

Université de Lorraine - Faculté de Sciences et Technologies – Département de Géosciences
Master Sciences et Technologies - Mention Sciences de la Terre et des Planètes Environnement

UE 702 Outils d'observation et d'analyse en Géosciences

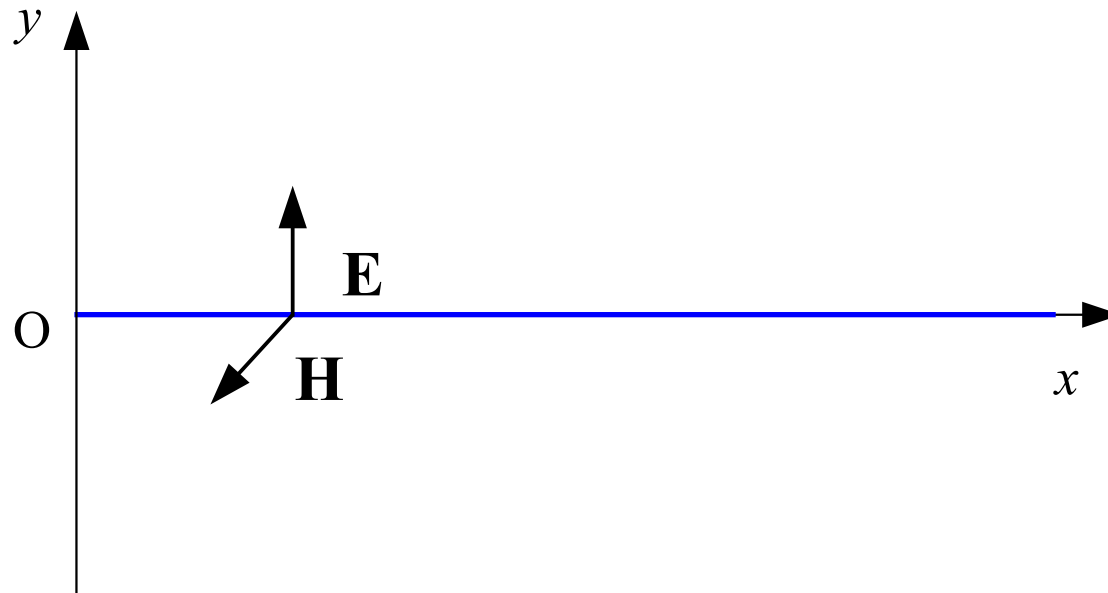
Introduction à la diffraction des rayons X

Pr Massimo Nespolo

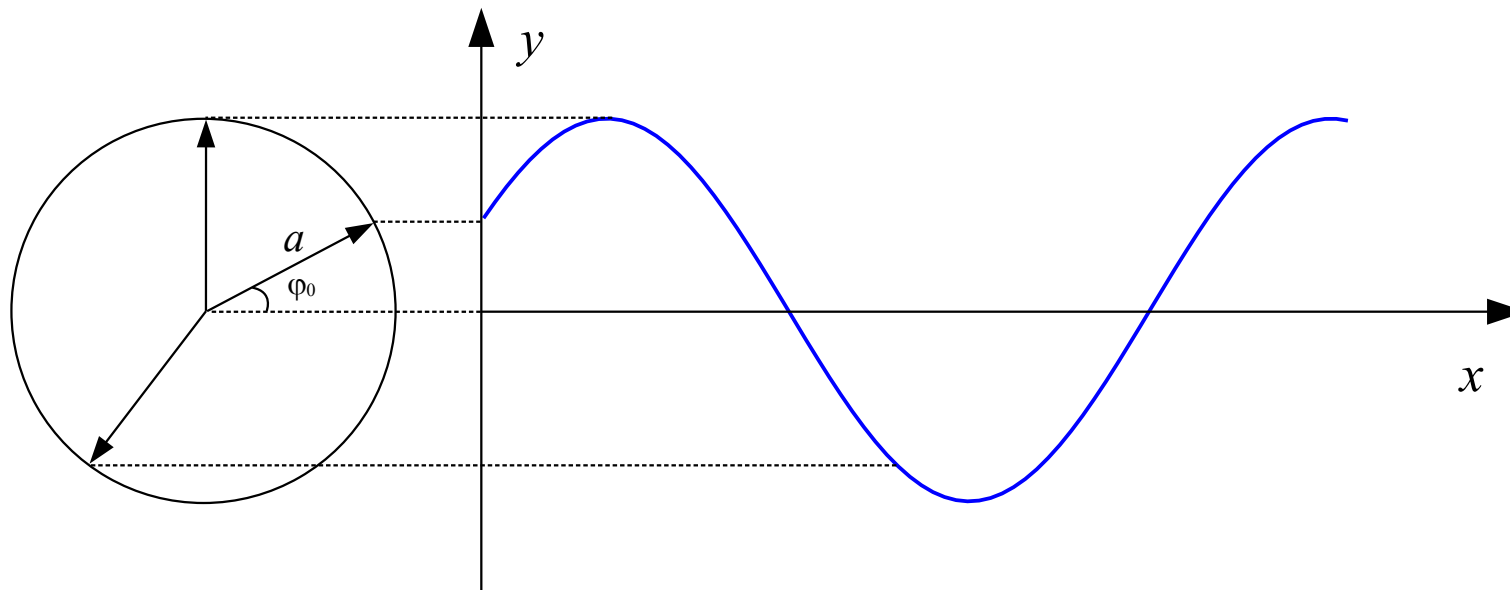
Laboratoire de **C**ristallographie, **R**ésonance **M**agnétique et **M**odélisations
UMR CNRS 7036 - entrée 3B 4^{ème} étage bureau 405 - 03.72.74.56.46
massimo.nespolo@univ-lorraine.fr

www.crystallography.fr
<http://arche.univ-lorraine.fr/course/view.php?id=55>

Une onde électromagnétique est une onde transversale



Une onde électromagnétique se propage de façon sinusoïdale



amplitude a phase φ

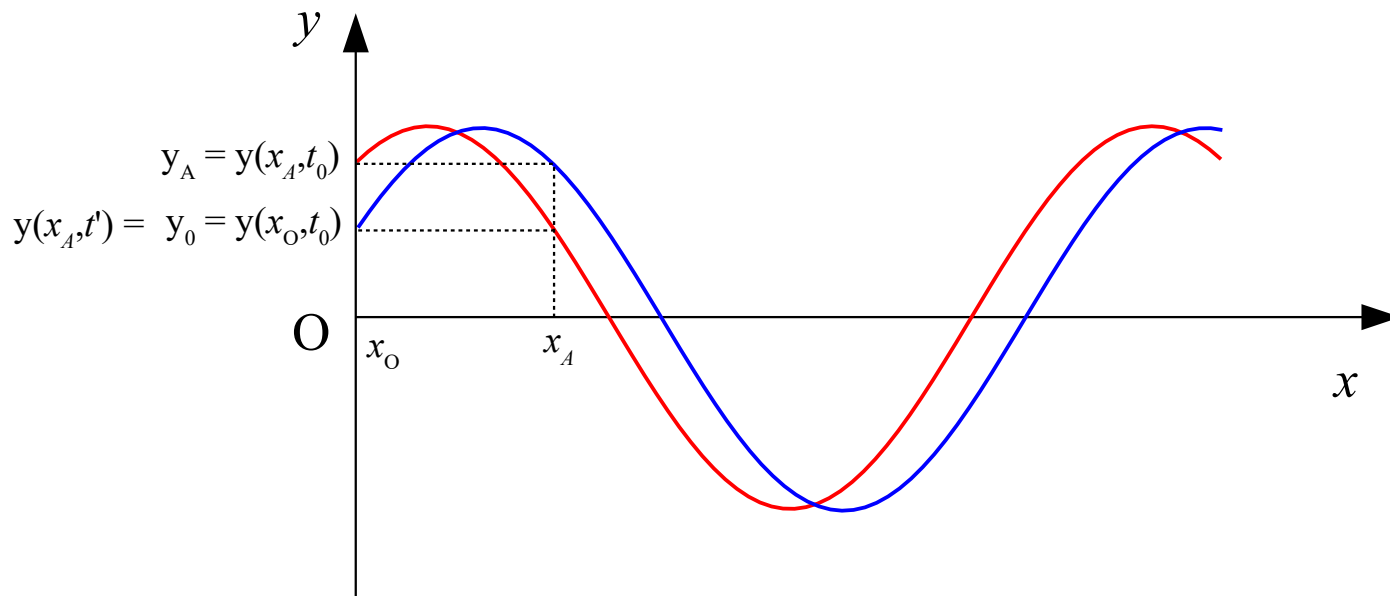
$$\varphi(t_0) = \varphi_0$$

$$\varphi(t_0 + \tau) = \varphi_0 + \omega\tau$$

$$y(O) = a \sin(2\pi/T)t = a \sin(2\pi\nu)t = a \sin \omega t$$

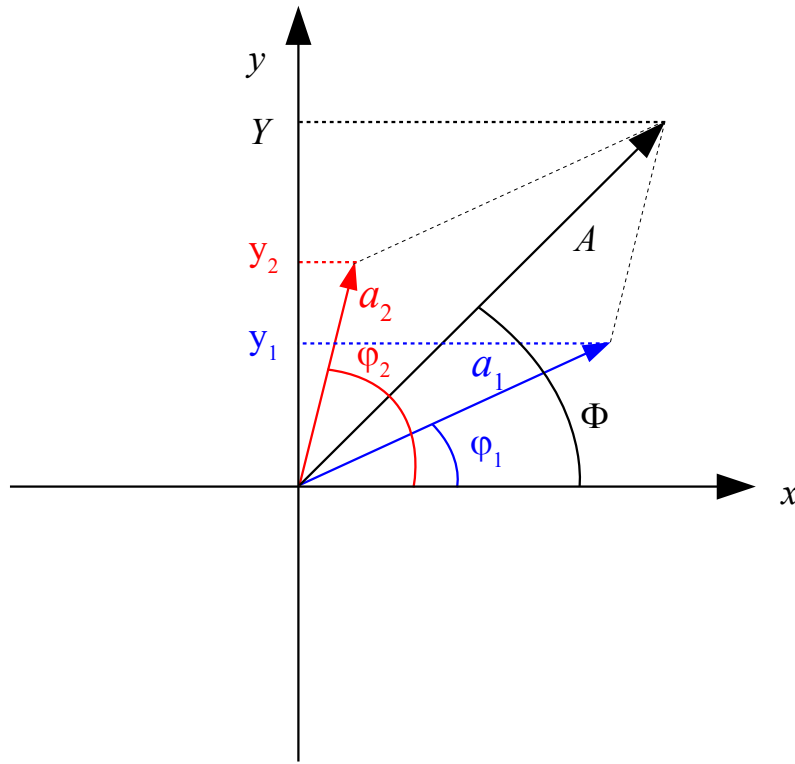
$$t' = t_0 + \tau = t_0 + x_A/V \quad t_0 = t' - x_A/V$$

$$y(x_A, t') = y(x_O, t_0) = y(x_O, t' - x_A/V)$$



$$\rightarrow y(A) = a \sin(2\pi/T)(t \pm x_A/V) = a \sin(2\pi\nu)(t \pm x_A/V) = a \sin \omega(t \pm x_A/V)$$

