de réseau** pour choisir les vecteurs de base, on n'obtient pas nécessairement une **maille simple**.

- ⇒ Il faut tenir compte de translations demi-entières qui conservent la **symétrie du réseau**
- ⇒ Association d'une lettre caractéristique du **mode du réseau** au nom du système initial

Modes de réseau :

- ⇒ Réseau **primitif**
- ⇒ Mode **P**

Réseau avec **une face centrée** :

- Mode **A** : faces (100) $T = \frac{1}{2}(b + c)$
- Mode **B** : faces (010) $T = \frac{1}{2}(a + c)$
- Mode **C** : faces (001) $T = \frac{1}{2}(a + b)$

Réseau avec **toutes les faces centrées** :

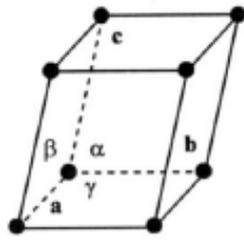
- Mode **F** $T_1 = \frac{1}{2}(a + b), T_2 = \frac{1}{2}(b + c), T_3 = \frac{1}{2}(a + c)$

Réseau dont la maille est **centrée** :

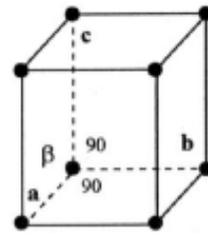
- Mode **I** $T = \frac{1}{2}(a + b + c)$

Tous les modes cités ne sont pas envisageables dans chaque système.

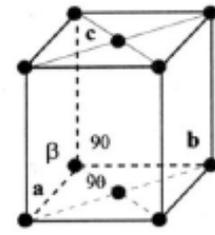
⇒ 14 réseaux de Bravais.



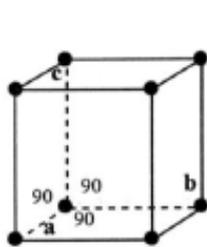
triclinique P



monoclinique P

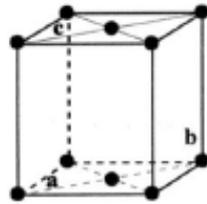


monoclinique C



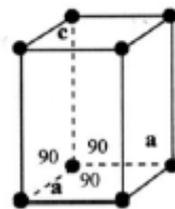
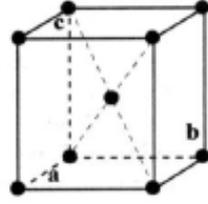
orthorhombique P

orthorhombique C

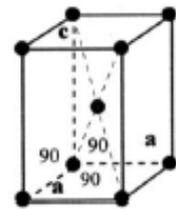


orthorhombique F

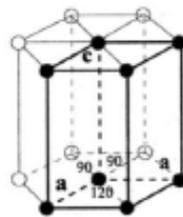
orthorhombique I



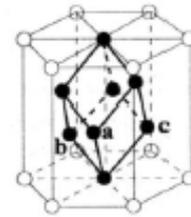
quadratique P



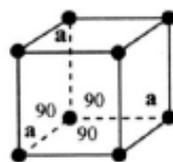
quadratique I



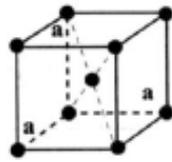
hexagonal P
et
trigonal P



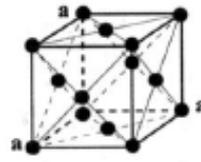
trigonal R
(rhomboédrique)



cubique P



cubique I



cubique F

4. Groupes d'espace

Rappel : Les GPS permettent de décrire les symétries macroscopiques des cristaux.

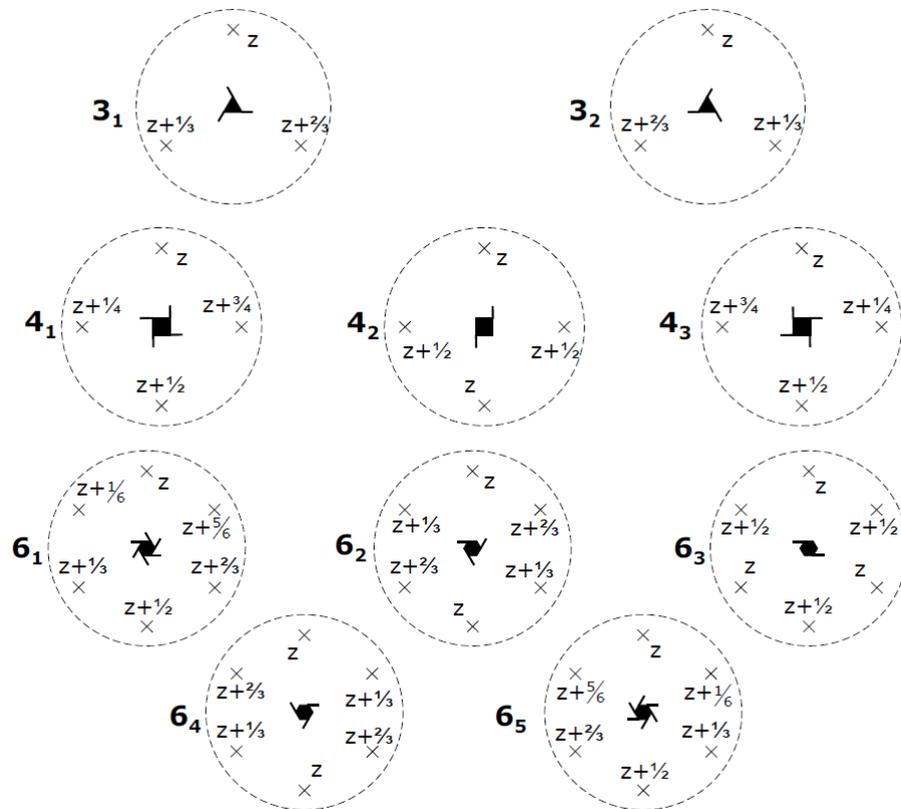
Quand on s'intéresse aux **symétries microscopiques** (du motif), il faut alors utiliser le postulat de Schönflies-Fédorov qui conduit à la description des symétries par les **groupes d'espace**.

⇒ Remplissage de la maille

On appelle **GE** du cristal, l'ensemble des opérations de symétrie qui transforment un point quelconque du cristal en un point équivalent.

