

Notions essentielles de diffraction de RX par un solide cristallisé

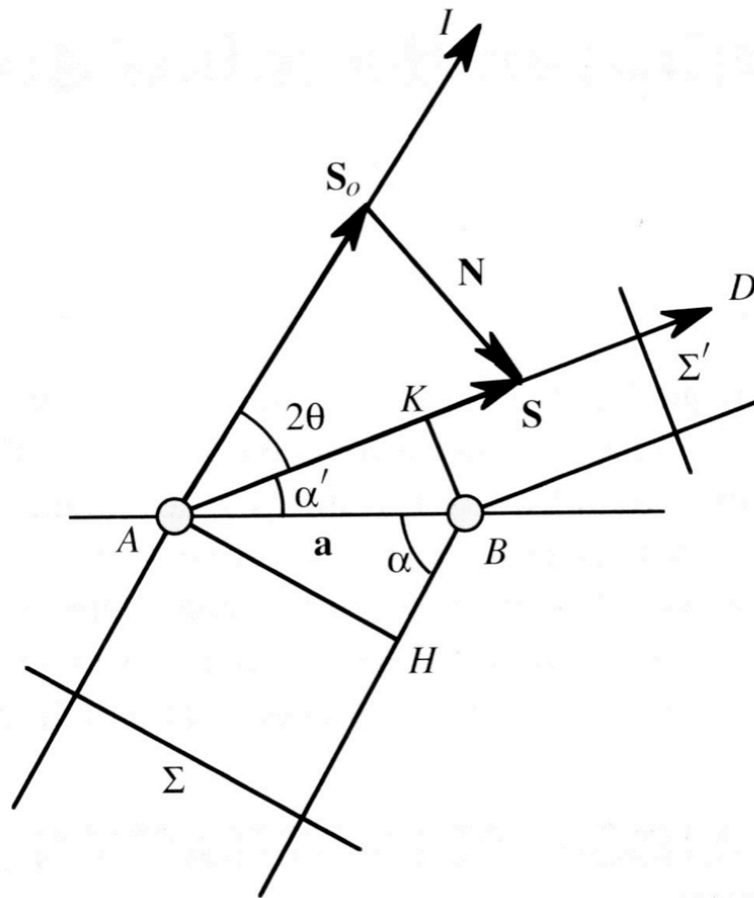
La diffraction des rayons X (DRX) est une des principales techniques d'étude non destructives des matériaux cristallins. L'interaction du rayonnement monochromatique (rayonnement X) avec la matière ordonnée produit une figure de diffraction qui est caractéristique du matériau étudié et peut être considérée comme une « empreinte digitale ».

La structure réticulaire des cristaux et la nature vibratoire des rayonnements X dont les longueurs d'ondes ($\sim 1\text{\AA}$) sont du même ordre de grandeur que les distances interplanaires autorisent le phénomène de diffraction. Si un faisceau de rayons X est dévié d'un angle 2Θ par le matériau, alors les faisceaux incidents et réfléchis font un angle Θ avec une seule famille de plans réticulaires du matériau étudié dont la distance interplanaire est relié à l'angle Θ par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\Theta = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

$$|\mathbf{S}_o| = |\mathbf{S}| = \frac{1}{\lambda}$$



$$h=+1$$

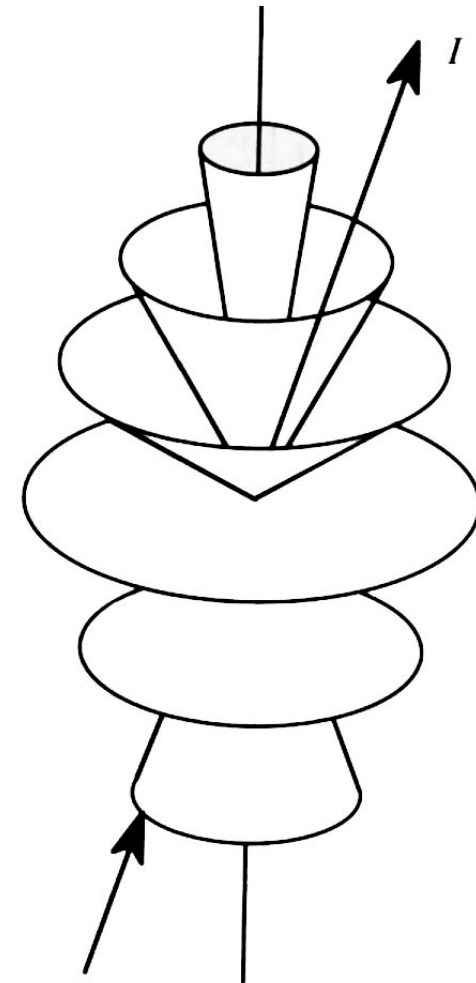
$$h=0$$

$$h=-1$$

$$h=-2$$

$$h=-3$$

$$h=-4$$



Conditions de diffraction : accord de phase.