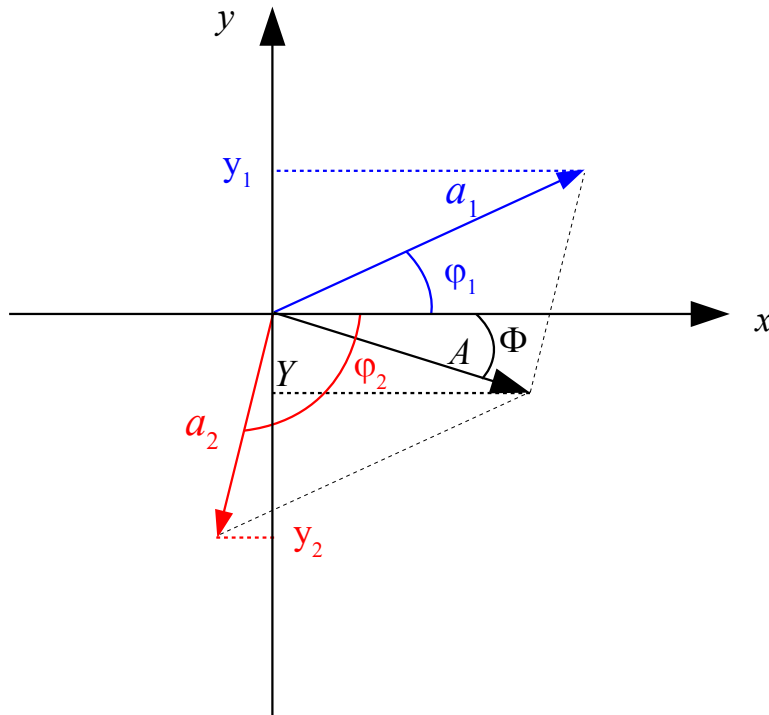
Composition de deux ondes



A (norme du vecteur) : amplitude maximale des vibrations

Φ (état de rotation du vecteur) : phase

Composition de deux ondes

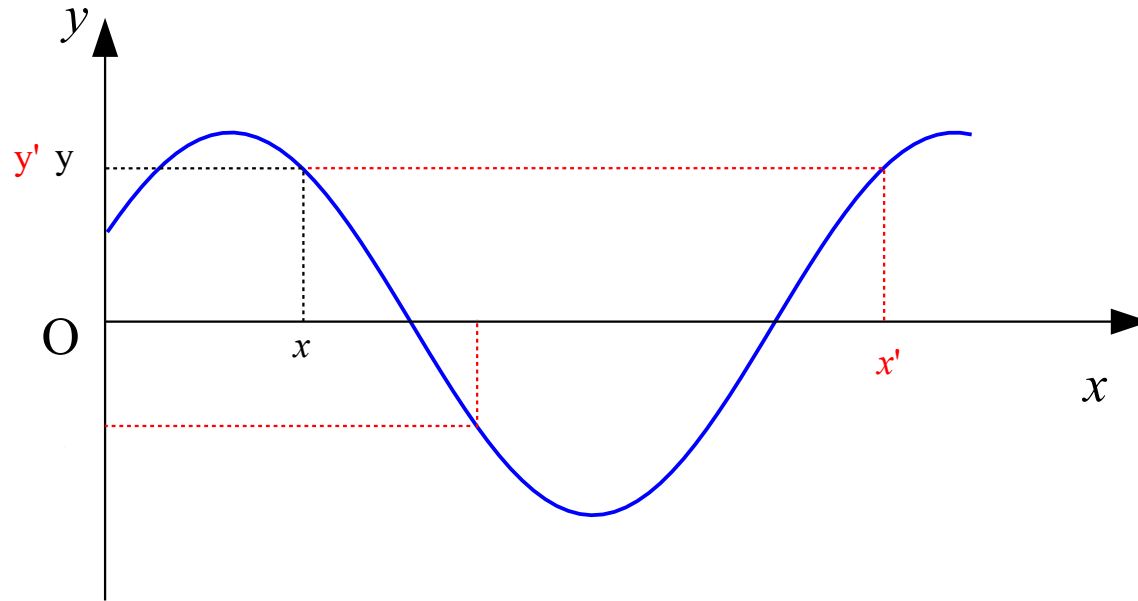


A (norme du vecteur) : amplitude maximale des vibrations

Φ (état de rotation du vecteur) : phase

$$y = a \sin(2\pi/T)(t \pm x/V)$$

$$y' = a \sin(2\pi/T)(t \pm x'/V)$$



$$y = y' \Rightarrow (2\pi/T)(t \pm x/V) - (2\pi/T)(t \pm x'/V) = 2n\pi$$

$$(t \pm x/V) - (t \pm x'/V) = nT$$

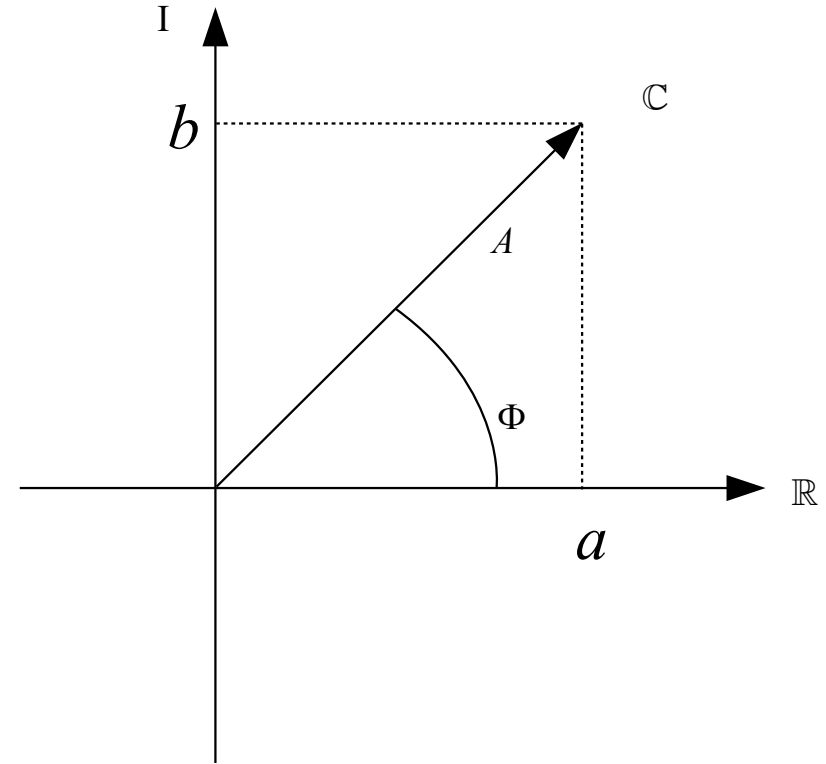
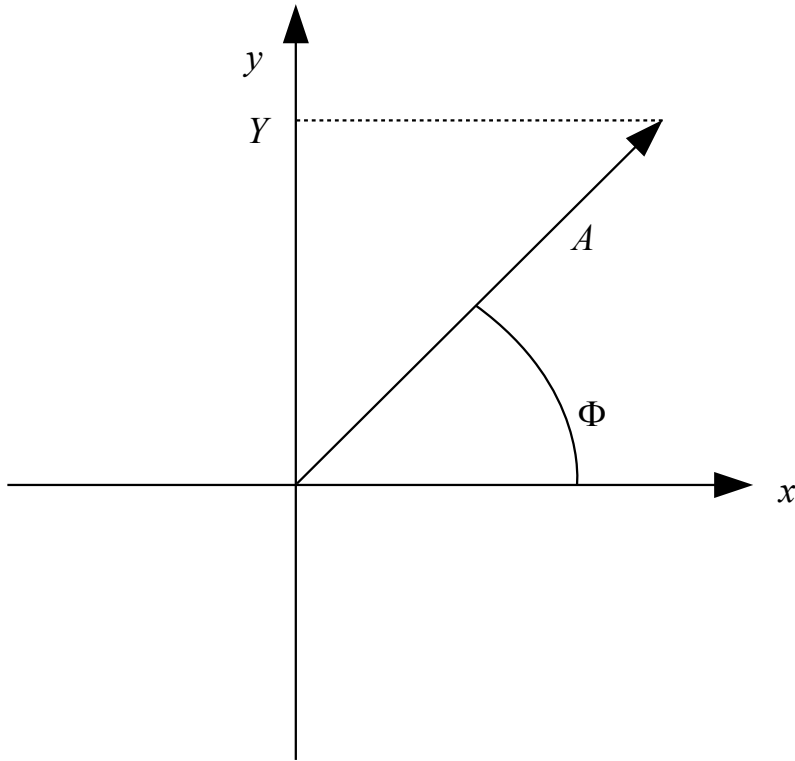
$$|x - x'| = nTV$$

$TV = \text{longueur d'onde } \lambda$

$$\lambda = c/v$$

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\lambda = 0,551 \text{ \AA (Ag)}, 0,709 \text{ \AA (Mo)}, 1,541 \text{ \AA (Cu)}, \text{ etc.}$$



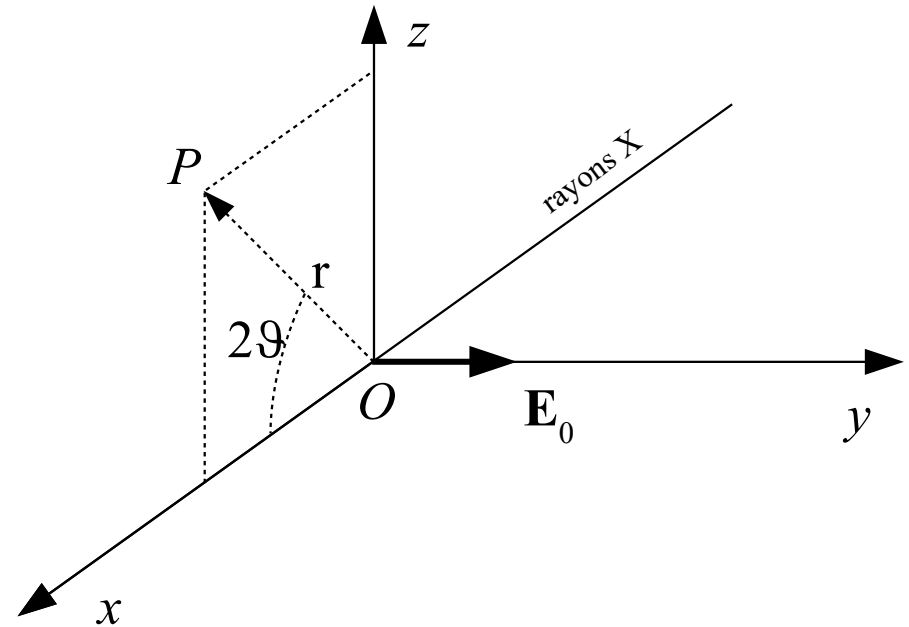
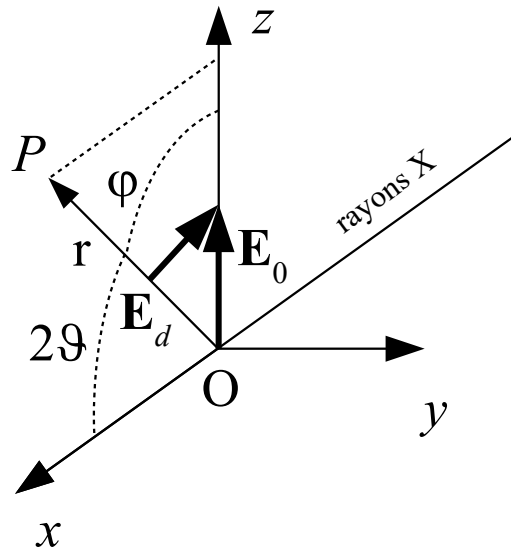
$$a+ib = A(\cos\Phi + i\sin\Phi) = Ae^{i\Phi} \text{ (Euler)}$$

Somme de vecteurs (composition d'ondes) : $\sum_n A_n \cos\Phi_n + i\sum_n A_n \sin\Phi_n = \sum_n A_n e^{i\Phi_n}$

$$= \sum_n A_n e^{2\pi i \nu(t+\tau_n)} = \sum_n A_n e^{2\pi(t+\tau_n)/T}$$

Intensité I (résultat de l'expérience) $\propto A^2$: flux d'énergie qui traverse chaque seconde une surface d'aire unitaire placée perpendiculairement au faisceau