À l'ensemble des opérations de **symétrie d'orientation** des GPS, il faut ajouter les opérations qui résultent de leur produit par des **translations** :

⇒ Axes hélicoïdaux ;



⇒ Miroirs avec glissements : translation \mathbf{t} parallèle au plan du miroir.

$$\circ \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a}}{2} \quad m \rightarrow a$$

$$\circ \mathbf{t} = \frac{\mathbf{b}}{2} \quad m \rightarrow b$$

$$\circ \mathbf{t} = \frac{\mathbf{c}}{2} \quad m \rightarrow c$$

$$\circ \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2} \quad m \rightarrow n$$

$$\circ \mathbf{t} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{4}, \frac{\mathbf{a} + \mathbf{c}}{4}, \frac{\mathbf{b} + \mathbf{c}}{4}, \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{4} \quad m \rightarrow d$$

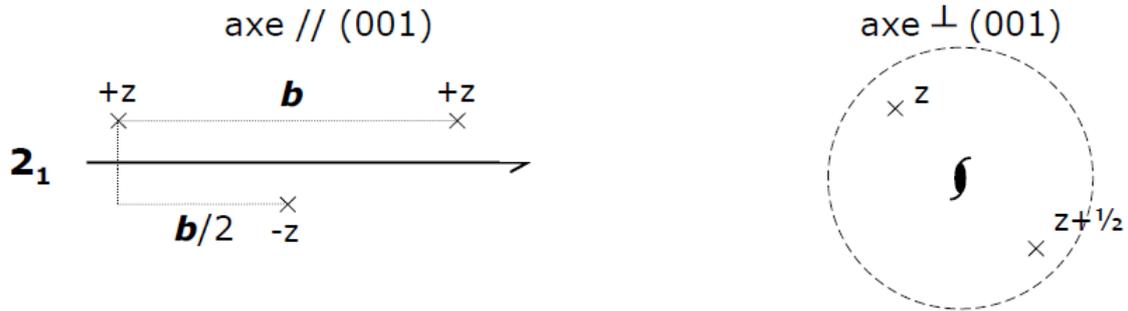
Axes hélicoïdaux : Rotation associée à une translation $(\frac{2\pi}{n} + t) : t = \frac{m}{n}c$

$m < n$ car on ne distingue pas 2 translations entières de réseaux.

Axes binaires : $n = 2 \Rightarrow m = 0, 1$

$m = 0 \Rightarrow$ Axe binaire « normal » Symbole : 2

$m = 1 \Rightarrow$ Axe binaire « hélicoïdal » Symbole : 2_1



Représentation des éléments de symétrie translatoire

Binaire symbole 2		⊥ au plan de projection // au plan de projection
Axes hélicoïdaux		
binaires symbole 2_1		⊥ au plan de projection // au plan de projection
ternaires symbole $3_1, 3_2$		
quaternaires symbole $4_1, 4_2, 4_3$		
sénares symbole $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		

m		
Miroirs avec glissements	⊥ au plan de projection	// au plan de projection
a		
b		
c		
n		
d		

Classes cristallines + modes de réseau + opérateurs translatore = 230 groupes d'espaces !

$$GE = M_{(GPS)'}'$$

Où M est le mode de réseau, « ' » l'opérateur translatore.

Exemple de notation des GE :

- $P \frac{4}{m} mm$: Mode primitif (P), système quadratique (4), GPS $\frac{4}{m} mm$.

$$\frac{4}{m} m$$

Axe d'ordre 4 $\parallel O_z$, $m \perp O_z$, $m \perp O_x$ et O_y , m à 45° de O_x et O_y

- $R3m$: Mode primitif (R = P pour rhomboédrique), GPS 3m.

Axe d'ordre 3 $\parallel O_z$, miroirs à 60° les uns des autres suivants O_z

- $P \frac{6_3}{m} mc$: Mode primitif, système hexagonal, GPS $\frac{6}{m} mm$
 - Axe hélicoïdal $\parallel O_z$,
 - Miroirs $c \parallel O_z$ et à 60° de O_x , O_y et O_u .
 - Miroirs à $m \parallel O_x$, O_y et O_u ,
 - Miroirs $\perp O_z$.
- $Cmc2_1$
 - Mode C
 - Système orthorhombique, GPS $2mm$
 - Miroir $\perp O_x$
 - Miroir $\perp O_y$
 - Axe hélicoïdal $\parallel O_z$
- $Fm3m$
 - Mode F
 - Système cubique **Ordre 3 en 2eme position = système cubique**, GPS m3m
 - m : Miroirs $\perp O_x$, O_y et O_z
 - 3 : Axe suivant la grande diagonale
 - m : Miroirs \perp petite diagonale
- $P \frac{2_1}{c}$
 - Mode P
 - Système monoclinique, GPS $\frac{2}{m}$
 - $\frac{2_1}{c}$: axe hélicoïdal $\parallel O_y$
 - c : miroir $\perp O_y$

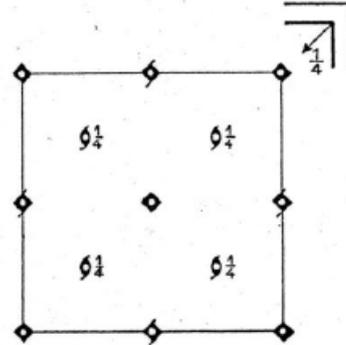
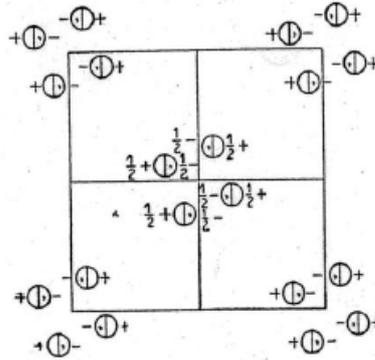
Exemple de table de cristallographie.

Tetragonal $4/m$

$I 4/m$

No. 87

$I 4/m$
 C_{4h}^5



Origin at centre ($4/m$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$

General:

