

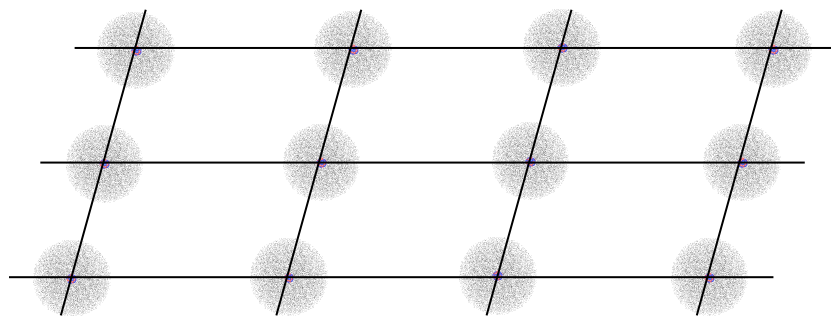
TD n°4 : DIFFRACTION

RAPPEL : Symétries

Nous nous proposons dans ce paragraphe de calculer l'intensité diffractée par un cristal constitué d'atomes identiques.

Pour une démonstration plus rigoureuse, il est conseillé de consulter par exemple le cours de Sylvain Ravy (<http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article531>)

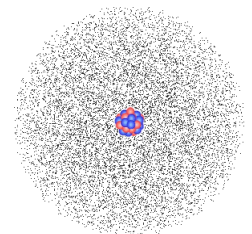
En première approximation, nous considérerons que les rayons X sont diffusés par les électrons des atomes du cristal selon le modèle de Thomson. La distribution électronique est centrée sur chaque atome (figure 1)



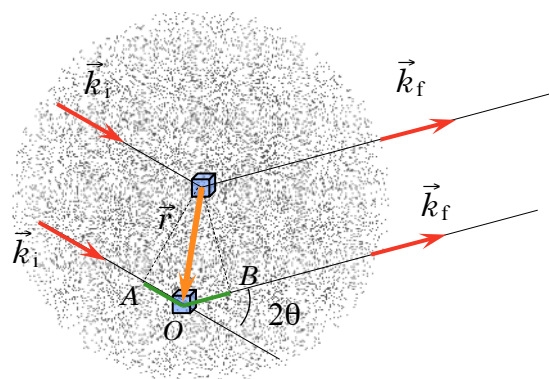
La diffusion des rayons X par un cristal va être le résultat des interférences des ondes diffusées par chaque atome : diffraction.

Amplitude diffusée par un atome : facteur de diffusion atomique

Le nuage électronique est assimilé à une distribution d'électrons $\rho_{at}(\vec{r})$ centrée autour du noyau. On fait l'approximation d'une symétrie sphérique pour cette distribution électronique.



On considère deux ondes incidentes arrivant sur le nuage électronique :



Les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffusée ont pour norme $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1/\lambda$
La différence de marche ($AO + OB$) entre les deux rayons vaut :

$$\delta l = \vec{r} \cdot \frac{\vec{k}_i}{k_i} - \vec{r} \cdot \frac{\vec{k}_f}{k_f} = \frac{\vec{r}_i}{k} (\vec{k}_i - \vec{k}_f)$$

Le déphasage entre les ondes diffusées vaut donc :

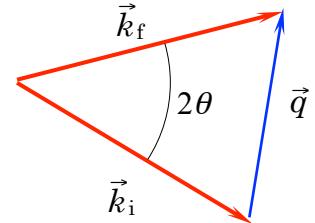
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \delta l}{\lambda} = 2\pi (\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r} = -2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}$$

On définit le vecteur de diffusion \vec{q} , également appelé transfert de moment par :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

Ce vecteur a pour module : $|\vec{q}| = q = 2 |\vec{k}| \sin\theta = 2 \sin\theta/\lambda$.

Dans certains ouvrages, on prend la convention $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$; dans ce cas; $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$.



L'amplitude diffusée par le nuage électronique est :

$$f_{\text{at}}(\vec{q}) = f_{e^-} \cdot \iiint \rho_{\text{at}}(\vec{r}) \cdot e^{-2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r$$

Cette quantité est appelée facteur de diffusion atomique ou facteur de forme. Elle représente la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome. Avec l'hypothèse de symétrie sphérique, le facteur de diffusion atomique ne dépend que du module de \vec{q} ; c'est à dire que $f_{\text{at}}(\vec{q}) = f_{\text{at}}(q)$.