Diffusion Thompson (cohérente) et facteur de polarisation

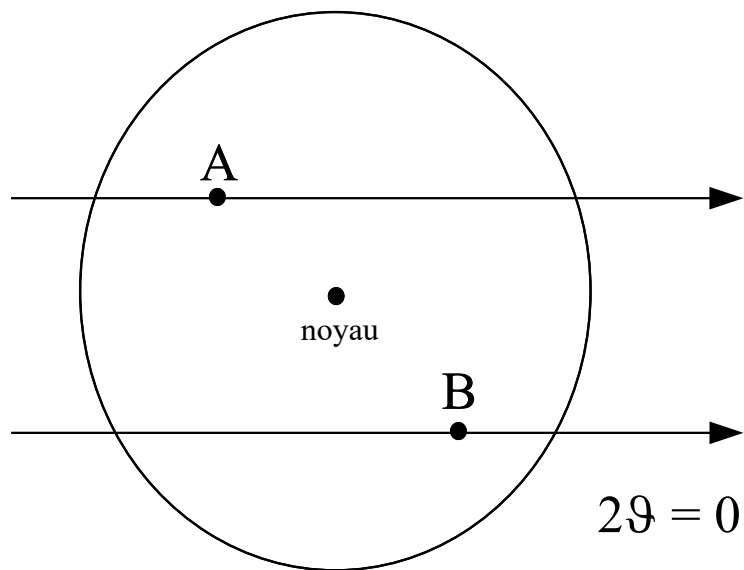


$$\mathbf{E}_d = \frac{1}{r} \mathbf{E}_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \sin \varphi$$

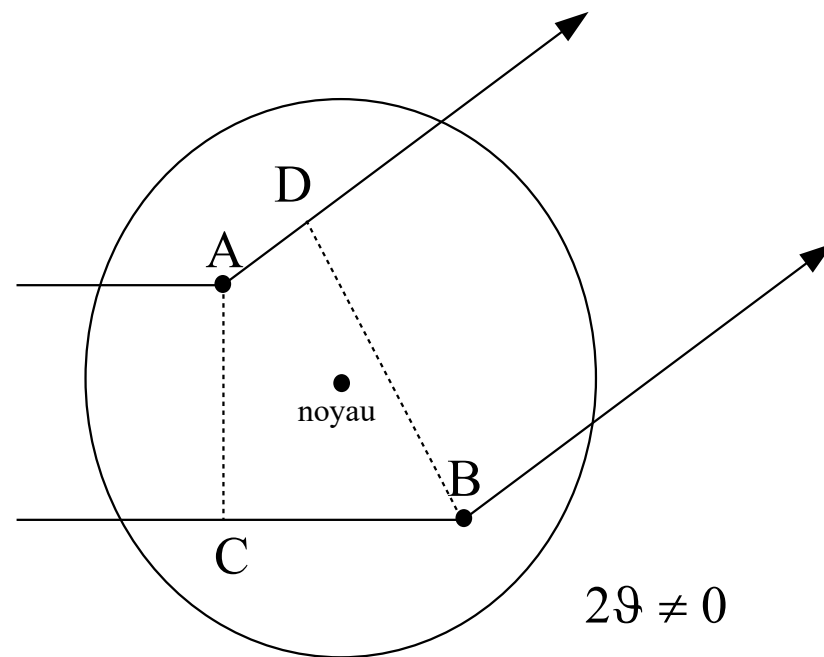
$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} \sin^2 \varphi$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4}$$

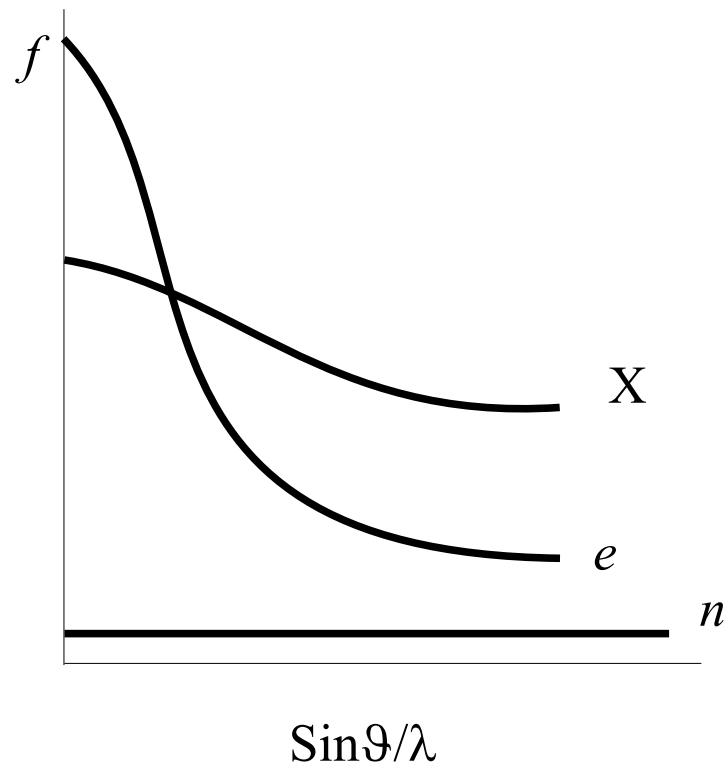
$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \mathbf{I}_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} (1 + \sin^2 \varphi) = \frac{1}{2} \mathbf{I}_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} (1 + \cos^2 2\theta) = \mathbf{I}_0 \frac{A}{r^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}$$



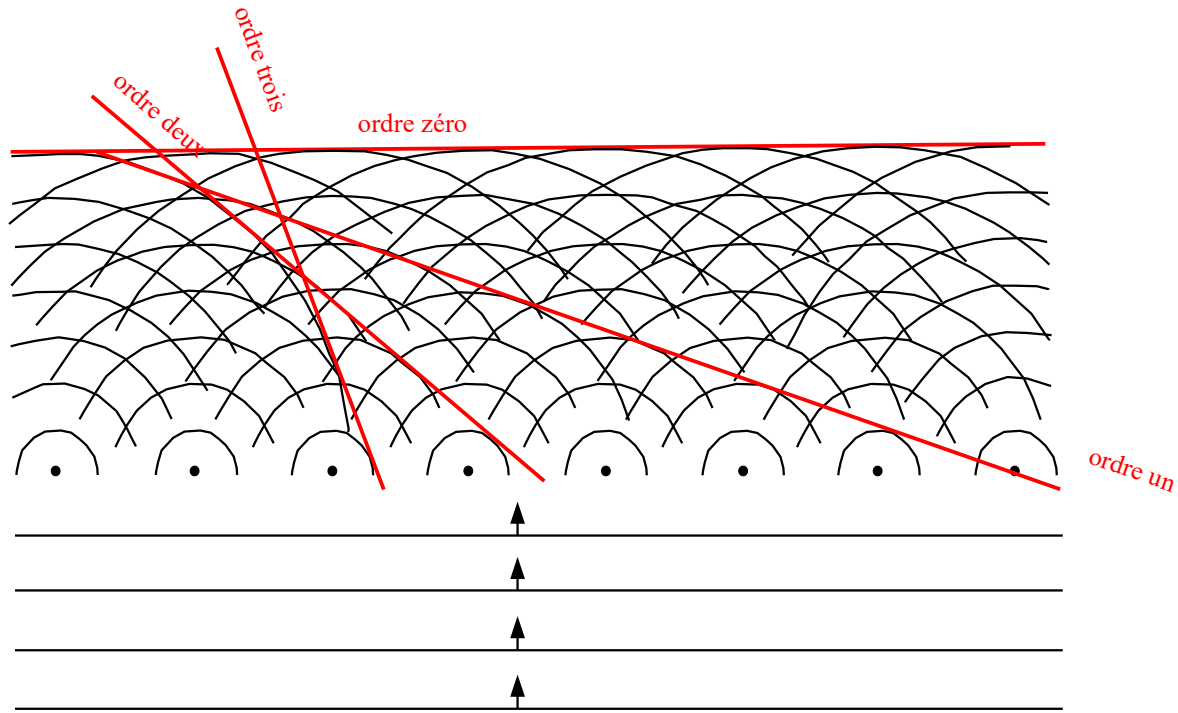
Différence de marche : 0



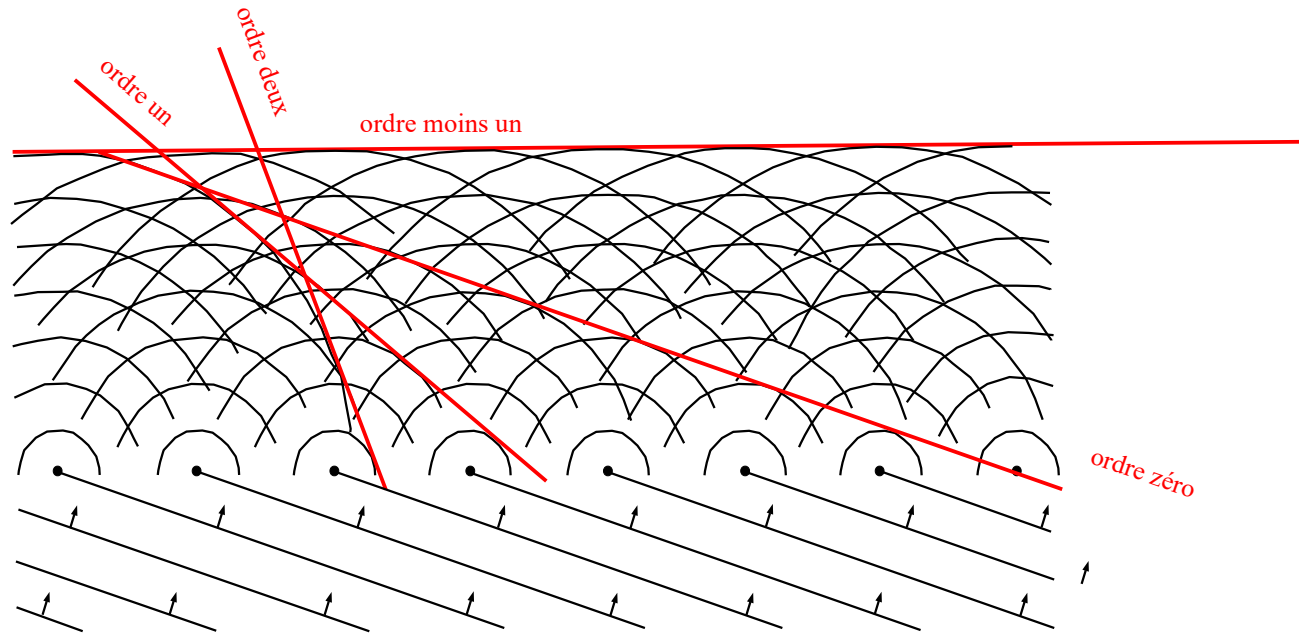
Différence de marche : CB-AD



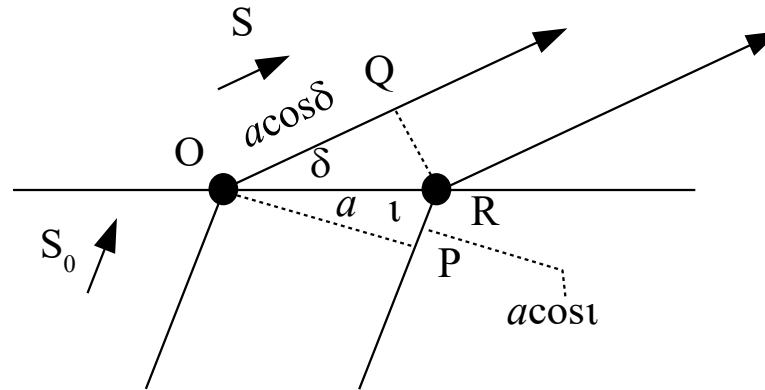
Diffraction d'une grille monodimensionnelle