$hkl: h+k+l=2n$

$hk0: (h+k=2n)$

$00l: (l=2n)$ **Conditions
d'existence des taches
de diffraction**

Special: as above, plus
no extra conditions

$hkl: l=2n; (h+k=2n)$

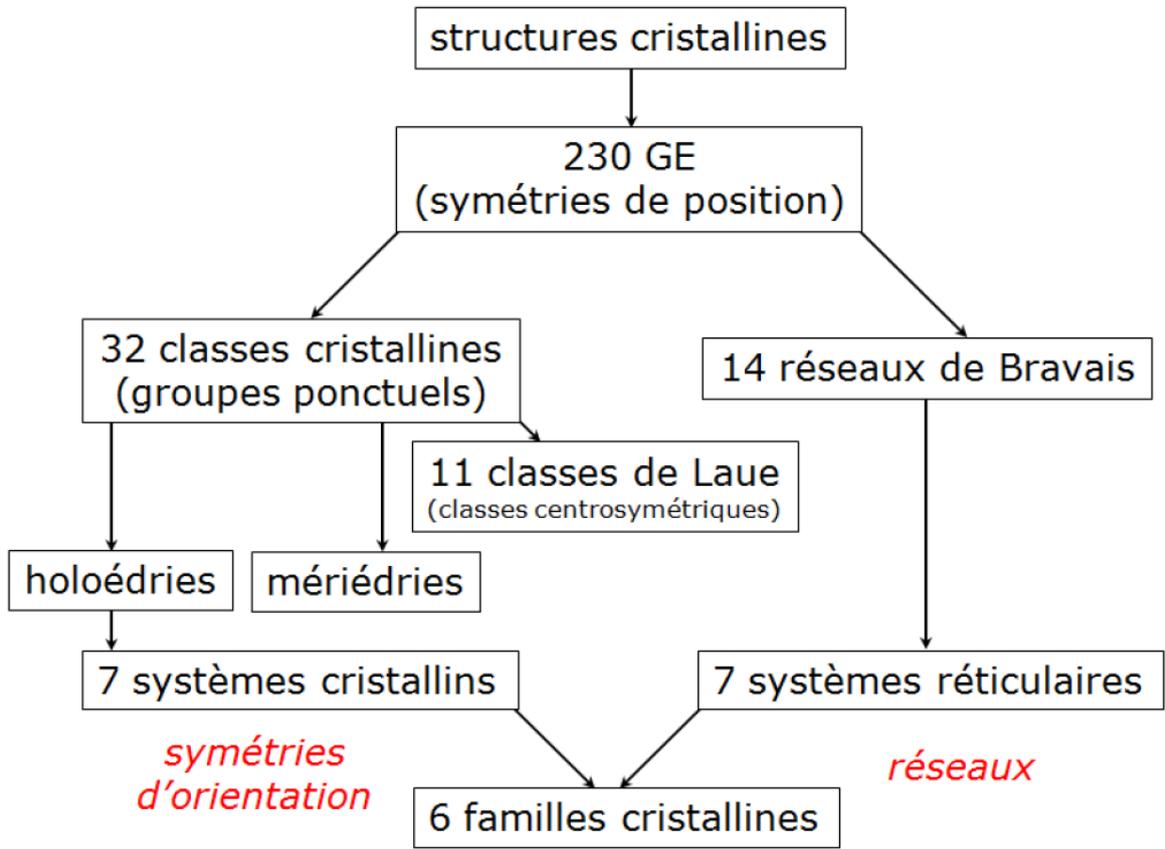
$hkl: h, k, (l)=2n$

no extra conditions

} $hkl: l=2n; (h+k=2n)$

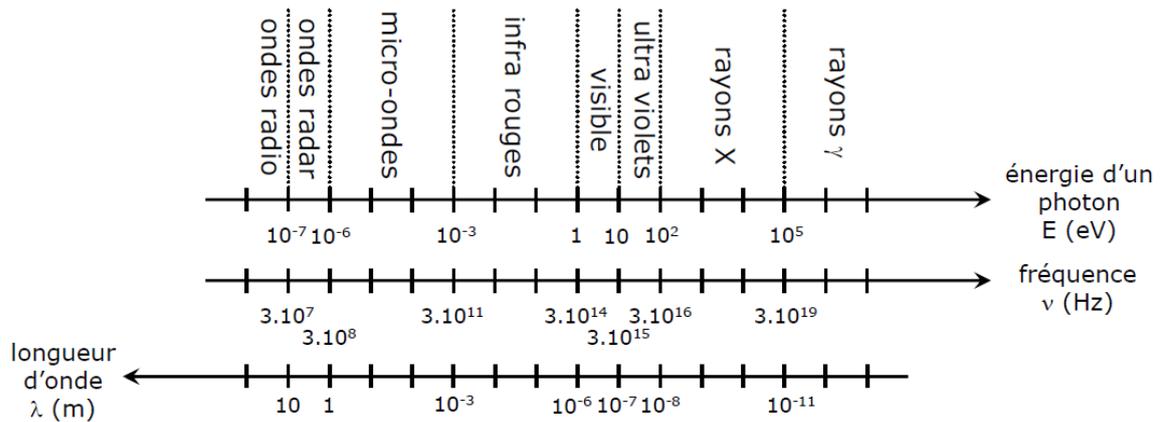
} no extra conditions

Multiplicité	Symbole de Wyckoff	i du site	1 Symétrie locale du site	Positions équivalentes liées aux éléments de symétrie
16	i	1	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; x, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, z; \bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, \bar{z}.$
8	h	h	$4/m$	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \bar{y}, x, 0; y, \bar{x}, 0.$
8	g	2	2	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$
8	f	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
4	e	4	4	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}.$
4	d	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$
4	c	$2/m$	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$
2	b	$4/m$	$4/m$	$0, 0, \frac{1}{2}.$
2	a	$4/m$	$4/m$	$0, 0, 0.$



II. Chapitre 2 : Les rayons X

A. Introduction



Rayons X : rayonnements électromagnétiques caractéristiques d'une longueur d'onde λ .

$1\text{\AA} < \lambda < 100\text{\AA}$: rayons X « mous » (peu pénétrants)

$0.1\text{\AA} < \lambda < 1\text{\AA}$: rayons X « durs » (pénétrants)

$0.5\text{\AA} < \lambda < 2.5\text{\AA}$: rayons X « mi-durs » (domaine de radiocristallographie)

$$E = \frac{12396,87}{\lambda(\text{\AA})} eV$$

Propriétés des rayons X :

- Ils pénètrent la matière « molle » et sont absorbés par la matière « dure ».
 - Permet la radiographie
- Leur longueur d'onde est du même ordre de grandeur ou plus petit que celle des distances entre les atomes des cristaux.
 - Permet l'analyse par diffraction (radiocristallographie).
- Du fait de leur énergie importante, ils ionisent les atomes.
 - Provoque des brûlures graves et des cancers.

B. Production et utilisation des RX en cristallographie

Les **rayons X** sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) que l'on appelle **anticathode**.