Tous calculs faits, l'expression de $f_{\text{at}}(q)$ est :

$$f_{\text{at}}(q) = f_{e^-} \cdot \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_{\text{at}}(\vec{r}) \cdot \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)} dr$$

Quand $\theta \rightarrow 0$,

$$\frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)} \rightarrow 1, \quad \text{donc} \quad \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_{\text{at}}(\vec{r}) \cdot \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)} dr \rightarrow Z$$

où Z est le nombre d' e^- de l'espèce atomique considérée.

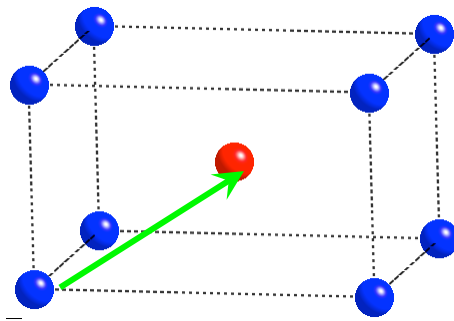
Il apparaît donc que quand l'angle de diffusion θ tend vers 0, le pouvoir diffusant du nuage électronique est égal à celui des Z électrons contenus dans le nuage électronique.

Remarques

- L'amplitude diffusée par les atomes diminue avec l'angle de diffusion θ .
- Le pouvoir diffusant des atomes est proportionnel au numéro atomique. Plus Z est élevé, plus l'amplitude diffusée est importante.
- Le modèle développé ici est très simpliste. Il ne tient par exemple pas compte de la distribution électronique réelle (orbitales), ni des phénomènes d'absorption des rayons X par les atomes qui varient avec l'énergie des photons utilisés.

Amplitude diffusée par une maille contenant plusieurs atomes

On considère une maille contenant deux atomes différents :



L'amplitude diffusée par cette maille s'exprime sous la forme:

$$F_{\text{maille}}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_j} = F_{hkl}$$

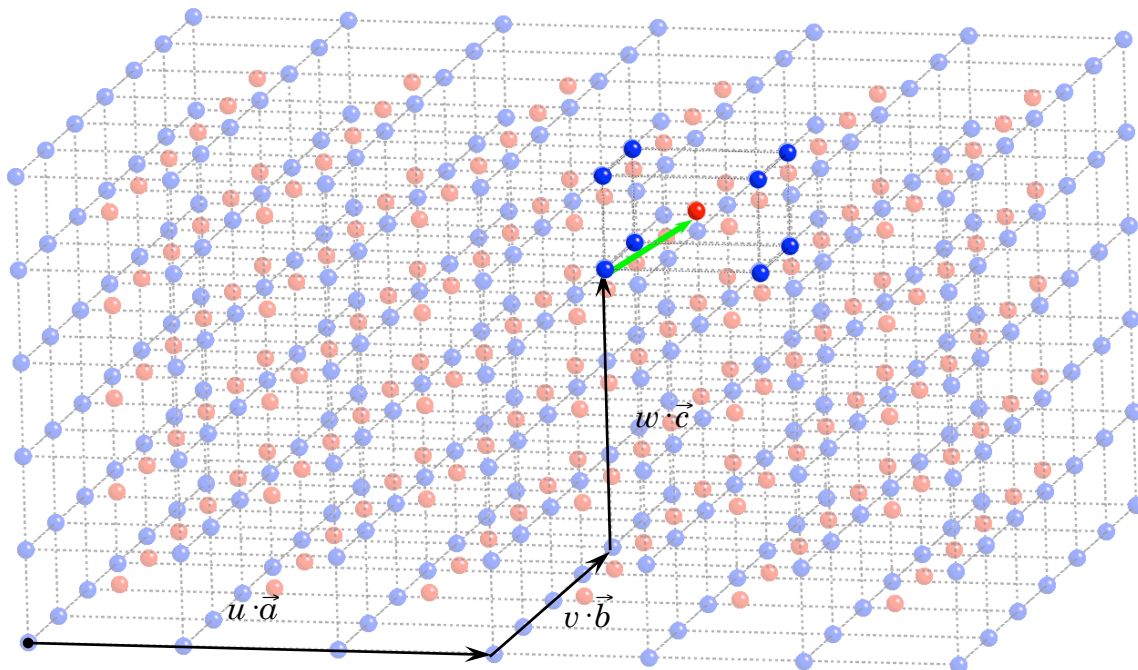
où : • f_j représente le facteur de diffusion atomique de l'atome j .