Diffraction d'une grille monodimensionnelle



Diffraction d'une grille monodimensionnelle

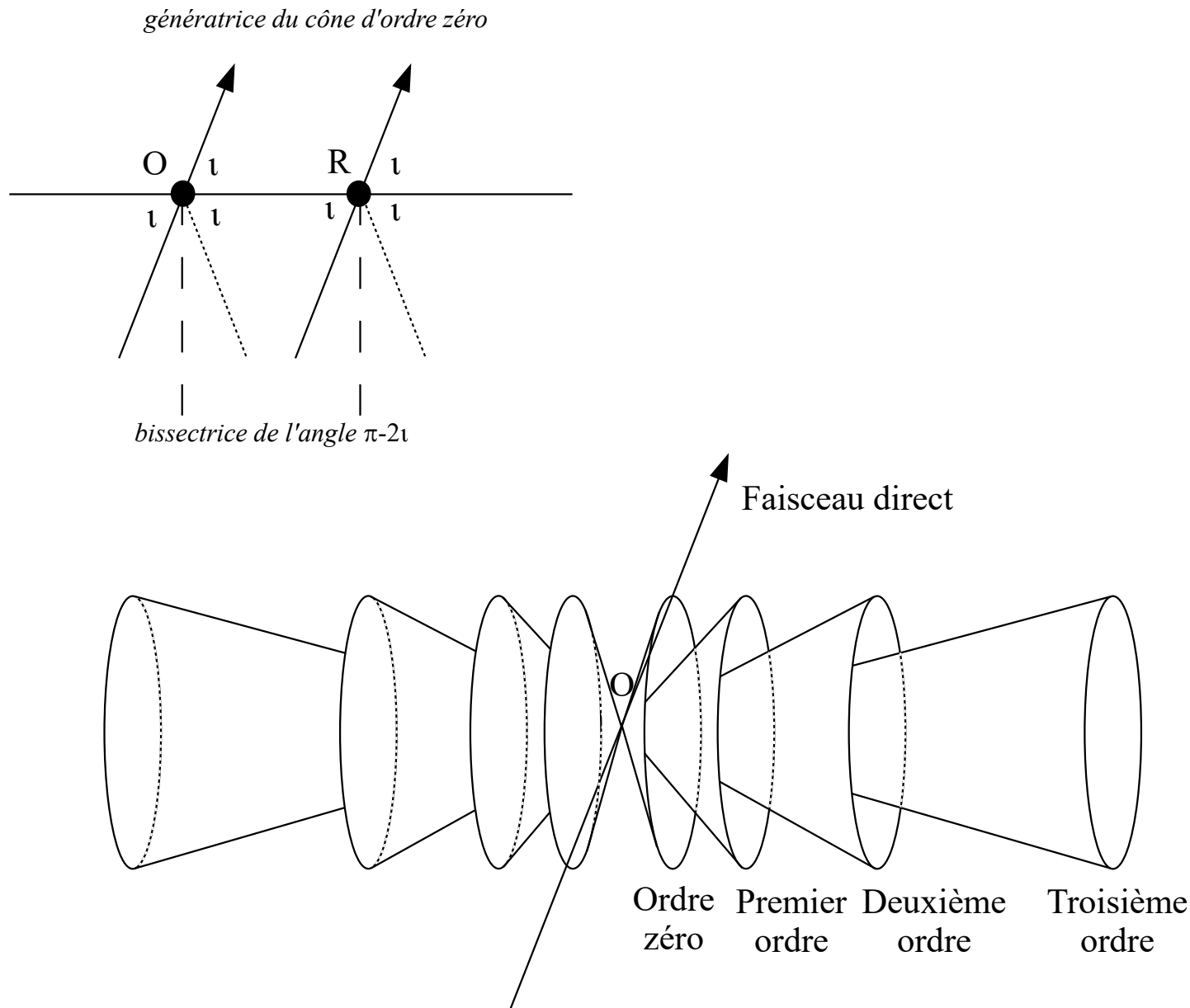


Différence de marche : $\overline{OQ} - \overline{PR} = a \cdot S - a \cdot S_0 = a \cdot (S - S_0) = a(\cos\delta - \cos i)$

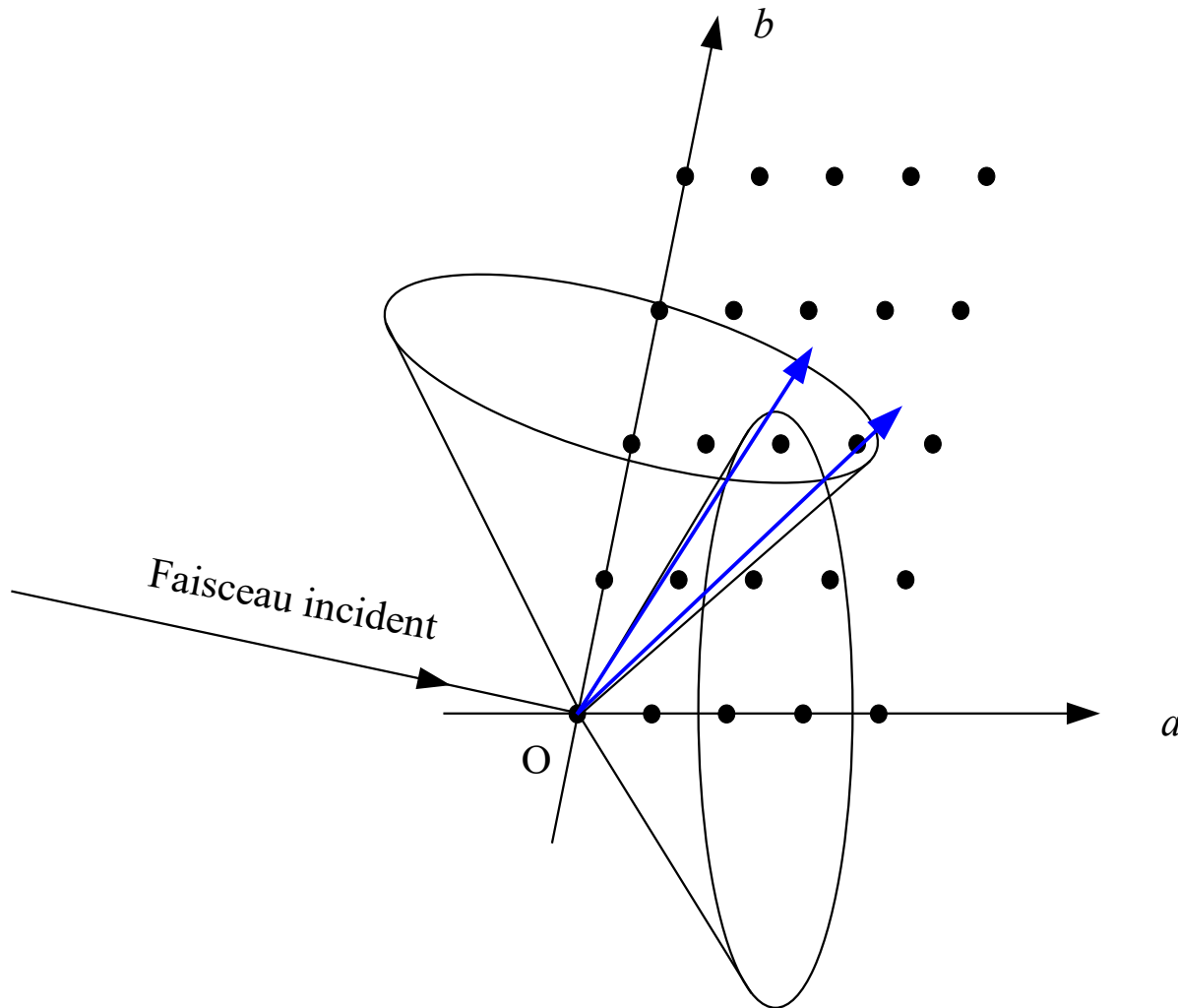
$$\cos\delta = \cos i + m\lambda/a$$

Équation de Laue pour le cas monodimensionnel

Diffraction d'une grille monodimensionnelle



Diffraction d'un plan (bidimensionnel)



$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = m\lambda$$

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda$$

$$\cos\delta_a = \cos\iota_a + m\lambda/a$$

$$\cos\delta_b = \cos\iota_b + n\lambda/b$$

Équations de Laue pour le cas
bidimensionnel

Généralisation au cas tridimensionnel

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = m\lambda$$

$$\cos\delta_a = \cos\iota_a + m\lambda/a$$

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda$$

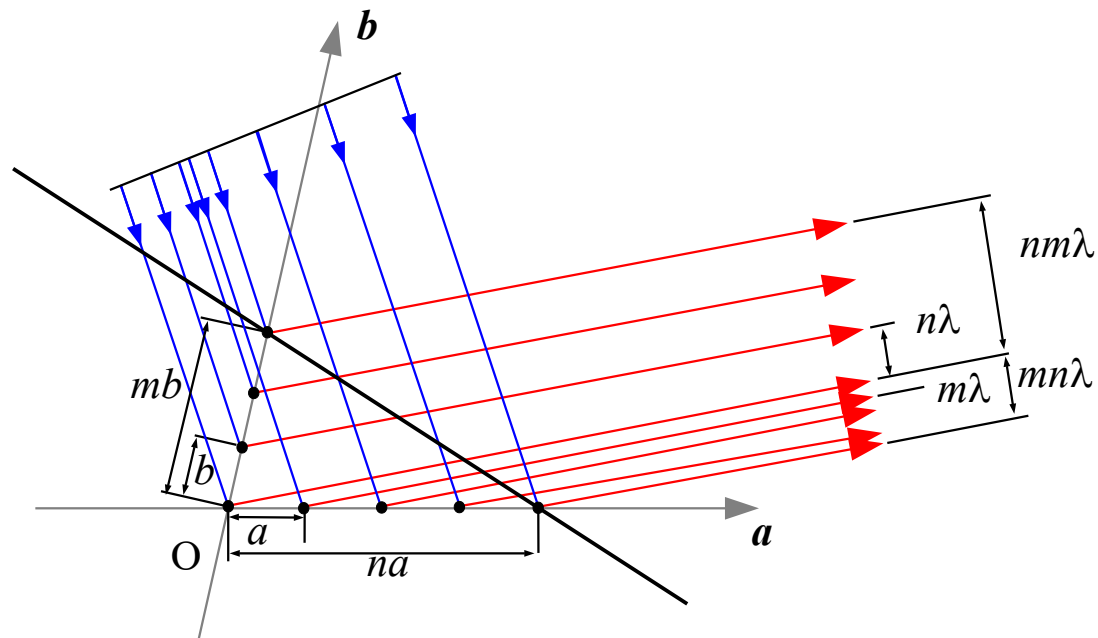
$$\cos\delta_b = \cos\iota_b + n\lambda/b$$