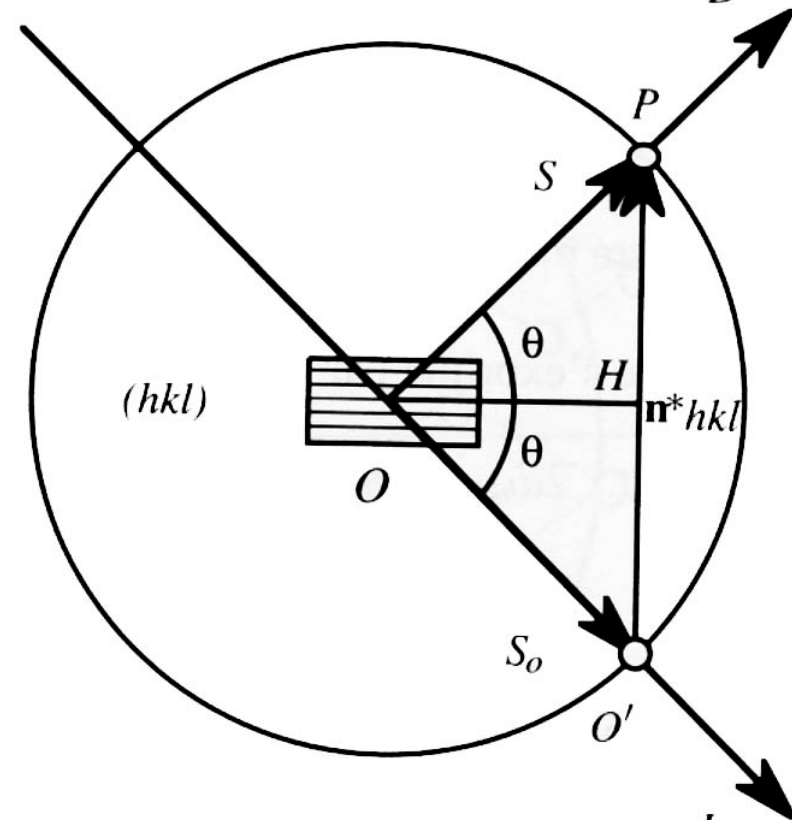
$$|a| \left(\frac{1}{\lambda} \cos \alpha' - \frac{1}{\lambda} \cos \alpha \right) = h \quad |a| (|\mathbf{S}| \cos \alpha' - |\mathbf{S}_o| \cos \alpha) = h = a(\mathbf{S} - \mathbf{S}_o)$$

En posant $\mathbf{S} - \mathbf{S}_o = \mathbf{N}$, on obtient :

$a\mathbf{N} = h$ --> en trois dimensions : $a\mathbf{N}=h$; $b\mathbf{N}=k$; $c\mathbf{N}=l$; $\mathbf{N}$ est vecteur du réseau réciproque

Construction d'Ewald

Si S représente la direction du faisceau diffracté et que son module est choisi égal à $1/\lambda$, alors on montre que $S - S_0 = n^*_{hkl}$