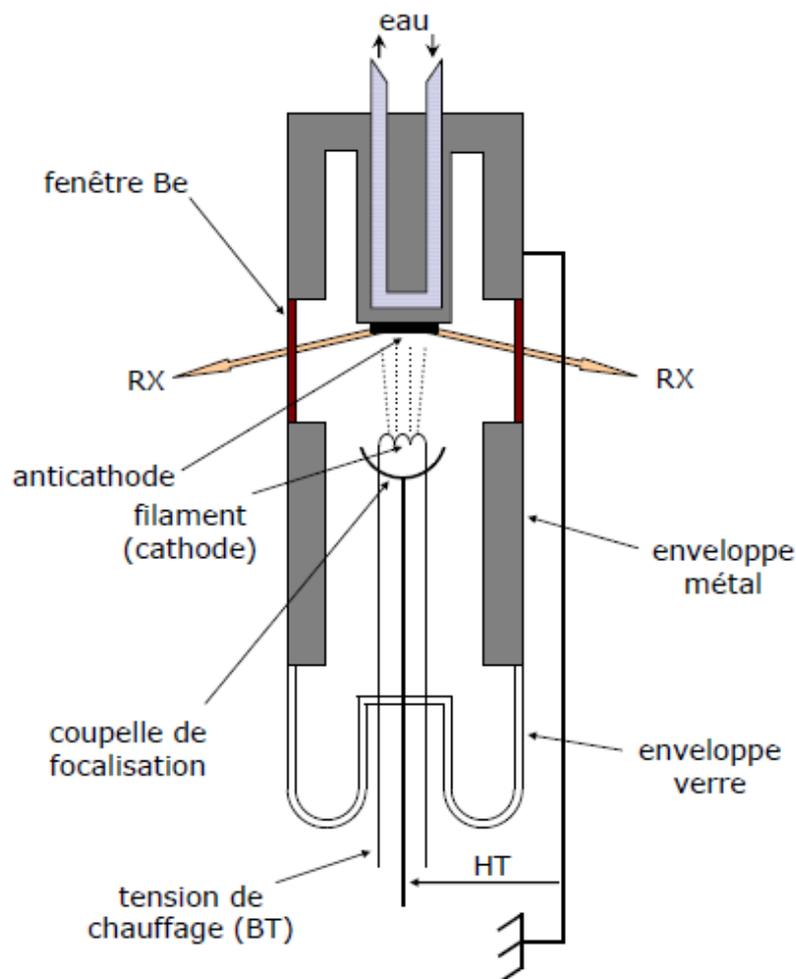
Rendement faible : $\epsilon = 1,1 * 10^{-9} * Z * V$

Exemple : tube à anticathode de Cu opérant à 30 kV, $\epsilon = 0.2\%$

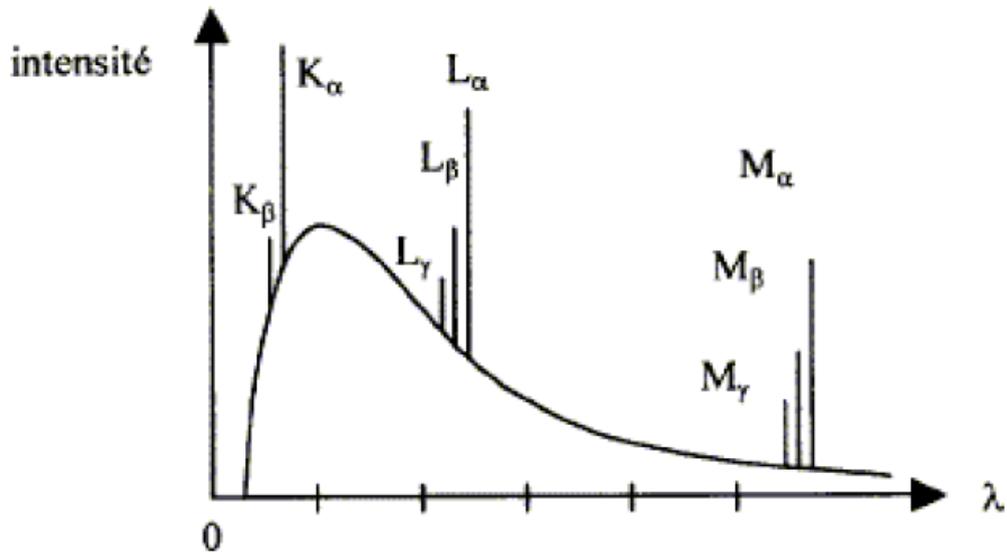
- *Presque toute l'E transportée par les électrons est transformée en chaleur (1.5 à 2 kW)*
- *Refroidissement permanent et utilisation de métaux réfractaires ou très bons conducteurs de chaleur.*

1. Tubes à rayons X

Les RX sont produits dans les tubes à vide où un faisceau d'électrons accéléré vient frapper une pièce de métal qui émet le rayonnement X sous l'effet du bombardement électronique. La différence de potentiel est appliquée entre le filament (cathode) et la cible (anticathode).



Le spectre d'émission d'une anticathode est constitué par un **fond continu** (rayonnement blanc) auquel se superpose un spectre de **raies** ($K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, \dots$)



Spectre émis par une anticathode W (100 kV)

Fond continu :

- Rayonnement de freinage (bremsstrahlung)

Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils réagissent avec les électrons de la cible.

Spectre de raies :

Il est caractéristique du métal qui constitue la cible. Il résulte de transitions électroniques entre des niveaux des atomes de la cible.

- On excite un niveau de cœur du métal cible, un électron est éjecté du niveau. On obtient un trou qui est comblé par un électron de plus haute énergie.
- Émission d'un photon ($\Delta E = E_L - E_K$)

Les **transitions permises** satisfont les **règles de sélection** :

$$\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

En radiocristallographie, on utilise un **rayonnement monochromatique**.

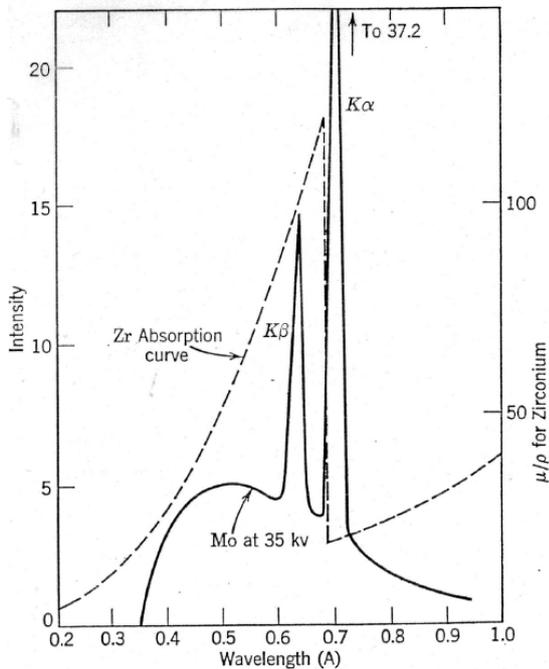
Les raies L ont une intensité comparable à celles des raies K mais n'apparaissent pas dans le spectre utilisable : λ élevée \rightarrow Absorbées dans l'air.

$$I(K_{\alpha_1}) \approx 2I(K_{\alpha_2}) \text{ et } I(K_\beta) \approx 0.2I(K_{\alpha_1})$$

$$I(K_{\alpha_1}) \gg I(\text{fond continu}) \rightarrow \text{Bruit de fond}$$

Filtres :

Ce sont des feuilles métalliques. On utilise le principe de discontinuité d'absorption.



$$\triangleright \frac{I(K\beta)}{I(K\alpha)} \approx \frac{1}{600}$$

On ne peut pas séparer K_{α_1} et $K_{\alpha_2} \rightarrow K_{\bar{\alpha}}$

Monochromateurs :

En général, c'est un monocristal. Ex : Si taillée suivant le plan réticulaire (311). Ensuite, le monocristal est courbé pour vérifier la **loi de Bragg**. \rightarrow Séparation des radiations K_{α_1} et K_{α_2} .