$$\mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = p\lambda$$

$$\cos\delta_c = \cos\iota_c + p\lambda/c$$

Équations de Laue

La « réflexion » des rayons X



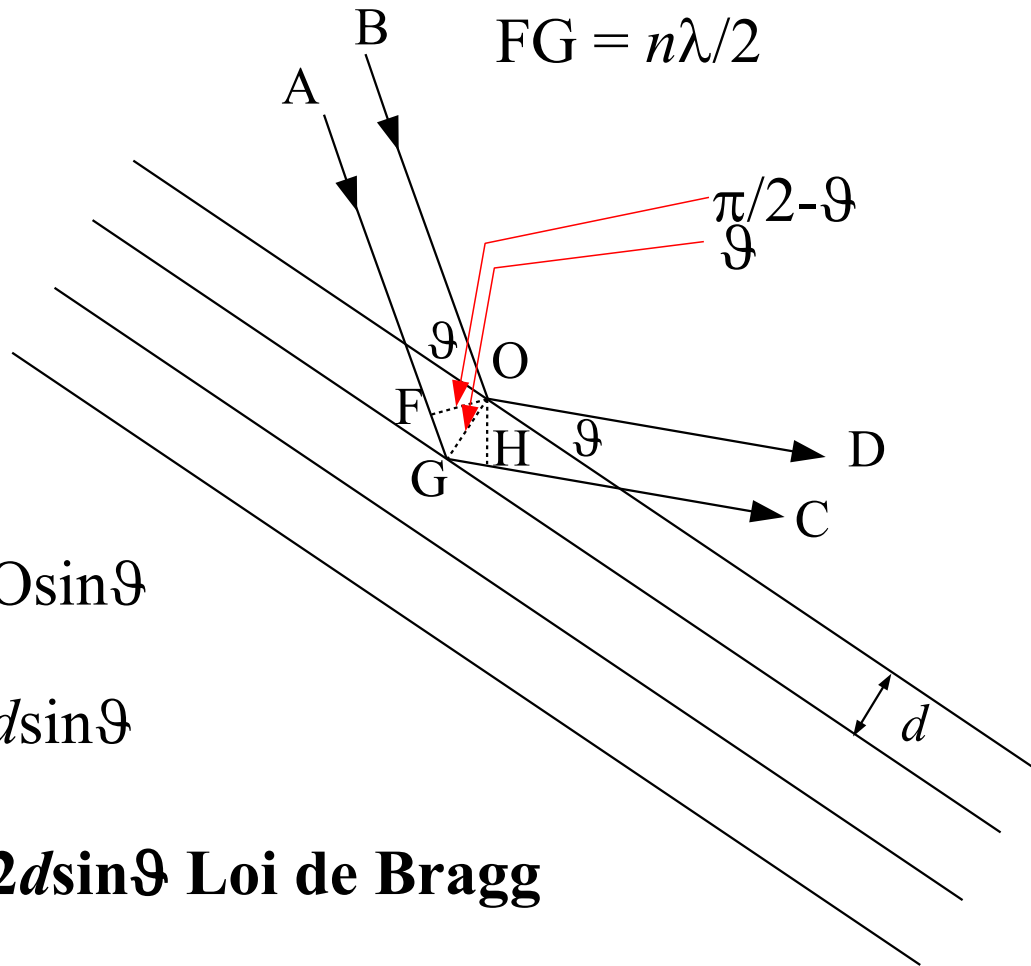
La loi de Bragg

Différence de marche entre les deux ondes : FGH

Condition pour avoir interférence constructive :

$$FGH = n\lambda$$

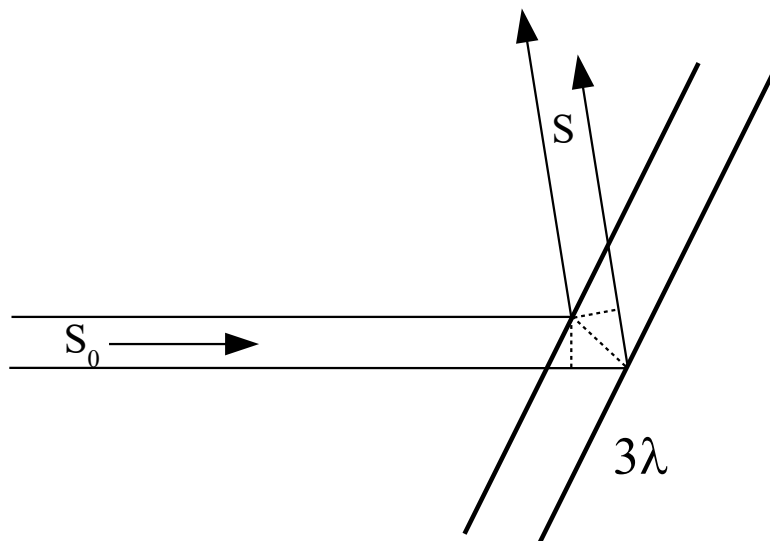
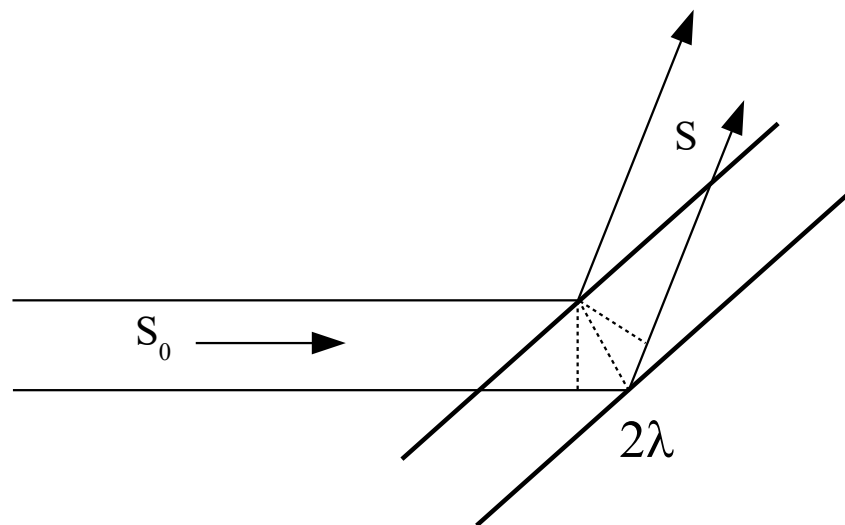
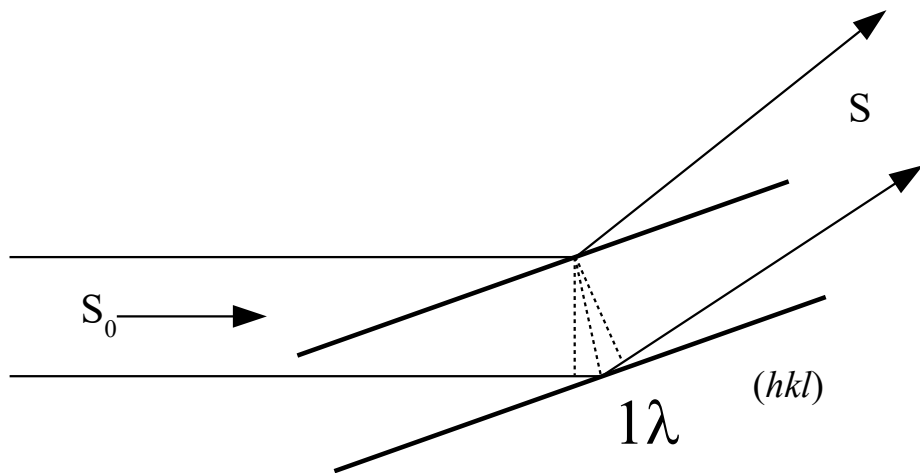
$$FG = n\lambda/2$$



$$FG = GO \sin \theta$$

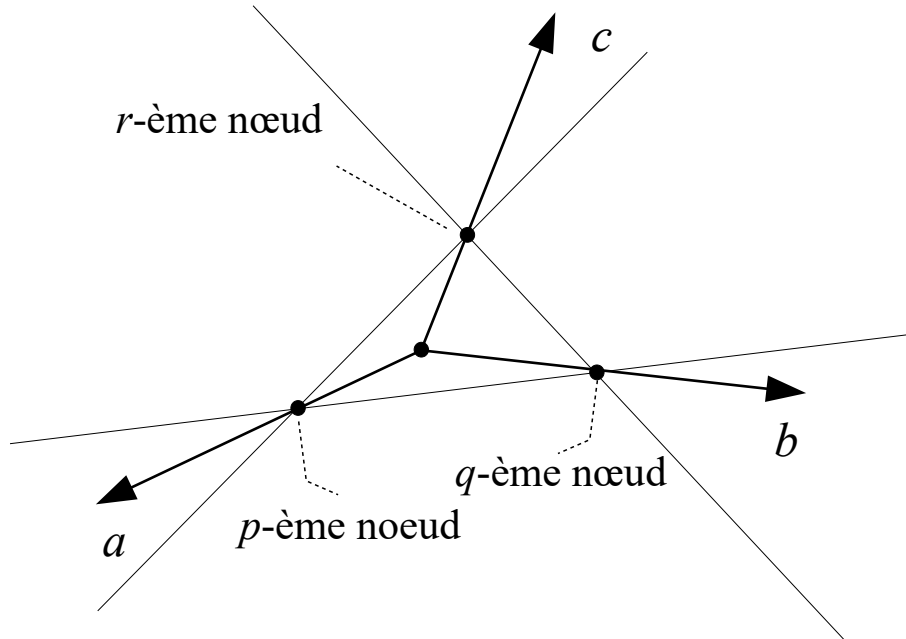
$$n\lambda/2 = d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ Loi de Bragg}$$



Rappels sur les indices de Miller

Les plans qui passent par des nœuds de réseau sont appelés « plans réticulaires »



Équation paramétrique du plan :

$$x'/pa + y'/qb + z'/rc = 1$$

On définit : $x = x'/a$; $y = y'/b$; $z = z'/c$

Équation paramétrique du plan :

$$x/p + y/q + z/r = 1$$

$$(qr)x + (pr)y + (pq)z = pqr$$

$$hx + ky + lz = m$$

Si on fait varier m , on obtient une famille de plans réticulaires (hkl) , où h , k et l sont dits *indices de Miller*.

Le premier plan de la famille (hkl)

correspond à $m = 1$

$$hx + ky + lz = 1$$

Interceptes du premier plan de la famille (hkl) sur les axes :

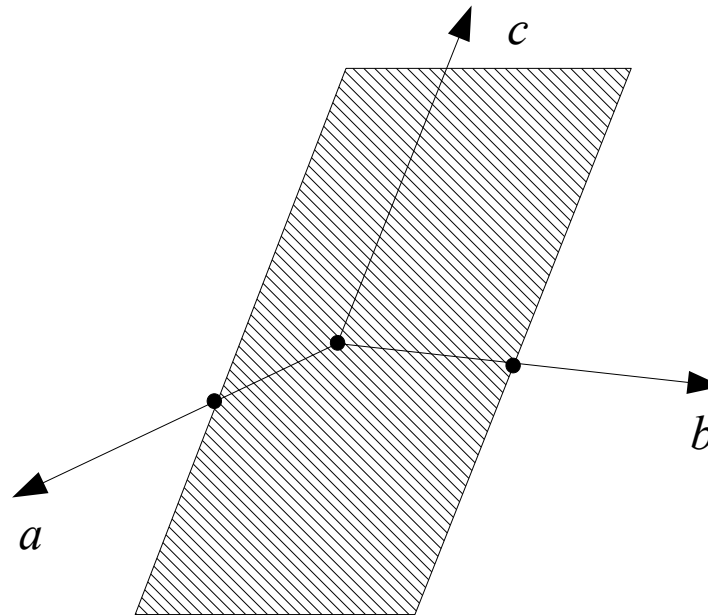
$$p = pqr/qr = m/h = 1/h$$

$$q = pqr/pr = m/k = 1/k$$

$$r = pqr/pq = m/l = 1/l$$

Pourquoi les *réciroques* de l'intercepte ($1/p$) au lieu de l'intercepte (p) elle-même?