• \vec{r}_j représente la position de l'atome dans la maille $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$

La quantité F_{hkl} est appelée **facteur de structure**.

Amplitude diffusée par un cristal

On considère un cristal constitué de $N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles



La position de tout atome j dans le cristal peut s'écrire :

$$\vec{R}_{uvw}^j = \vec{r}_j + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

L'amplitude diffusée par le cristal est proportionnelle à :

$$A(\vec{q}) = \sum_{u=1}^{N_1} \sum_{v=1}^{N_2} \sum_{w=1}^{N_3} \sum_{j \text{ maille}} f_j \cdot e^{-2i\pi \vec{q} \cdot (\vec{r}_j + m_1 \cdot \vec{a} + m_2 \cdot \vec{b} + m_3 \cdot \vec{c})}$$

Avec $\vec{q} = q_x \vec{a}^* + q_y \vec{b}^* + q_z \vec{c}^*$

$$A(\vec{q}) = \underbrace{\sum_j f_j \cdot e^{-2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_j}}_{F_{hkl}} \cdot \sum_{u=1}^{N_1} e^{-2i\pi q_x u} \sum_{v=1}^{N_2} e^{-2i\pi q_y v} \sum_{w=1}^{N_3} e^{-2i\pi q_z w}$$

$$\text{avec } \sum_{u=1}^{N_1} e^{-2i\pi q_x u} = e^{-i\pi(N_1 + 1)q_x} \cdot \frac{\sin(N_1 \pi q_x)}{\sin(\pi q_x)}$$

Expérimentalement, on a accès à l'intensité diffractée $I(\vec{Q}) = A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q})$, soit :

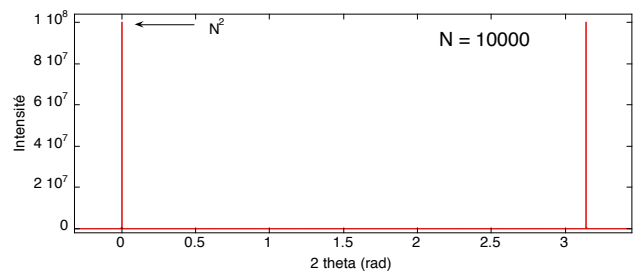
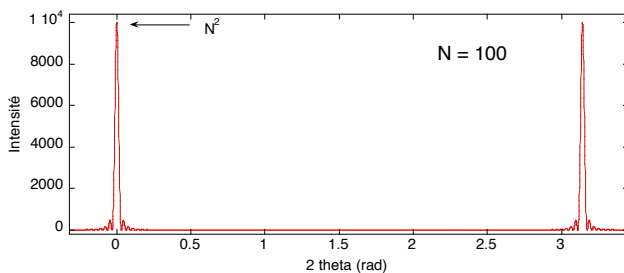
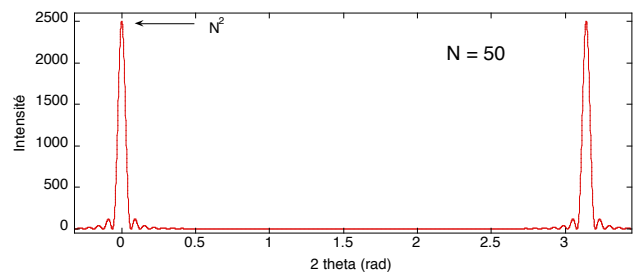
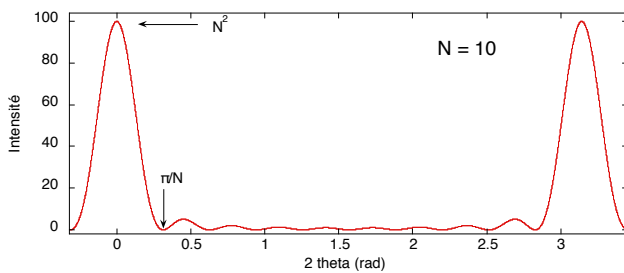
$$I(\vec{q}) = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \cdot \frac{\sin^2(N_1 \pi q_x)}{\sin^2(\pi q_x)} \cdot \frac{\sin^2(N_2 \pi q_y)}{\sin^2(\pi q_y)} \cdot \frac{\sin^2(N_3 \pi q_z)}{\sin^2(\pi q_z)}$$

L'intensité diffusée est donc proportionnelle :

- au carrée du facteur de structure
- à 3 termes en $\sin^2(Nx)/\sin^2(x)$

L'étude de la fonction $\sin^2(Nx)/\sin^2(x)$ fait apparaître que :

- $I(\vec{q})$ est proportionnelle à N^2 .
- pour N grand, cette fonction est non nulle si $x = k\pi$.