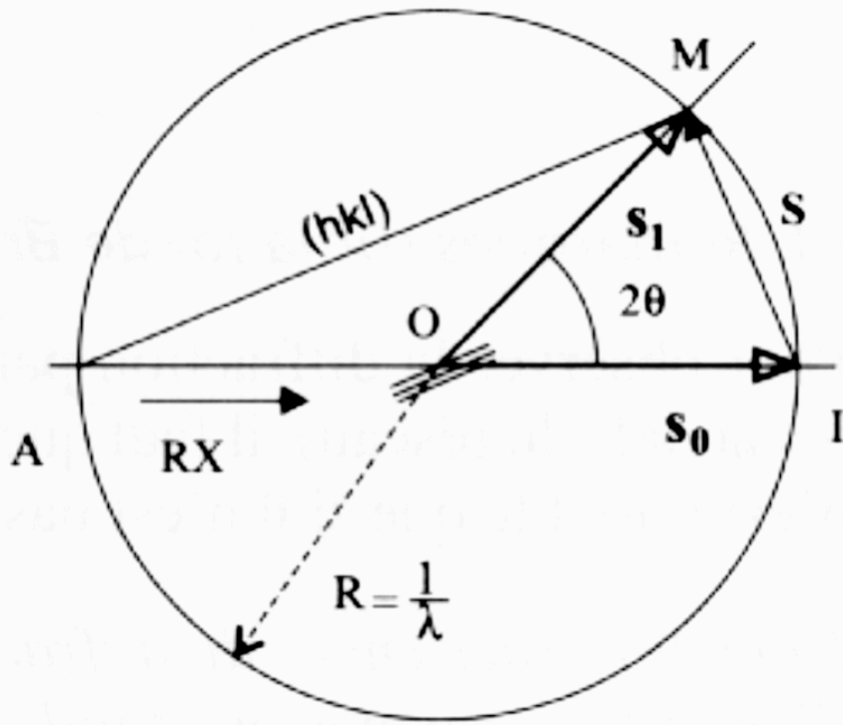


On retrouve aisément la relation de Bragg grâce à cette construction :