Considérons un plan parallèle à un axe – par exemple c



Quelle l'intercepte de ce plan avec l'axe c ? ∞

Quel est l'indice de Miller l de ce plan? $1/\infty = 0$

Exemple: famille (112) dans une maille primitive

Interceptes du premier plan
de la famille:

sur a : $1/1$

sur b : $1/1$

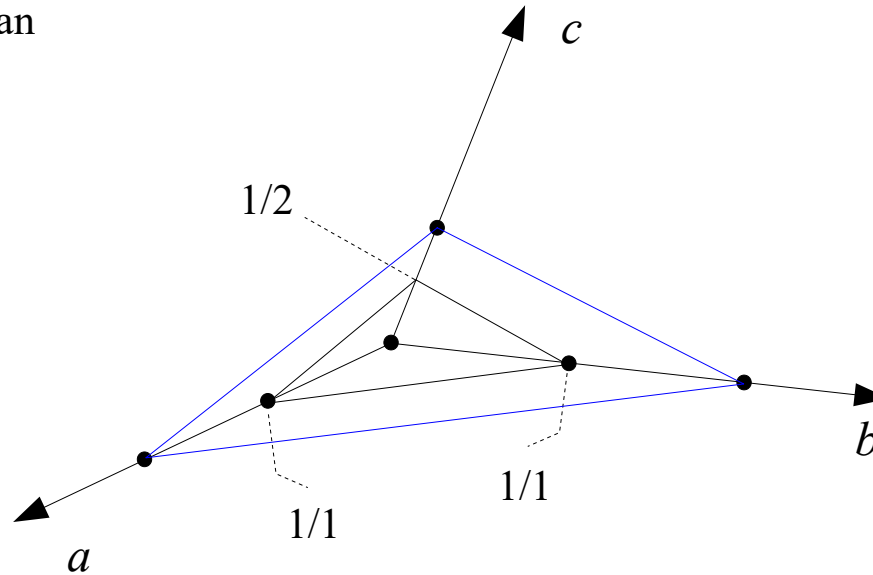
sur c : $1/2$

Interceptes du deuxième
plan de la famille:

sur a : $2/1$

sur b : $2/1$

sur c : $2/2$



Exemple: famille (326) dans une maille primitive

Interceptes du premier plan
de la famille :

sur a : $1/3$

sur b : $1/2$

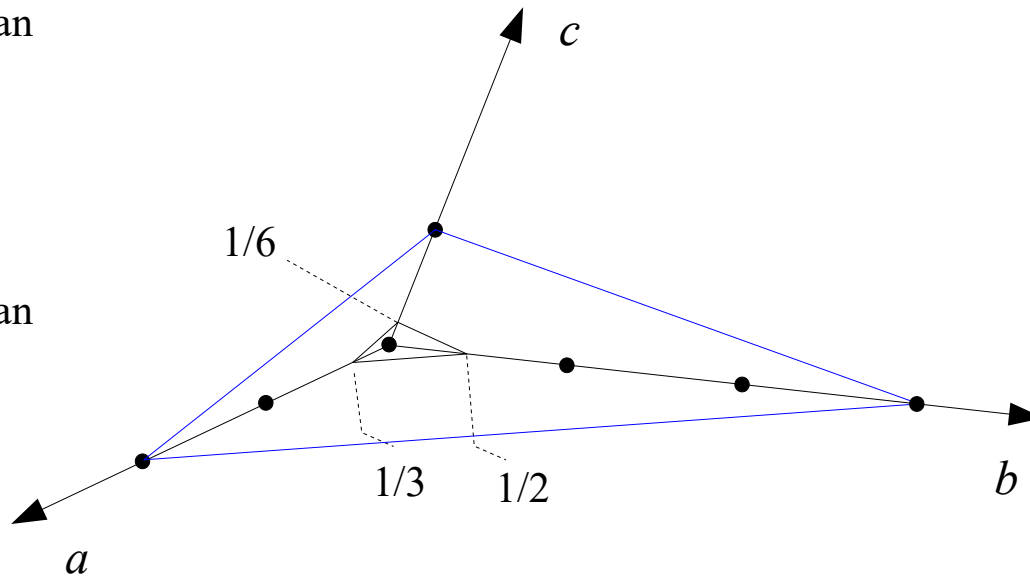
sur c : $1/6$

Interceptes du sixième plan
de la famille :

sur a : $6/3$

sur b : $6/2$

sur c : $6/6$



Les indices de Miller dans une maille primitive sont de entiers primes entre eux

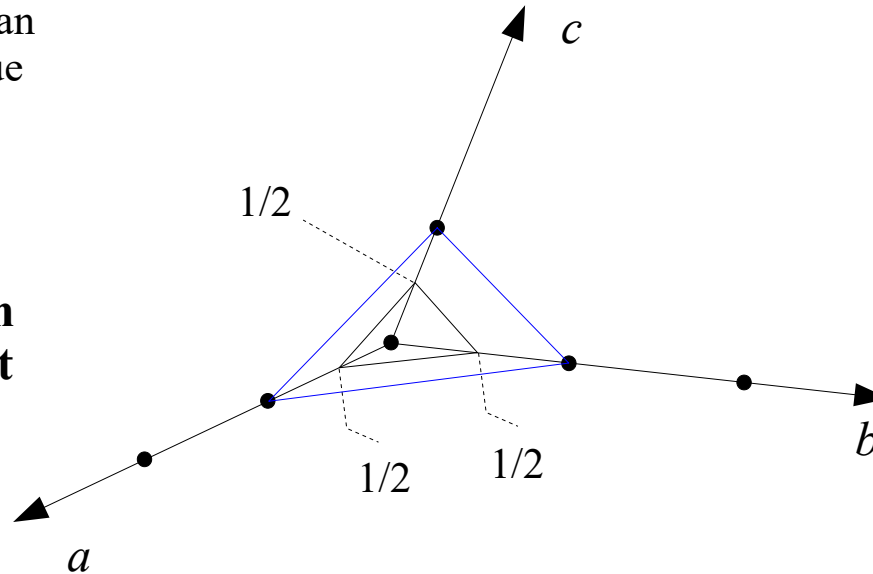
Interceptes du premier plan
d'une famille hypothétique
(222):

sur a : $1/2$

sur b : $1/2$

sur c : $1/2$

**Ce plan ne pas par aucun
nœud de réseau – ce n'est
pas un plan réticulaire!**



Le premier plan réticulaire
de cette famille a

interceptes :