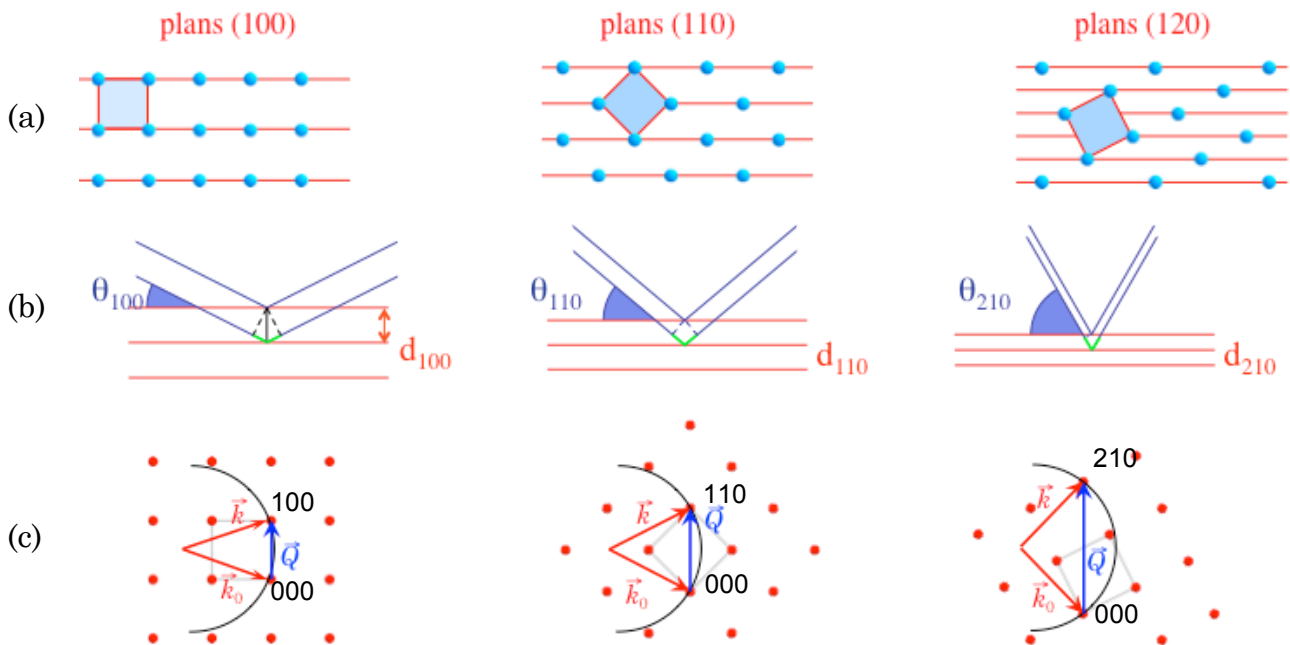
L'intensité diffractée est donc non nulle si le vecteur \vec{q} vérifie simultanément :

$$\begin{cases} \vec{q} \cdot \vec{a} = k_1 \\ \vec{q} \cdot \vec{b} = k_2 \\ \vec{q} \cdot \vec{c} = k_3 \end{cases} \quad \text{Équations de Laue}$$

Ces 3 relations rappellent les équations définissant les vecteurs du réseau réciproque. Il en résulte que pour que \vec{q} satisfasse les équations de Laue, il faut que \vec{q} , le vecteur de diffusion soit un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

Cette condition traduit géométriquement la condition de diffraction exprimée par la loi de Bragg et fait intervenir la construction d'Ewald (figure ci-dessous).



- (a) détail des plans cristallographiques (100), (110) (120) et des distances interréticulaires correspondantes.
- (b) représentation des conditions de diffraction liées à la différence de chemin optique (loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$).
- (c) construction d'Ewald : il y a diffraction des rayons X de longueur d'onde λ quand le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ est égal à un vecteur du réseau réciproque.