Dans le triangle OHP ,

$$\sin\theta = (|n^*_{hkl}|/2)/(1/\lambda).$$

$$D'où : (2\sin\theta)/|n^*_{hkl}| = \lambda$$

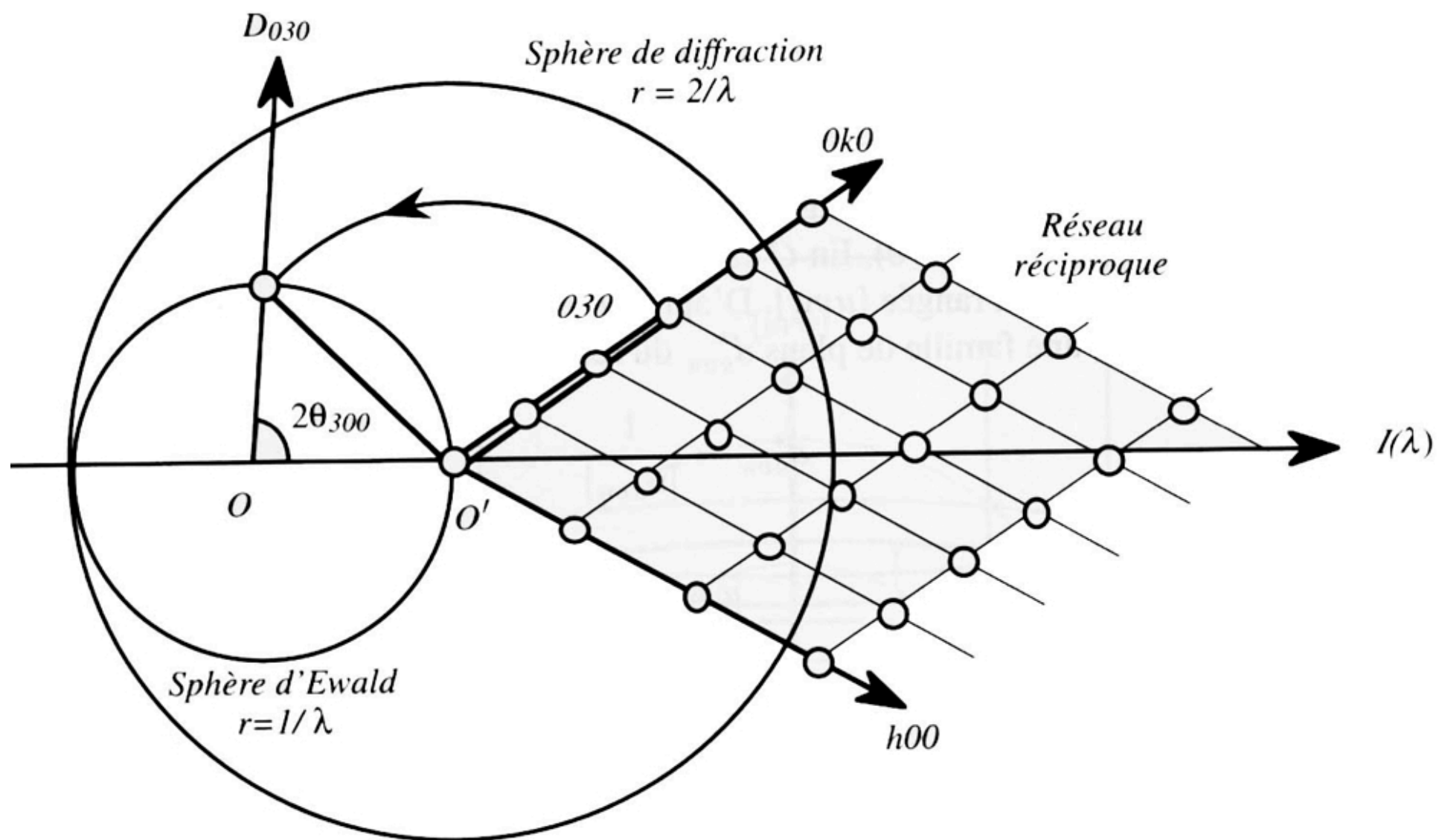


Ainsi, l'origine du réseau réciproque est l'extrémité du vecteur S_0 .

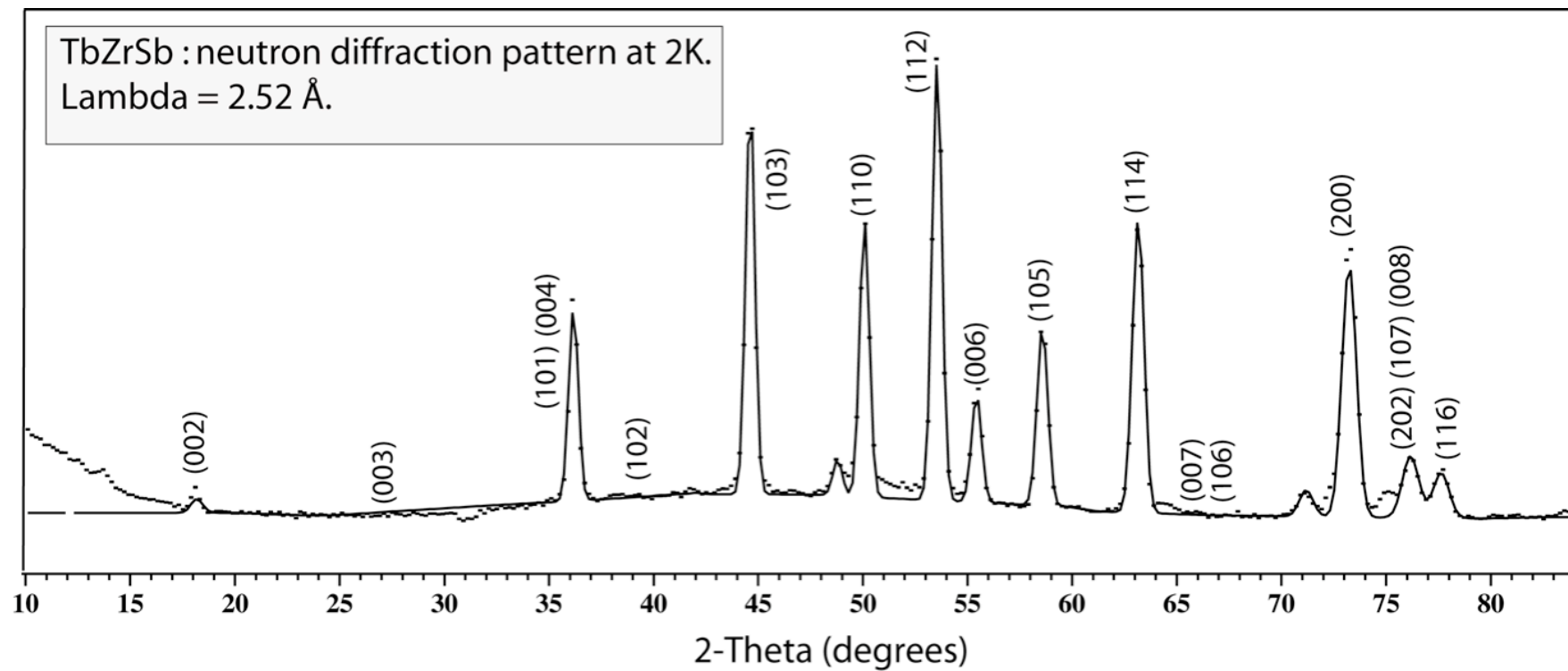
L'extrémité du vecteur S est donc le noeud hkl du réseau réciproque.