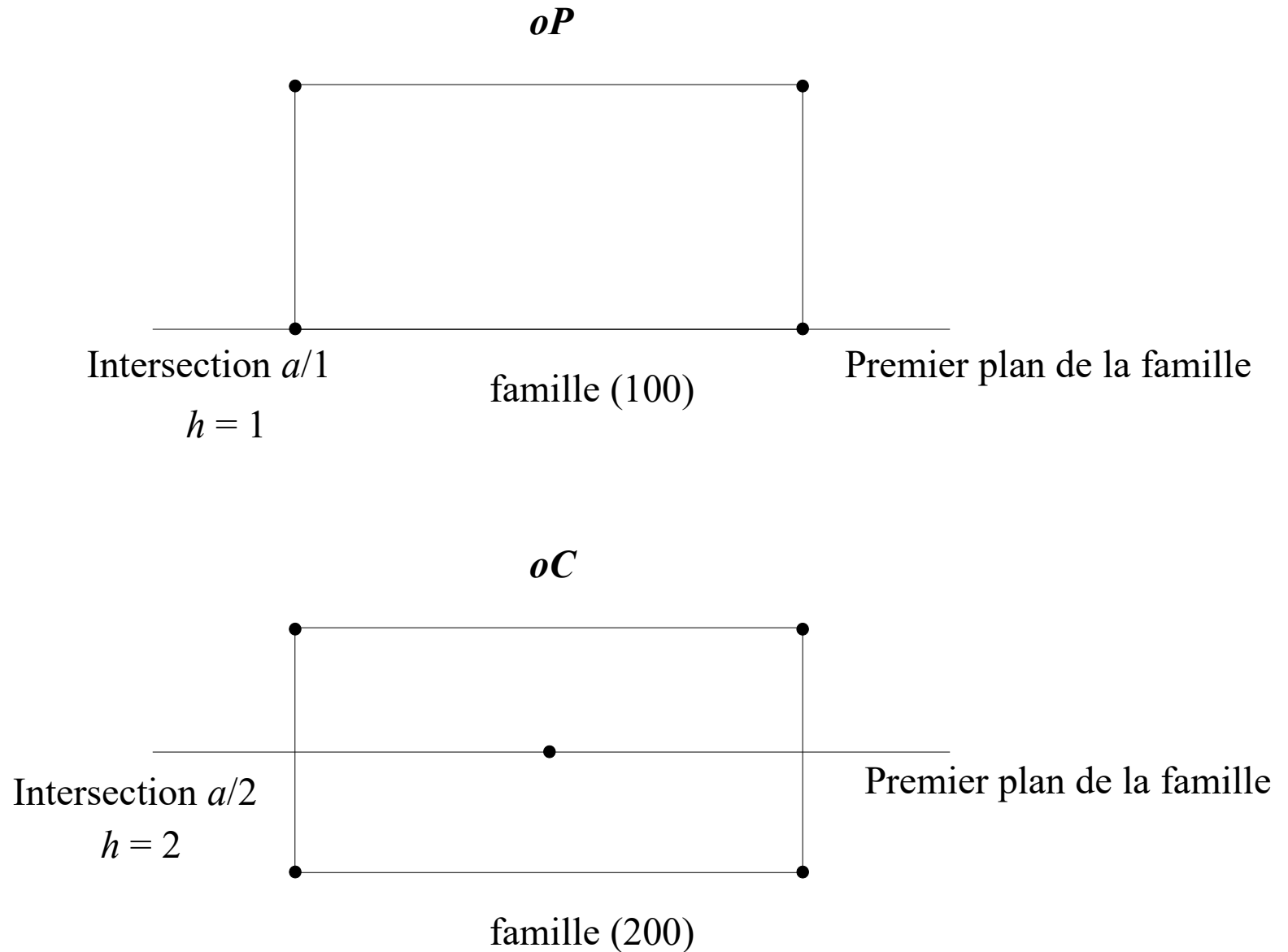
sur a : $1/1$

sur b : $1/1$

sur c : $1/1$

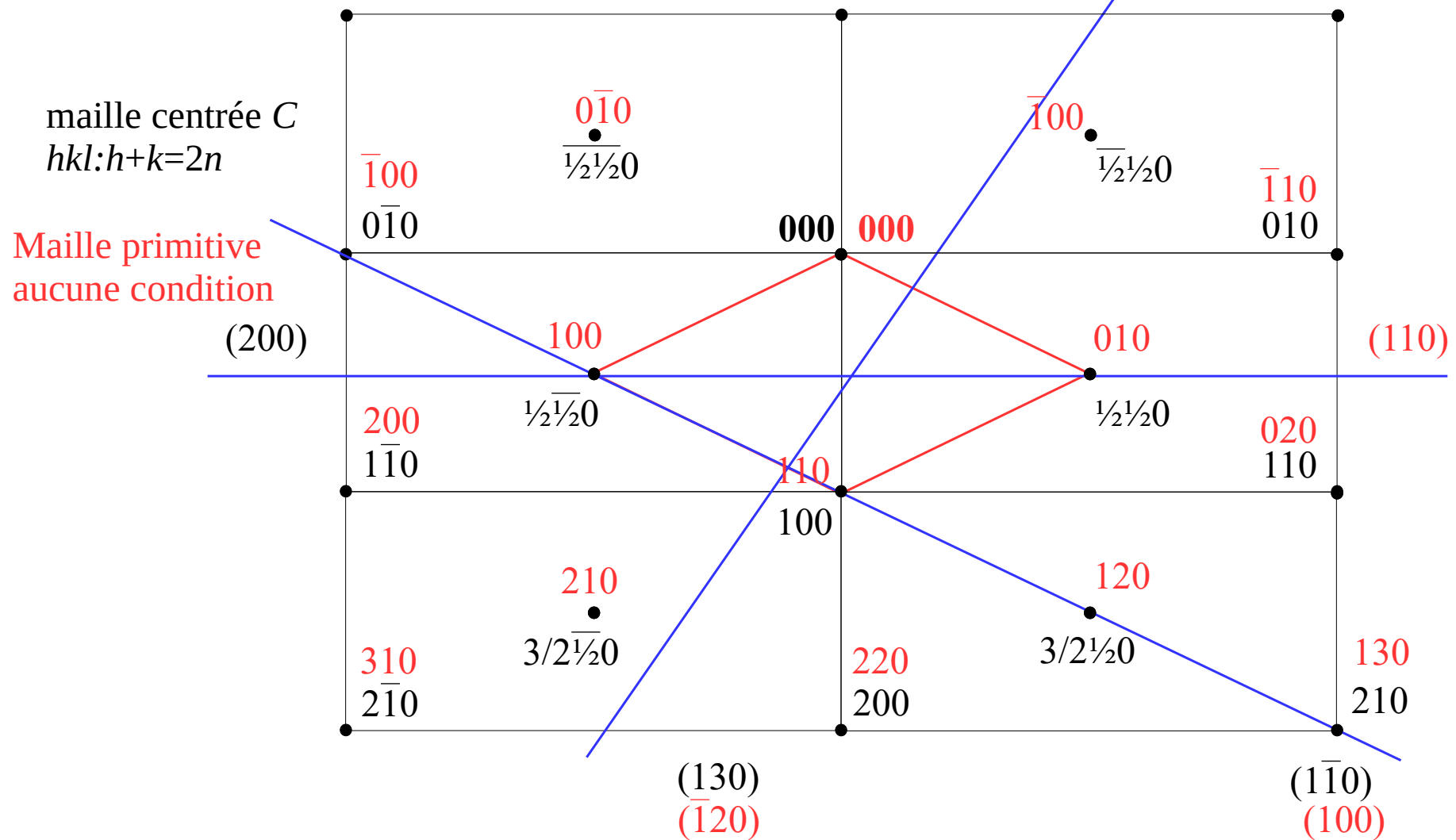
**Pour une maille primitive, les indices de Miller d'une famille de plans
réticulaires sont primes entre eux : (111)**

Indices de Miller dans des mailles différentes : $(h00)$ dans oP et oC (projection sur ab)



En morphologie on ne voit pas le réseau et par conséquent les indices de Miller d'une face sont toujours primes entre eux

Modifications des indices de Miller en fonction du choix de la maille

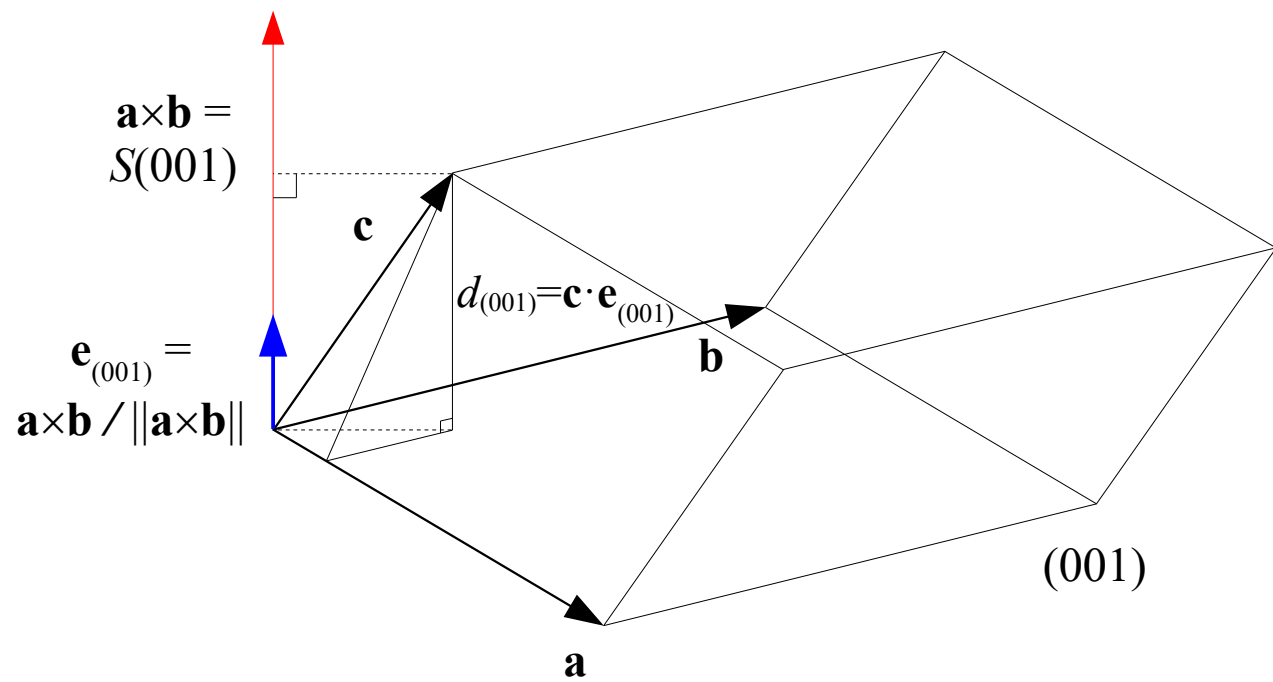


Le réseau polaire de Bravais (1848)

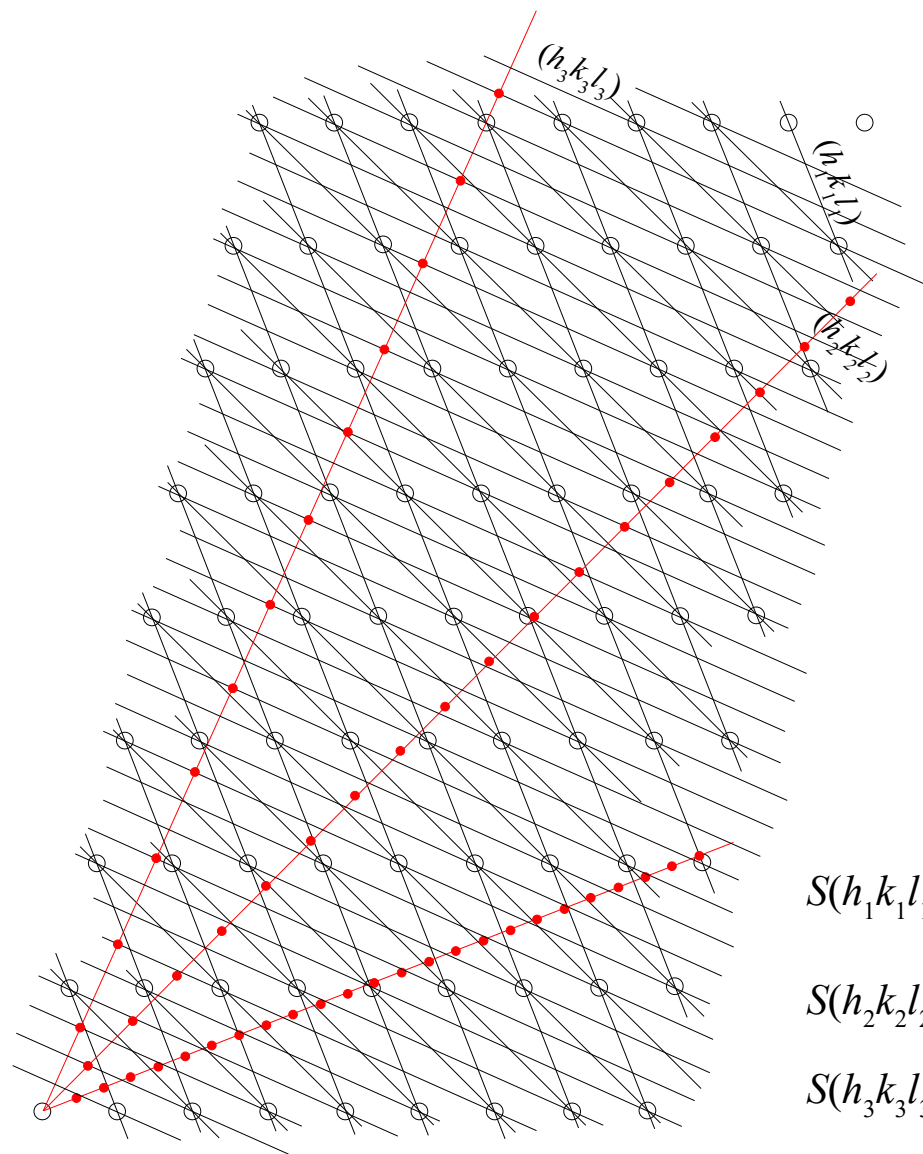
Un réseau dual du réseau direct basé sur les normales aux faces



Auguste Bravais (1811-1863)



$$V = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = S(001)d_{(001)} = S(hkl)d_{(hkl)}$$



Réseau polaire

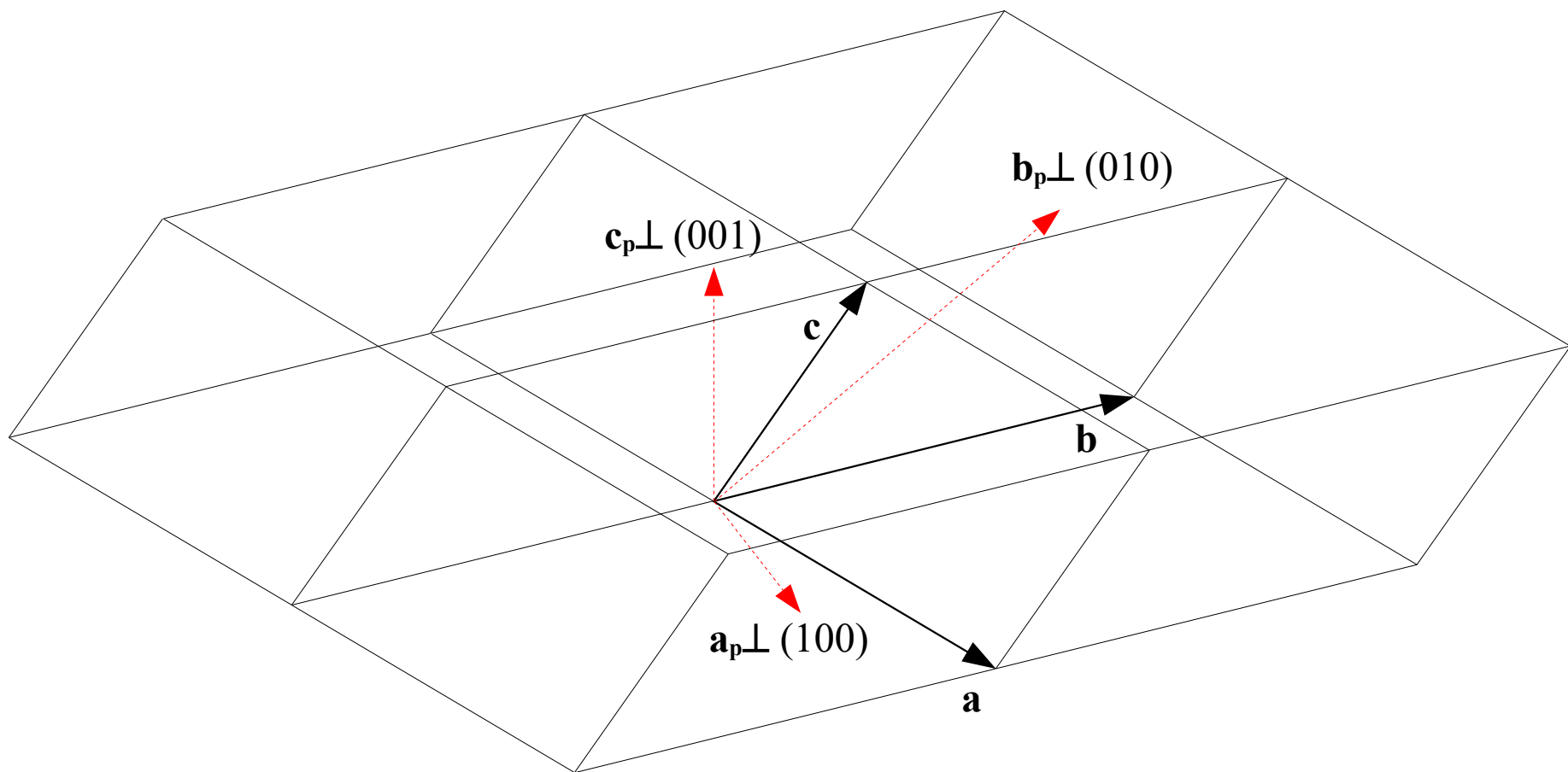
$$S(h_1 k_1 l_1) / V^{1/3} \text{ (Å)}$$