2. Détection

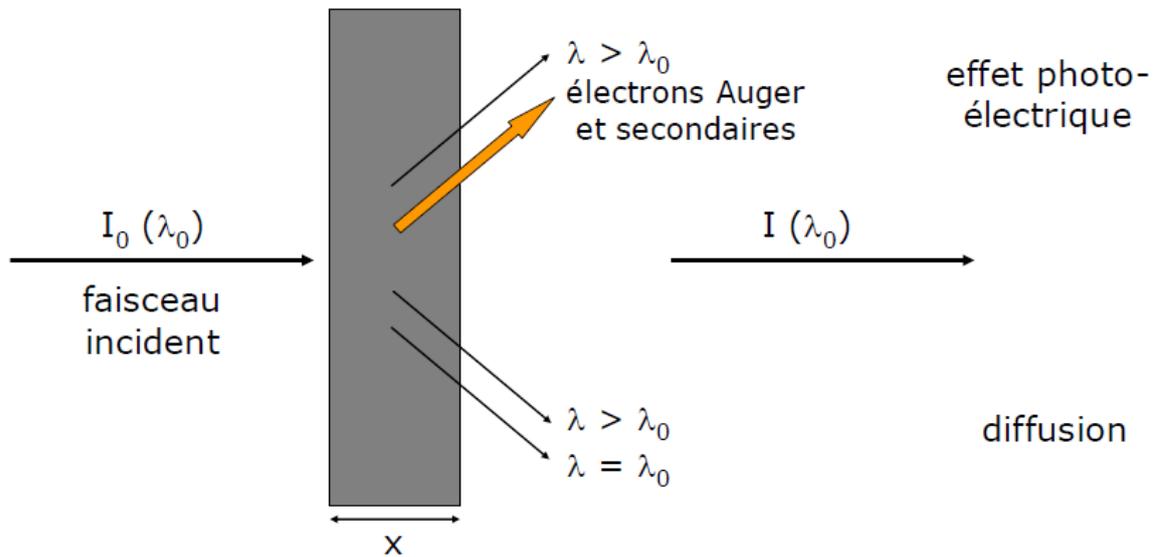
Écran fluorescent :

Les rayons X sont invisibles à l'œil mais peuvent être transformés en radiation visible.

- \triangleright Ils peuvent rendre fluorescentes certaines substances (ZnS)

Détecteurs ponctuels d'impulsions.

C. Interactions rayons X - matière



- **Interactions inélastiques** (λ modifiée) : absorption et effet Compton.
- **Interactions élastiques** (λ conservée) : diffusion Thomson.

1. Absorption

C'est la **diminution** de l'intensité du rayonnement X dans la direction du rayonnement incident. Les photons incidents cèdent la totalité de leur énergie aux atomes.

- Apparition d'un phénomène photoélectrique avec réémission de **photo-électrons** et **rayons X de fluorescence** (rayonnement parasite).

Coefficient d'absorption

$$p = \rho \cdot x$$

p : quantité de matière traversée, ρ : masse volumique, x : épaisseur de l'écran.

L'affaiblissement de l'intensité est donné par :

$$dI = -\mu \cdot I_0 \cdot dp$$

D'où (loi de Beer-Lambert) :

$$I = I_0 e^{-\mu p} = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

μp : coefficient d'absorption massique ($cm^2 \cdot g^{-1}$), $\mu \rho$: coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})

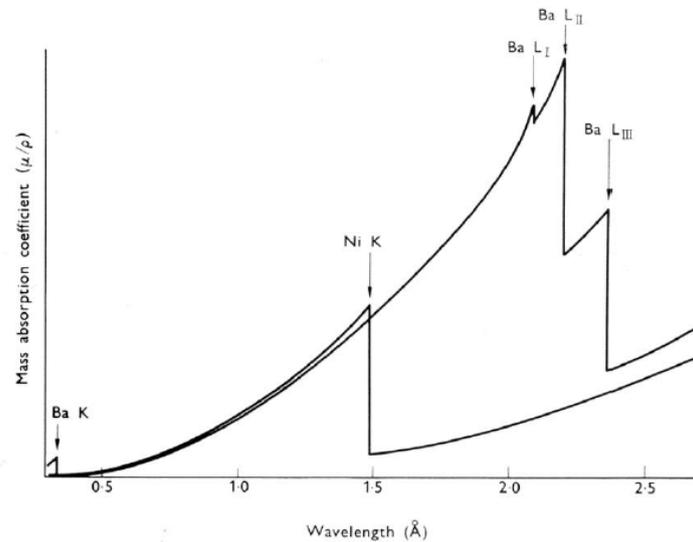
μ dépend simplement du nombre d'atomes par unité de volume.

- **Propriété additive**

Variation de μ avec λ

La courbe de variation de μ avec la longueur d'onde présente des **discontinuités** à cause de l'effet photo-électronique.

- Ionisation d'une couche (absorption maximale)



Variation du coefficient d'absorption massique μ en fonction de λ pour Ni et Ba

Variation de μ avec Z

L'absorption croît avec Z.

Applications :

- ❖ Fenêtres et écrans : fenêtres des tubes et des détecteurs en Be. Protection par des écrans de Pb.
- ❖ Filtres : filtre de Ni pour absorber la raie K_{β} de Cu.

2. Diffusion

Diffusion cohérente ou diffusion Thomson

- λ est **conservée**.

C'est une diffusion due à l'interaction entre le rayonnement X et le nuage électronique de l'atome. Chaque électron va se mettre en vibration.

- Ces vibrations sont sources d'ondes diffusées qui pourront **interférées**.
- Cette diffusion cohérente est à l'origine des **phénomènes de diffraction** localisés si le milieu diffusant est **périodique** (cas du milieu cristallin).