On voit par ailleurs très facilement dans cette construction la limitation du nombre de noeuds diffractés observables :

$$0 \leq |n^*_{hkl}| \leq 2/\lambda$$



- La position angulaire des faisceaux diffractés est une fonction de la géométrie de la maille élémentaire, caractéristique de la substance cristallisée. La relation de Bragg rend compte de cet aspect de la diffraction des rayons X.
- Si on soumet un échantillon polycristallin à un faisceau X monochromatique, du fait de la répartition aléatoire et statistique des très nombreux microcristaux constitutifs de l'échantillon, toutes les familles de plans réticulaires seront en position de diffraction simultanément. Expérimentalement, la collecte (sur compteur électronique ou sur film photographique) de l'ensemble des faisceaux diffractés conduit à un cliché de diffraction ou **diffractogramme**.



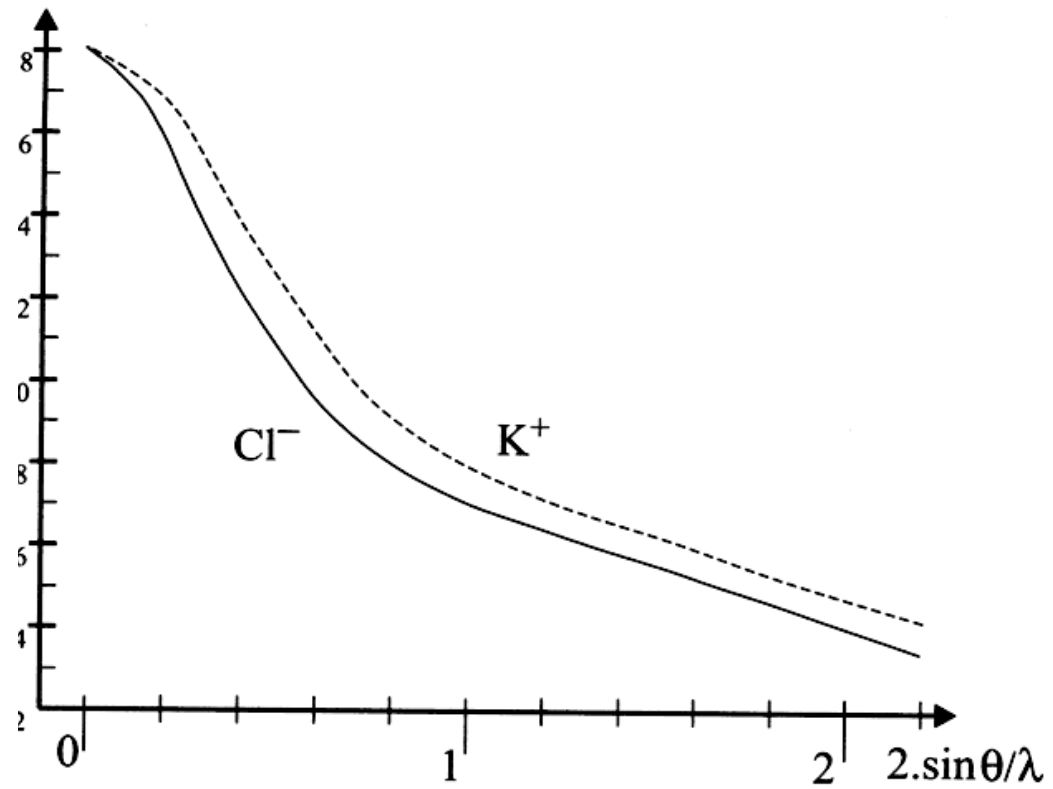
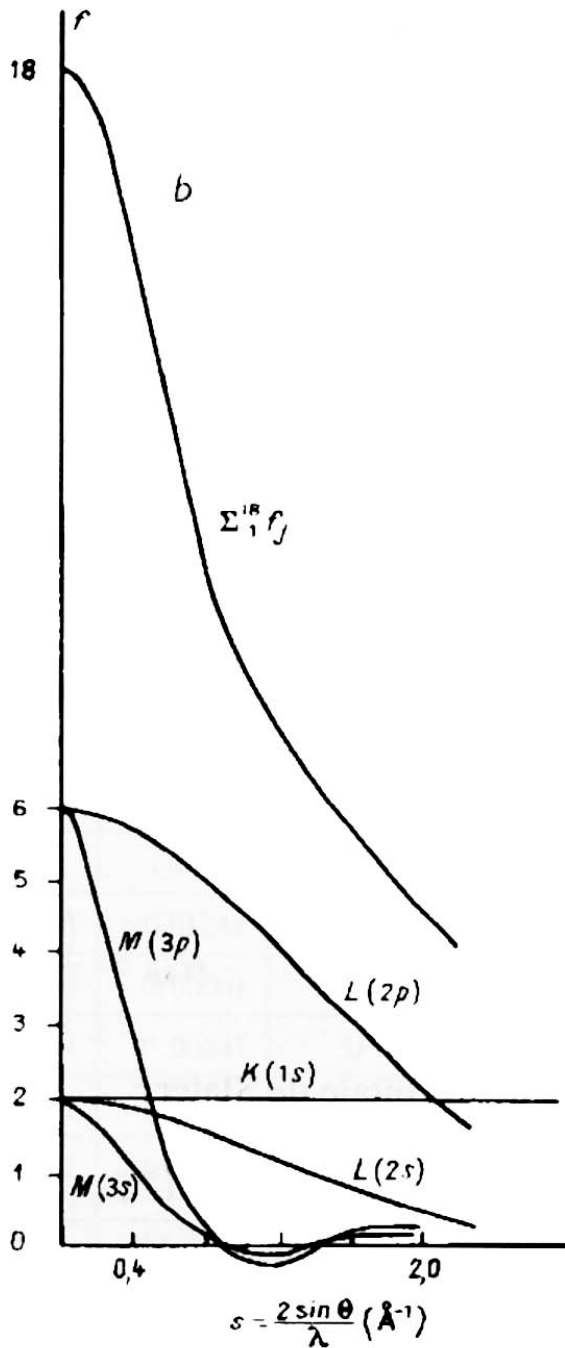
TbZrSb $I4/m \ m \ m$
 $a = 4,5 \text{ \AA}$
 $c = 16,4 \text{ \AA}$