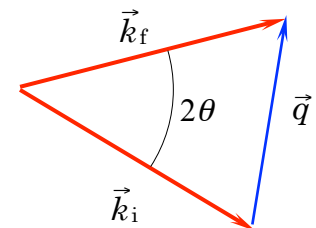
Montrons que les conditions (b) et (c) sont équivalentes : si \vec{q} est égal à un vecteur du réseau réciproque, alors :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}$$

or d'une part : $|\vec{q}| = 2 |\vec{k}| \sin\theta = 2 \sin\theta/\lambda$

et d'autre part : $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$

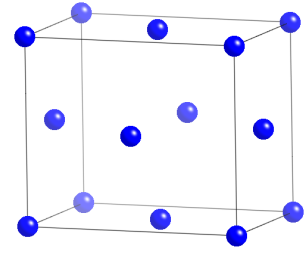
d'où : $2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$



Relations entre facteur de structure et réseau réciproque

Considérons une structure cristalline ayant un réseau de Bravais faces centrées (orthorhombique, quadratique ou cubique).

Comme précédemment expliqué (exemple de CaF_2 – TD#1), cette maille peut être décrite en considérant un motif (constitué lui-même de un ou plusieurs atomes) répété sur chaque nœud du réseau de Bravais.



Le facteur de structure d'une telle maille s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{maille}} f_j \cdot e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

$$= \sum_j^{\text{motif}} f_j e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{motif})$$

$$\times \underbrace{\left[e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{0}} + e^{-2i\pi\vec{q} \cdot [\frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}]} + e^{-2i\pi\vec{q} \cdot [\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c}]} + e^{-2i\pi\vec{q} \cdot [\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b}]} \right]}_{\text{réseau}}$$

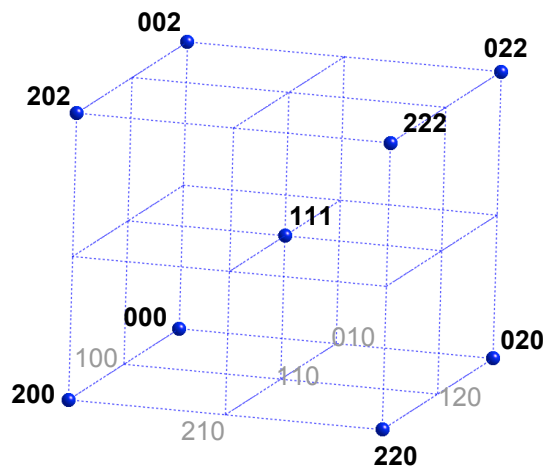
avec $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, il vient :

$$F_{hkl} = \underbrace{\sum_j^{\text{motif}} f_j e^{-2i\pi[hx_j + ky_j + lz_j]}}_{\text{motif}} \cdot \underbrace{\left[1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]} \right]}_{\text{réseau}}$$

En fonction de h , k et l , le facteur de structure peut prendre différentes valeurs :

- $F_{hkl} \neq 0$ si h , k , l de même parité (tous pairs, tous impairs)
- $F_{hkl} = 0$ si h , k , l de parités différentes

Conséquence sur le réseau réciproque : les nœuds d'indices de parités différentes seront affectés d'un facteur de structure nul.



Ainsi, comme le montre la figure ci-dessus, les nœuds associés à un facteur de structure non nul forment un réseau centré.

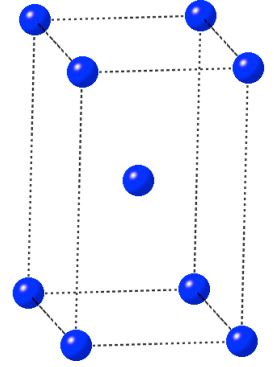
⇒ le réseau réciproque d'un réseau faces centrées est un réseau centré.

De la même manière, en partant d'une structure centrée (avec un motif répété en $0,0,0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) on peut montrer que son réseau réciproque est faces centrées :

$$F_{hkl} = \sum_j^{maille} f_j \cdot e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

$$F_{hkl} = \underbrace{\sum_{j'}^{motif} f_{j'} \cdot e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_{j'}}}_{motif} \cdot \underbrace{\left[e^{-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{0}} + e^{-2i\pi\vec{q} \cdot [\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}]} \right]}_{réseau}$$