III. Chapitre 3 : La diffraction des rayons X

A. Le réseau réciproque

La détermination de la structure des cristaux à partir de la diffraction des RX nécessite l'utilisation de deux espaces :

- **Le réseau direct**, dans lequel on repère les positions des atomes ou ions, constituant le cristal (réseau cristallin) ;
- **Le réseau réciproque**, dans lequel on repère les directions des RX diffractés par l'objet, et à partir duquel on déduit les éléments structuraux repérables dans le réseau direct.

C'est un concept **purement géométrique** d'un réseau tel que chacun de ses nœuds comporte une relation de réciprocité avec le réseau initial.

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \xrightarrow{\text{relation de réciprocité}} \vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$$

Définition :

La base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ est définie à partir de la base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ par les relations issues des **produits scalaires** de chacun des vecteurs de base de l'autre réseau :

$$\begin{array}{lll} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 & \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \end{array}$$

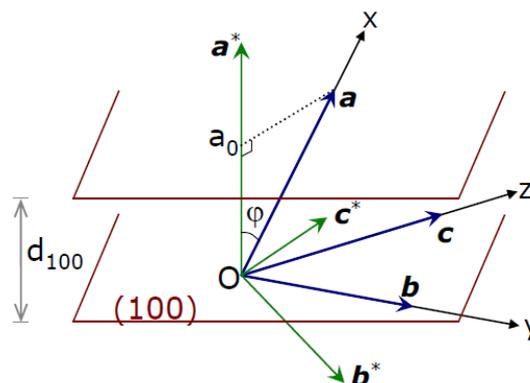
$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{c}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Où V est le volume de la maille.

Ainsi, pour \vec{a}^* :

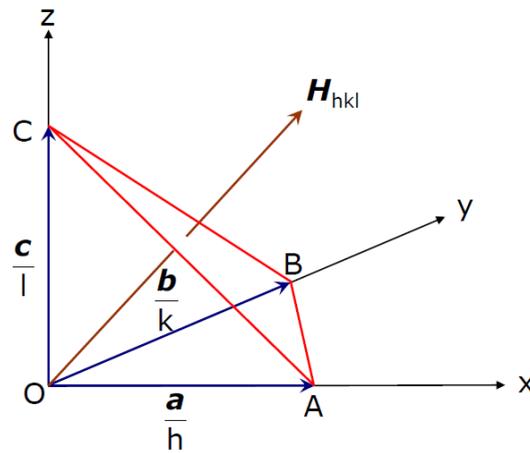
- $\vec{a}^* \perp \vec{b}$ et \vec{c} (au plan Oyz) ;
- Sens : trièdre $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ direct ;
- Module : proportionnel à l'inverse de la projection de \vec{a} sur le support de \vec{a}^* .

$$\|\vec{a}^*\| = \frac{1}{a_0} = \frac{1}{a \cdot \cos(\phi)} = \frac{1}{d_{100}}$$



Propriétés et relation avec le réseau direct :

Soient $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et ABC le plan de la famille $\{hkl\}$ le plus proche de l'origine.



$$d_{hkl} = \frac{1}{H_{hkl}}$$

- \vec{H}_{hkl} est perpendiculaire aux $\{hkl\}$ et son module est l'inverse de la distance interréticulaire.
- À chaque **famille de plans** du réseau direct, on associe un **nœud** du réseau réciproque.

Calcul de la distance interréticulaire :

L'établissement des expressions littérales de d_{hkl} est beaucoup plus simple lorsque l'on utilise le RR :

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{H}_{hkl} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* \end{aligned}$$

Cas des autres types de réseaux :

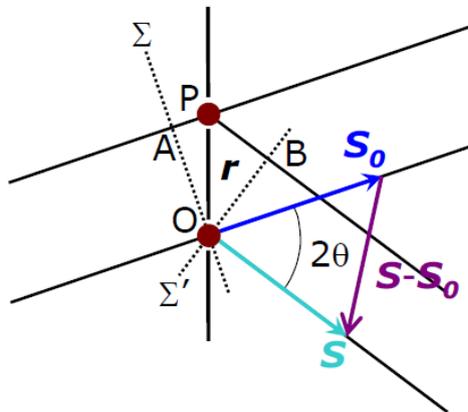
$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{X}}$$

système cristallin	X
triclinique	$\frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + \frac{2kl(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + \frac{2lh(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$
monoclinique	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
orthorhombique	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
quadratique	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
hexagonal	$\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
rhomboédrique	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$
cubique	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

B. Le caractère géométrique du phénomène de diffraction

1. Conditions de Laue

On considère une rangée de **diffracteurs ponctuels** distants de \vec{r} éclairés par une **onde plane** de vecteur d'onde \vec{S}_0 . On observe à l'infini dans la direction \vec{S} .



Différence de marche entre O et P : $\vec{AP} + \vec{PB} = \vec{r}(S - S_0)$

La **différence de phase** entre l'onde incidente et l'onde diffusée entre O et P est donc :

$$\varphi = \frac{2\pi r(\overrightarrow{S} - \overrightarrow{S_0})}{\lambda}$$

- $r(\overrightarrow{S} - \overrightarrow{S_0}) = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \varphi = \pi$

Opposition de phase, les deux diffusions s'effacent (**interférence destructive**).

- $r(\overrightarrow{S} - \overrightarrow{S_0}) = \lambda \Rightarrow \varphi = 2\pi$

Les deux diffusions s'ajoutent (**interférence constructive**), **diffraction**.

On pose $\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S_0}}{\lambda} \Rightarrow \varphi = 2\pi \vec{r} \vec{H}$

Pour qu'il y ait interférence constructive ($\varphi = 2\pi n$), il faut que $\vec{r} \vec{H} = n, n \in \mathbb{Z}$.

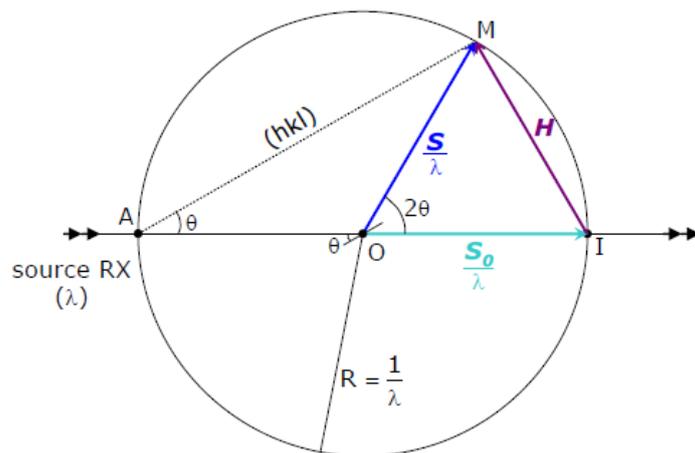
Conditions de Laue :

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{a} \cdot \mathbf{H} = h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{H} = k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{H} = l \end{array} \right\} \text{équations de Laue}$$

Chaque direction de diffraction sera caractéristique d'un triplé h, k, l.