L'intensité des faisceaux diffractés (surface intégrée du pic) dépend quant à elle de la nature (nombre d'électrons) et de la position des atomes dans cette maille élémentaire.

En effet, le rayonnement X électromagnétique interagit avec les nuages électroniques des atomes constituant le matériau. On comprend donc que l'intensité d'un faisceau diffracté dépende à la fois de la position de l'atome et d'un facteur électronique (f_j) spécifique de la structure électronique de l'atome considéré.

Ceci signifie que deux substances cristallisant dans la même maille élémentaire mais dont les atomes constitutifs sont différents ou occupent des sites différents, présenteront des clichés peu semblables du point de vue de la distribution de l'intensité des faisceaux diffractés (sauf si les atomes ont des facteurs de diffusion f_j très voisins).

Les théories physiques rendent aujourd'hui bien compte du phénomène de la diffraction des rayons X. L'intensité du faisceau diffracté est décrite par une expression mathématique liant les coordonnées des atomes de la maille, leur facteur de diffusion électronique (f_j) et les indices h, k, l de la famille de plans en position de diffraction (indices de Miller).



Évolution des valeurs du facteur de diffusion atomique de K^+ et de Cl^- en fonction de $2 \sin \theta / \lambda$. (λ en $\text{\AA}$.)

* $f_j = Z$ à $\theta = 0$

* f_j décroît avec $\sin \theta / \lambda$

$$I_{hkl} = k \cdot F(hkl)^2$$

où I_{hkl} est l'intensité d'un pic de diffraction, k une constante qui englobe des paramètres expérimentaux, le facteur de Lorentz, la polarisation, la multiplicité (m) d'une famille de plans (par exemple : dans une maille élémentaire cubique, la raie (100) à une multiplicité de 6 puisque les 6 plans suivants sont équivalents (même d_{hkl} donc même position angulaire sur le diffractogramme) : (100), (010), (001), (-100), (0-10) et (00-1)) et le facteur de structure qui englobe les facteurs de Debye U (d'agitation thermique).