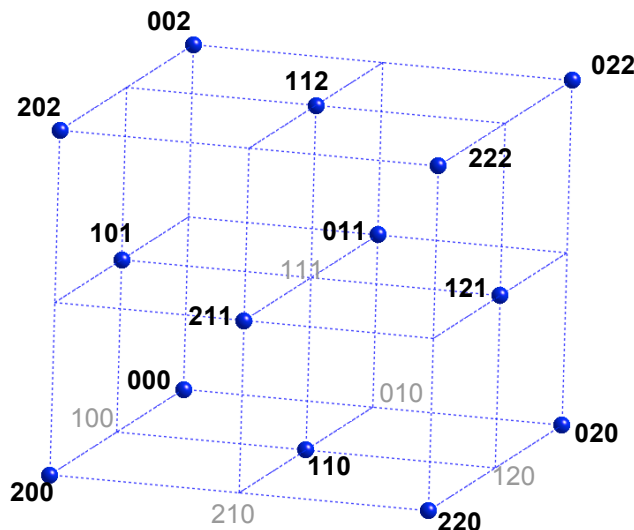
$$F_{hkl} = \underbrace{\sum_{j'}^{motif} f_{j'} \cdot e^{-2i\pi(hx_{j'} + ky_{j'} + lz_{j'})}}_{motif} \cdot \underbrace{\left[1 + e^{-i\pi[h + k + l]} \right]}_{réseau}$$



En fonction de h , k et l , le facteur de structure peut prendre différentes valeurs :

- $F_{hkl} \neq 0$ si $h + k + l = 2n$
- $F_{hkl} = 0$ si $h + k + l = 2n + 1$

Conséquence sur le réseau réciproque : les nœuds hkl tels que $h + k + l = 2n + 1$ seront affectés d'un facteur de structure nul.

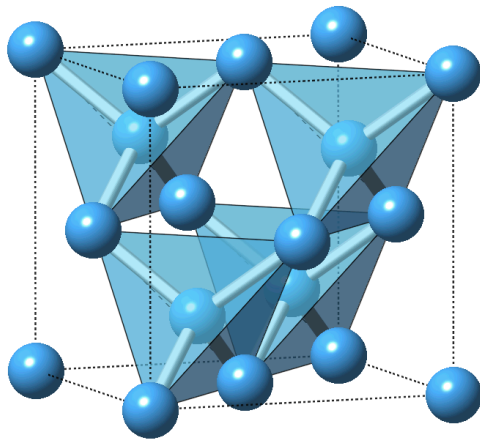


Ainsi, comme le montre la figure ci-dessus, les nœuds associés à un facteur de structure non nul forment un réseau faces centrées.

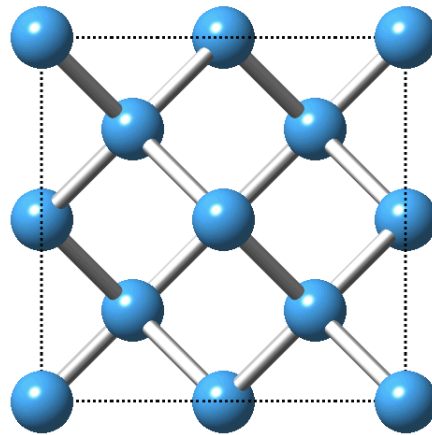
⇒ le réseau réciproque d'un réseau centré est un réseau faces centrées.

Structure diamant

On considère la structure cubique diamant dans laquelle cristallisent le carbone (sous haute et haute température) ainsi que les matériaux semi-conducteurs tels que Si, Ge. Cette structure est représentée ci-dessous.



vue en perspective



vue selon [001]

Le groupe d'espace de ce type de structure est $Fd\bar{3}m$

- Recenser tous les atomes de la maille en indiquant leur position
- Identifier le réseau et le motif
- Etablir le facteur de structure F_{hkl}
- En déduire les conditions d'extinctions (resp. d'existence) des réflexions.

Structure fluorite – extinctions dues au motif

On considère la structure cubique de type fluorite AX_2 dans laquelle cristallisent d'autres composés tels la fluorite CaF_2 la cérine CeO_2 , LiO_2 , PoO_2 , KO_2 , KS_2 , $SrCl_2$ et UN_2 .

Pour cette structure fluorite, les positions atomiques sont :

$$\text{Positions équivalentes } \left(0,0,0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) + \begin{cases} A : 0,0,0 \\ X : \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \text{ et } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \end{cases}$$

- Représenter cette structure (perspective et vue cotée selon [001])
- Proposer un groupe d'espace pour cette structure
- Établir l'expression du facteur de structure F_{hkl} .
- En première (mais grossière) approximation, on peut admettre que le facteur de diffusion de chaque espèce atomique est proportionnel au nombre d'électrons de l'espèce atomique considérée. Sachant que les numéros atomiques du Calcium et du Fluor sont respectivement 20 et 9, que peut-on prédire concernant l'intensité de certaines réflexions ?