On utilise souvent deux autres **formulations équivalentes** des conditions de Laue : la **construction d'Ewald** et la **loi de Bragg**.

2. Construction d'Ewald



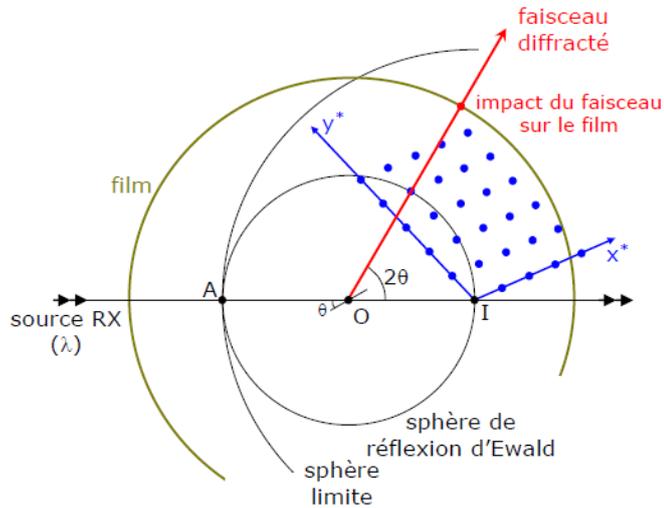
Si le vecteur $\vec{OM} = \vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S_0}}{\lambda}$

- ⇒ OM une direction de diffraction ;
- ⇒ M est un nœud du RR ;
- ⇒ L'extrémité de S_0 est l'origine de H donc origine du RR ;
- ⇒ La droite AM est || aux plans réticulaires donnant lieu à diffractions.

Avec un cristal orienté de manière **aléatoire**, il n'y en général pas de rayon diffracté.

- Il faut **tourner** le cristal autour de O pour ramener un nœud du RR sur la sphère.

Lors de la rotation du cristal autour de O, le RR tourne autour de I.



3. Relation de Bragg

D'après la construction d'Ewald : $\vec{IM} = \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

Avec : $\sin \theta = \frac{H}{\frac{2}{\lambda}}$. Or $H = \frac{1}{d_{hkl}}$

- On en déduit la relation qui constitue la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

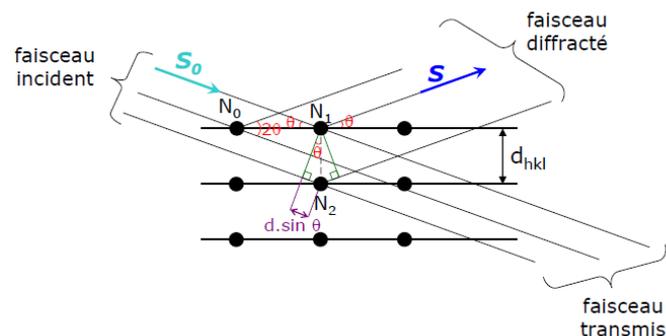
Remarque :

Sois la famille de plans $\{hkl\}$ et la famille de plans $\{HKL\}$ telle que $(HKL) = (nh nk nl)$

- On a $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$

La **loi de Bragg** peut donc aussi s'écrire : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{HKL} = n\lambda$

Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg



Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés et si le faisceau diffracté suit les lois de Descartes.

- Angles d'incidence et de diffraction **égaux**
- **Égalité** des chemins optiques pour N_0 et N_1

Différence de marche entre N_1 et N_2 : $2d \cdot \sin \theta$

Accord de phase entre les ondes de différents plans si la différence de marche est égale à $n\lambda$ ($n \in \mathbb{N}$).

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

C. Intensité des rayons diffractés

1. Facteur de structure

Ce sont les électrons qui sont les **agents de diffusion** des RX.

Un cristal est constitué de petits éléments de volume qui définissent la **densité électronique**.

À chaque centre atomique est associé son nuage de densité électronique. $\rightarrow \rho(\vec{r}) \neq 0$, nuage électronique de l'un des j atomes, décrit par \vec{r}_j et $\rho_j(\vec{r}_j)$.

- Densité électronique d'une maille : $\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r}_j) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$

Transformée de Fourier de la densité électronique d'une maille :

$$F_s = \sum_j \int_{V_{\text{maille}}} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} dV$$

En posant $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_j + \vec{r}_j$:

$$F_s = \sum_j \underbrace{\left[\int_{V_{\text{atome}}} \rho_j(\vec{r}' - \vec{r}_j) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}' - \vec{r}_j} dV \right]}_{\text{Facteur de diffusion atomique: } f_j} e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j}$$

Et donc :

$$F_s = \sum_j f_j e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j}$$

Cette somme qui fait intervenir la position de tous les atomes dans la maille est appelée facteur de structure : c'est l'amplitude diffusée par l'ensemble des atomes d'une maille.

- ➔ $I \propto |F_s|^2$
- ➔ $I \propto F_s \cdot F_s^*$

Avec $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et $\vec{r}_j = \vec{x}_j a + \vec{y}_j b + \vec{z}_j c$

$$\Leftrightarrow \vec{H} \cdot \vec{r}_j = h\vec{x}_j + k\vec{y}_j + l\vec{z}_j$$

*I étant mesurable, on peut accéder au **module** du facteur de structure $|F_H|$ mais la **phase** φ n'est pas accessible par l'expérience et ne peut qu'être calculée.*

Cas particulier des structures centrosymétriques : $x, y, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

$$A = 2 \sum_j f_j \cos(2\pi)(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B = 0$$

$\Rightarrow \tan \varphi = 0$ donc $\varphi = 0$ ou π

F_s est donc une grandeur réelle positive ou négative. On ne parle plus de phase du F_s mais de signe.

2. Loi de Friedel

$$F_{S(hkl)} = F_{S(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}^*$$

De même,

$$F_{S(hkl)}^* = F_{S(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$$

$\Rightarrow I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

*Les intensités de réflexions (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sont égales même si le cristal est **non centrosymétrique**.*

→ La figure de diffraction possède toujours un centre de symétrie. On détermine la **classe de Laue** d'un cristal mais pas son **GPS**.

Extinctions symétriques

Les éléments de symétrie vont introduire des **lois d'existence** pour les diffractions.