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n_{\text{maille}}} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-(8\pi U \sin^2 \theta) / \lambda^2}$$

où n est le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire, $\frac{8\pi U}{\lambda^2} = B$, est appelé facteur d'agitation thermique. Son ordre de grandeur : de 1 à 5 Å.

Il est donc théoriquement possible de calculer et même de simuler un diffractogramme.

NB : la fonction densité électronique ((x,y,z)) est la transformée de Fourier du facteur de structure.

Remarques sur l'intensité diffractée par DRX

L'étude de la diffusion cohérente de type Thomson amène à (pour 1 centre diffuseur) :

$$I_{\text{élastique}} = I_0 (r_e/r)^2 \cdot P(\theta)$$

Avec r_e le rayon de l'électron.

Ceci nous montre que c'est le nuage électronique qui va contribuer de manière prépondérante à cette diffusion de Thomson (1840 fois plus que le noyau).

Si on considère maintenant la diffusion des rayons X par la matière (un grand nombre de centres diffuseur) :

$$A_s = A_{\text{élastique}} \cdot \rho(r) e^{i2\pi r \cdot S} \cdot dV_R$$

A_s est la transformée de Fourier de la densité électronique.
 A_s est une fonction complexe.

$$A_S = A_S \cdot e^{i2\pi\Phi(S)}$$

$$\text{et } I_S = A_S \cdot A_S^*$$

Si $\rho(r)$ est connue, il est possible de calculer **A_S** et donc **I_S** .

Par contre, la mesure de l'intensité ne permet pas de déterminer la phase A_S . **Il faut trouver un moyen de déterminer la phase** : approche mathématique (méthode directe, Patterson, etc...), hypothèse structurale suivie d'un test de validité avec facteur de confiance R ($(\Sigma(I_{obs} - I_{cal}) / \Sigma(I_{obs}))$)

Dans le cas d'un cristal, le calcul fait intervenir une fonction d'interférence (liée à la périodicité du réseau). Tout calcul fait, on trouve :

$$F(hkl) = \sum_{j=1} f_j \cdot e^{i2\pi r_j \cdot S} \cdot e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2}$$

$$\text{Et } I_{hkl} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

On remarque alors (loi de Friedel) :

Comme
$$F(-h-k-l) = \sum_{j=1} f_j \cdot e^{-i2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}} \cdot e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2}$$

et donc
$$I_{-h-k-l} = I_{hkl}$$

On dit que l'expérience de diffraction rajoute un centre de symétrie au cristal.

Ainsi, dans un premier temps, on détecte à l'examen des tâches de diffraction un des 11 groupes de Laue (11 groupes de symétrie centrosymétriques).

Dans un deuxième temps, l'examen des éventuelles extinctions systématiques permet de déterminer le groupe d'espace.

L'intensité diffractée s'écrit finalement :

$$I_{hkl} = C(t) \cdot m \cdot LP \cdot Abs \cdot F_{hkl} F_{hkl}^*$$



$C(t)$ = constante de temps et d'appareil de mesure

m = multiplicité

LP = Lorentz-Polarisation

Abs = absorption



Aspect
géométrique
Bragg - d_{hkl}

Construction
du motif
 $F(hkl)$

Extinctions systématiques des intensités diffractées.

- L'existence de mode réseau et d'opérateurs de symétrie translatatoires entraîne des intensités diffractées strictement nulles pour certaines valeurs de h , k et l .
- Nous présentons ici le calcul dans le cas du **mode de réseau I**, un **miroir de type a** perpendiculaire à l'axe c et un **axe hélicoïdal 4_1** le long de l'axe c .
- On donnera en conclusion un tableau général pour l'interprétation des extinctions systématiques.

Extinctions systématiques provoquées par un mode de réseau I.