Ex :

- *Ccca*
 - *C* : Mode *C*
 - *cca* : Système orthorhombique, GPS *mmm*
 - *c* : miroir $\perp O_x$
 - *c* : miroir $\perp O_y$
 - *a* : miroir $\perp O_z$

Vu que nous sommes en mode *C* :

$$\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} x + \frac{1}{2} \\ y + \frac{1}{2} \\ z \end{matrix}$$

$$F_S = \sum_j f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} (1 + e^{i\pi(h+k)})$$

- Si $h + k$ pair, $\left. \begin{array}{l} \cos(\pi(h + k)) = 1 \\ \sin(\pi(h + k)) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow F_s = 2 \sum_j f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$
- Si $h + k$ impair, $\left. \begin{array}{l} \cos(\pi(h + k)) = -1 \\ \sin(\pi(h + k)) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow F_s = 0$ (Raie interdite)

⇒ (101) n'existe pas

Origine de l'extinction	Plans affectés	Conditions d'existence
mode P	hkl	aucune
mode A		$k+l = 2n$
mode B		$h+l = 2n$
mode C		$h+k = 2n$
mode I		$h+k+l = 2n$
mode F		h, k, l tous pairs ou tous impairs
mode R indexé dans système hexagonal (observe)		$-h+k+l = 3n$
mode R indexé dans système hexagonal (reverse)	$h-k+l = 3n$	

Origine de l'extinction	Plans affectés	conditions d'existence
b (100)	0kl	$k = 2n$
c (100)		$l = 2n$
n (100)		$k+l = 2n$
d (100)		$k+l = 4n$
a (010)	h0l	$h = 2n$
c (010)		$l = 2n$
n (010)		$h+l = 2n$
d (010)		$h+l = 4n$
a (001)	hk0	$h = 2n$
b (001)		$k = 2n$
n (001)		$h+k = 2n$
d (001)		$h+k = 4n$
c (110)	hhl	$l = 2n$
n (110)		$2h+l = 2n$
d (110)		$2h+l = 4n$

Origine de l'extinction	Plans affectés	conditions d'existence
$2_1, 4_2 // [100]$ $4_1, 4_3 // [100]$	h00	$h = 2n$ $h = 4n$
$2_1, 4_2 // [010]$ $4_1, 4_3 // [010]$	0k0	$k = 2n$ $k = 4n$
$2_1, 4_2, 6_3 // [001]$ $3_1, 3_2, 6_2, 6_4 // [001]$ $4_1, 4_3 // [001]$ $6_1, 6_5 // [001]$	00l	$l = 2n$ $l = 3n$ $l = 4n$ $l = 6n$
$2_1 // [110]$	hh0	$h = 2n$

Ex : *Ccca*

- $c \perp O_x \Rightarrow h = 0$
 - (0kl) existent si $l = 2n$. De plus, $k = 2n$ car $h + k = 2n$ (mode C)
 - (001), (012) n'existent pas.
- $c \perp O_y \Rightarrow k = 0$
 - (h0l) existent si $l = 2n$. De plus, $h = 2n$ car $h + k = 2n$ (mode C)
 - (202) existe.
- $a \perp O_z \Rightarrow l = 0$
 - (hk0) existent si $h = 2n$

Cas particulier du système cubique

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{\Sigma}{a^2} \Rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{\Sigma}}$$

$$d_1 = \frac{a}{\sqrt{\Sigma_1}} \quad d_n = \frac{a}{\sqrt{\Sigma_n}} \quad \Rightarrow \quad \frac{d_n}{d_1} = \sqrt{\frac{\Sigma_1}{\Sigma_n}}$$

d_1 est la première raie possible du diffractogramme qui dépend du type du réseau.

Mode *P*
(hkl)
Aucune condition
1^{ère} raie (100)

Mode *I*
(hkl)
 $h + k + l = 2n$
1^{ère} raie (110)

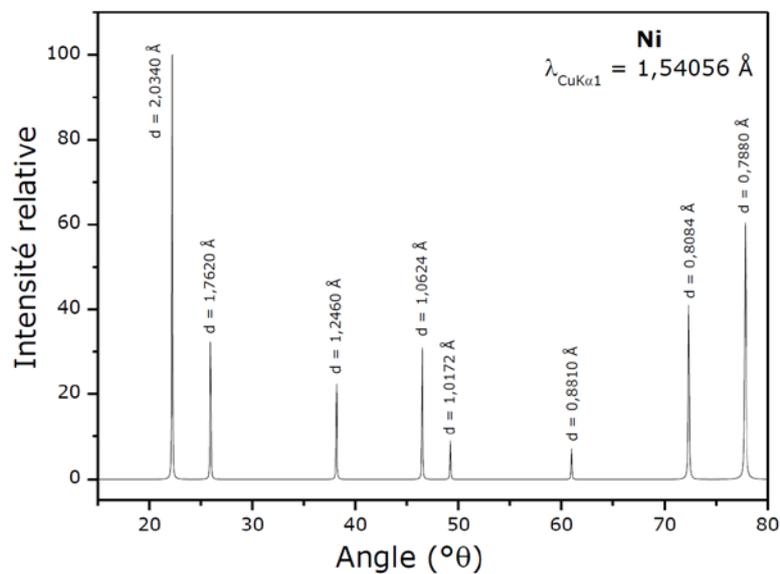
Mode *F*
(hkl)
 $h + k, k + l, h + l = 2n$
1^{ère} raie (111)

Tableau des raies possibles avec la suite des valeurs de $\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$

hkl	P tous h, k, l	I $h+k+l = 2n$	F $h+k, k+l, h+l = 2n$
100	1		
110	2	2	
111	3		3
200	4	4	4
210	5		
211	6	6	
220	8	8	8
300, 221	9		
310	10	10	
311	11		11
222	12	12	12
320	13		
321	14	14	
400	16	16	16
410, 322	17		
411, 330	18	18	
331	19		19
420	20	20	20
421	21		
332	22	22	
422	24	24	24
500, 430	25		

Ex : Ni

⇒ On utilise la loi de Bragg pour déterminer d_{hkl}



d_{hkl}	$\frac{d_n}{d_1}$	P	I	F	(hkl)	a
2.0340	1				(111)	3.5229
1.7620	0.866	0.707	0.707	0.866	(200)	3.5240
1.2460	0.612	0.612	0.577	0.612	(220)	3.5242
1.0624	0.522	0.5	0.5	0.522	(311)	3.5236
1.0172	0.5	0.447	0.447	0.5	(222)	3.5237
0.8810	0.433	0.408	0.408	0.433	(400)	3.5240
0.8084	0.397	0.397	0.353	0.397	(331)	3.5237
0.7880	0.387	0.333	0.353	0.387	(420)	3.5240

Les modes P et I sont dissociables à partir de la 7^{ème} raie !

Indexation du diffractogramme = mettre les (hkl) sur les pics.

$$a = 3.5238 \text{ \AA}$$