Mode de réseau I :

A chaque position x, y, z est associée 1 autre position :

$$x+1/2, y+1/2, z+1/2$$

Le facteur de structure générale pour toute intensité diffractée dans un mode I sera donc :

$$F_{hkl} = \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} + \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i[h(1/2+x_j) + k(1/2+y_j) + l(1/2+z_j)]}$$

Cette relation s'écrit encore :

$$F_{hkl} = \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} [1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

L'annulation de F_{hkl} dépend de l'annulation du terme entre crochet :

$$1 + e^{\pi i(h+k+l)} = 0 \quad \text{si} \quad h + k + l = 2n + 1$$

$$1 + e^{\pi i(h+k+l)} = 2 \quad \text{si} \quad h + k + l = 2n$$

Ainsi lorsque la somme des indices de Miller est impaire, le facteur de structure (et donc I_{hkl}) est strictement nul.

L'ensemble des tâches de diffraction s'indexe donc selon la condition : $h+k+l = 2n$.

Le facteur de structure vaut alors :

$$F_{hkl} = 2 \cdot \sum_{j/2} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

N.B.: *Le réseau réciproque d'une maille de type I est une maille réciproque de type F. (et vis versa)*

Conditions de présence des tâches de diffraction pour les modes de réseau :

- Mode I : $h+k+l = 2n$
- Mode F : h, k, l de même parité.
- Mode A : $k+l = 2n$
- Mode B : $h+l = 2n$
- Mode C : $h+k = 2n$

Extinctions systématiques provoquées par un miroir de type a perpendiculaire à l'axe c.

Miroir de type a perpendiculaire à c :

A chaque position x, y, z est associée 1 autre position équivalente : $x+1/2, y, -z$.

Le facteur de structure générale pour toute intensité diffractée sera donc :

$$F_{hkl} = \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} + \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i[h(1/2+x_j) + ky_j - lz_j]}$$

Cette relation s'écrit encore pour $l=0$ (donc pour les plans (hko)).

$$F_{hk0} = \sum_{j/2} f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j)} [1 + e^{\pi i h}]$$

L'annulation de F_{hk0} dépend de l'annulation du terme entre crochet :

$$1 + e^{\pi i h} = 0 \quad si \quad h = 2n + 1$$

Ainsi lorsque h est impair, le facteur de structure F_{hk0} (et donc I_{hk0}) est strictement nul.

Type de réflexion	Conditions de présence	Interprétation de l'extinction
hkl	$h + k + l = 2n$ h, k, l tous pairs ou tous impairs $h + k = 2n$ $k + l = 2n$ $l + h = 2n$ $-h + k + l = 3n$ $h + k + l = 3n$	Mode de réseau I Mode de réseau F Mode de réseau C Mode de réseau A Mode de réseau B Réseau rhomboédrique indexé dans le système hexagonal Réseau hexagonal indexé dans le système rhomboédrique
okl	$k = 2n$ $l = 2n$ $k + l = 2n$ $k + l = 4n$	Plan (100) avec glissement de type b Plan (100) avec glissement de type c Plan (100) avec glissement de type n Plan (100) avec glissement de type d
hol	$h = 2n$ $l = 2n$ $h + l = 2n$ $h + l = 4n$	Plan (010) avec glissement de type a Plan (010) avec glissement de type c Plan (010) avec glissement de type n Plan (010) avec glissement de type d
hko	$h = 2n$ $k = 2n$ $h + k = 2n$ $h + k = 4n$	Plan (001) avec glissement de type a Plan (001) avec glissement de type b Plan (001) avec glissement de type n Plan (001) avec glissement de type d
hhl	$l = 2n$ $h + l = 2n$ $2h + l = 4n$	Plan (110) avec glissement de type c Plan (110) avec glissement de type n Plan (110) avec glissement de type d
hoo	$h = 2n$ $h = 4n$	Axe hélicoïdal // [100] 2_1 ou 4_2 Axe hélicoïdal // [100] 4_1 ou 4_3
oko	$k = 2n$ $k = 4n$	Axe hélicoïdal // [010] 2_1 ou 4_2 Axe hélicoïdal // [010] 4_1 ou 4_3
ool	$l = 2n$ $l = 3n$ $l = 4n$ $l = 6n$	Axe hélicoïdal // [001] 2_1 4_2 6_3 Axe hélicoïdal // [001] 3_1 3_2 6_2 6_4 Axe hélicoïdal // [001] 4_1 4_3 Axe hélicoïdal // [001] 6_1 6_5
hho	$h = 2n$	Axe hélicoïdal // [110] 2_1