$$S(h_2 k_2 l_2) / V^{1/3} \text{ (Å)}$$

$$S(h_3 k_3 l_3) / V^{1/3} \text{ (Å)}$$

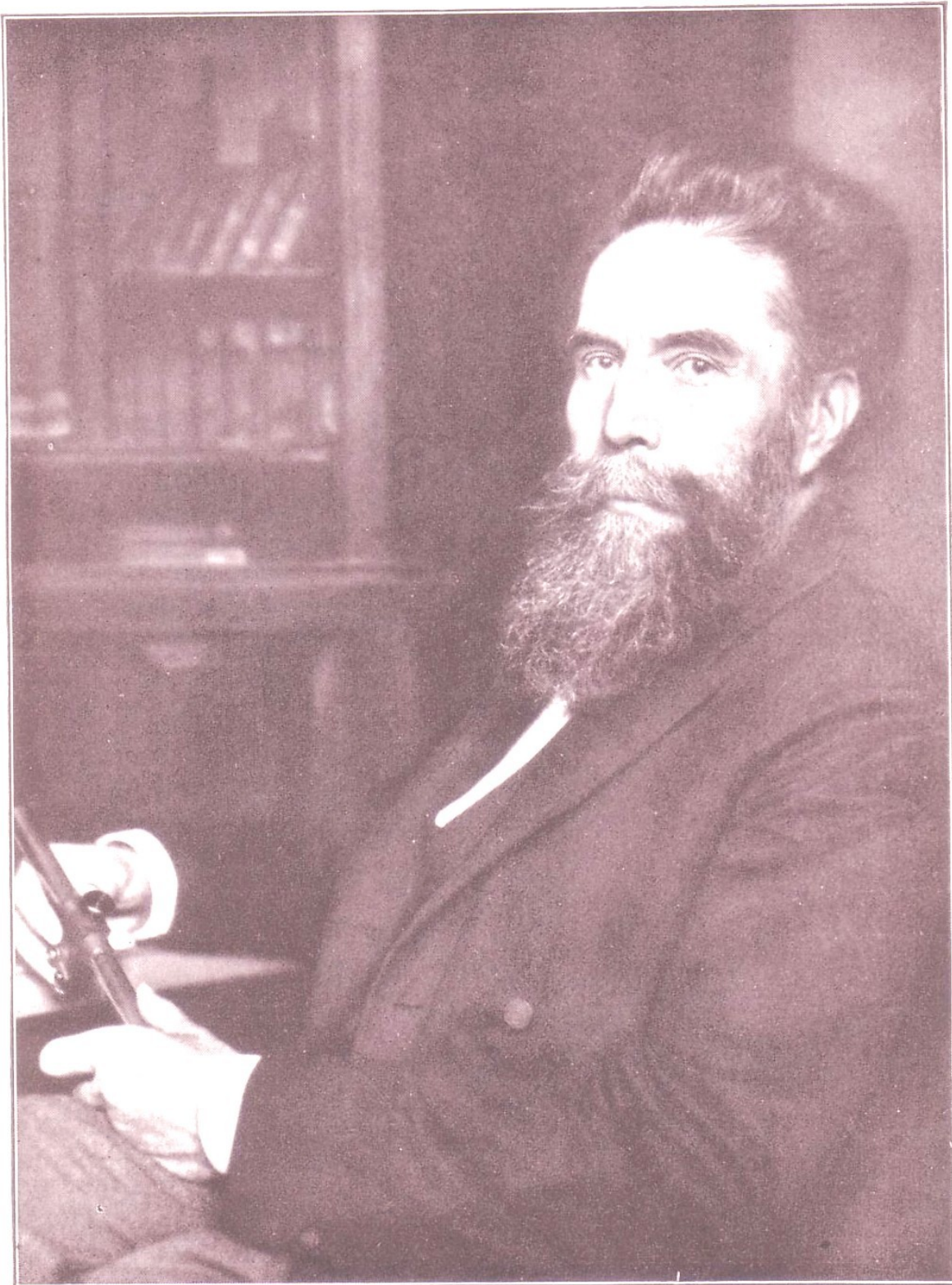
$$\|\mathbf{r}_{hkl}^p\| = S(hkl) / V^{1/3} = [V / d_{(hkl)}] / V^{1/3} = V^{2/3} / d_{(hkl)} \text{ (Å)}$$

La métrique de l'espace où se trouve le réseau polaire est toujours en Å

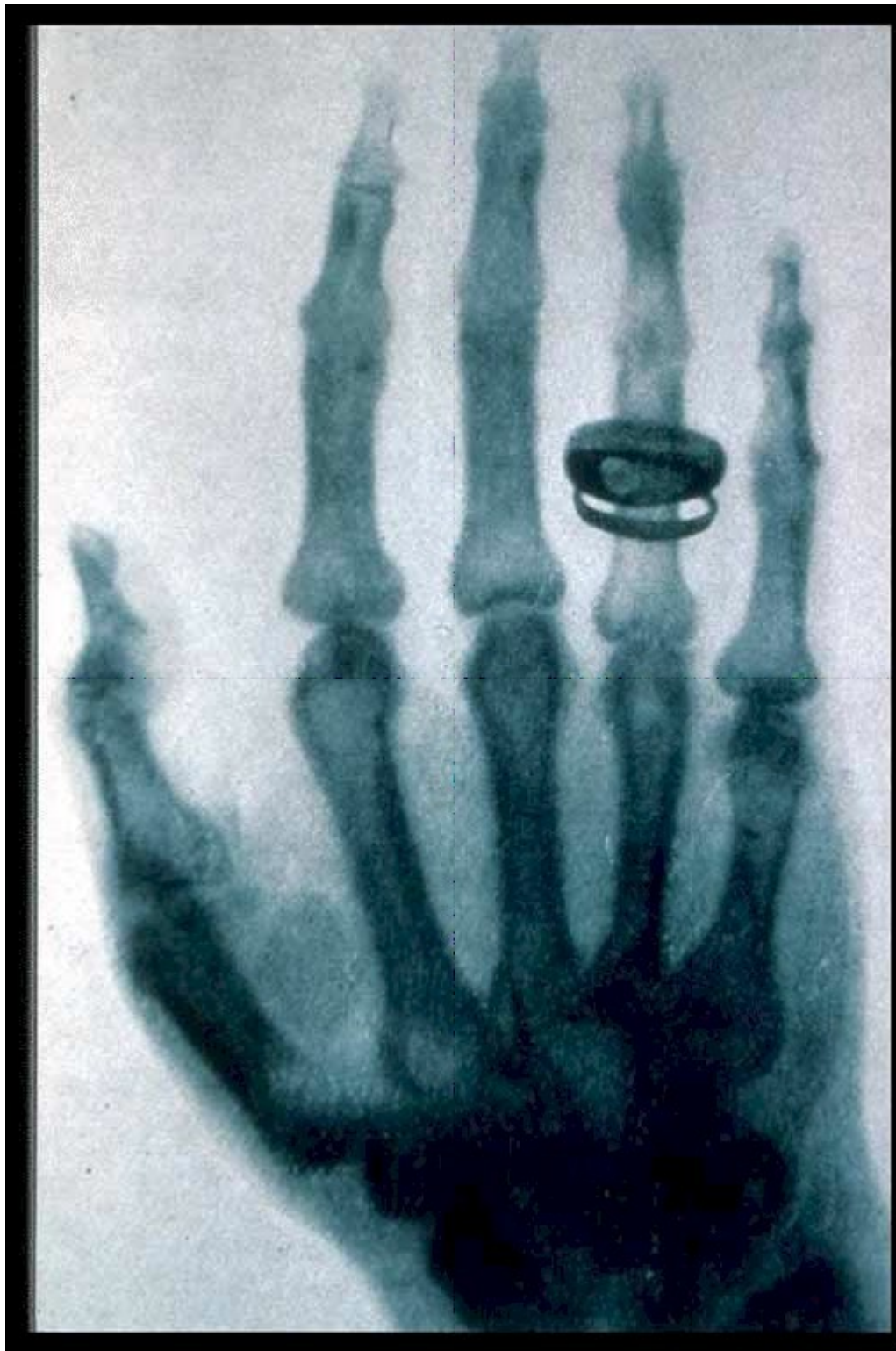


$$\mathbf{a}^p = \frac{S(100)}{V^{1/3}} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V^{1/3}}; \quad \mathbf{b}^p = \frac{S(010)}{V^{1/3}} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V^{1/3}}; \quad \mathbf{c}^p = \frac{S(001)}{V^{1/3}} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V^{1/3}}$$

$$\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j^p = m \delta_{ij} \quad m = \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i^p = \mathbf{v}_i \cdot \frac{\mathbf{v}_j \times \mathbf{v}_k}{V^{1/3}} = \frac{V}{V^{1/3}} = V^{2/3}$$



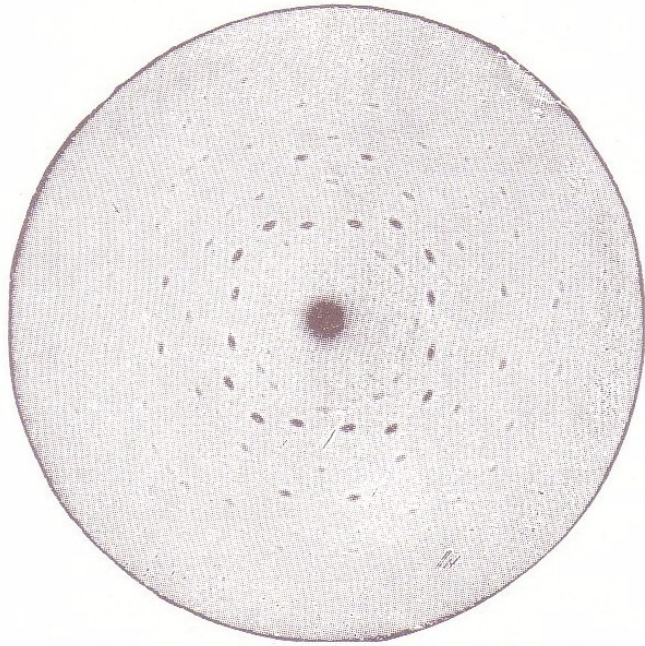
Wilhelm Conrad Röntgen
(1845-1923)



**1895 : découverte
des rayons X**



Max von Laue
(1879-1960)



Laue effect for a zinc-blende plate parallel to a cubic surface



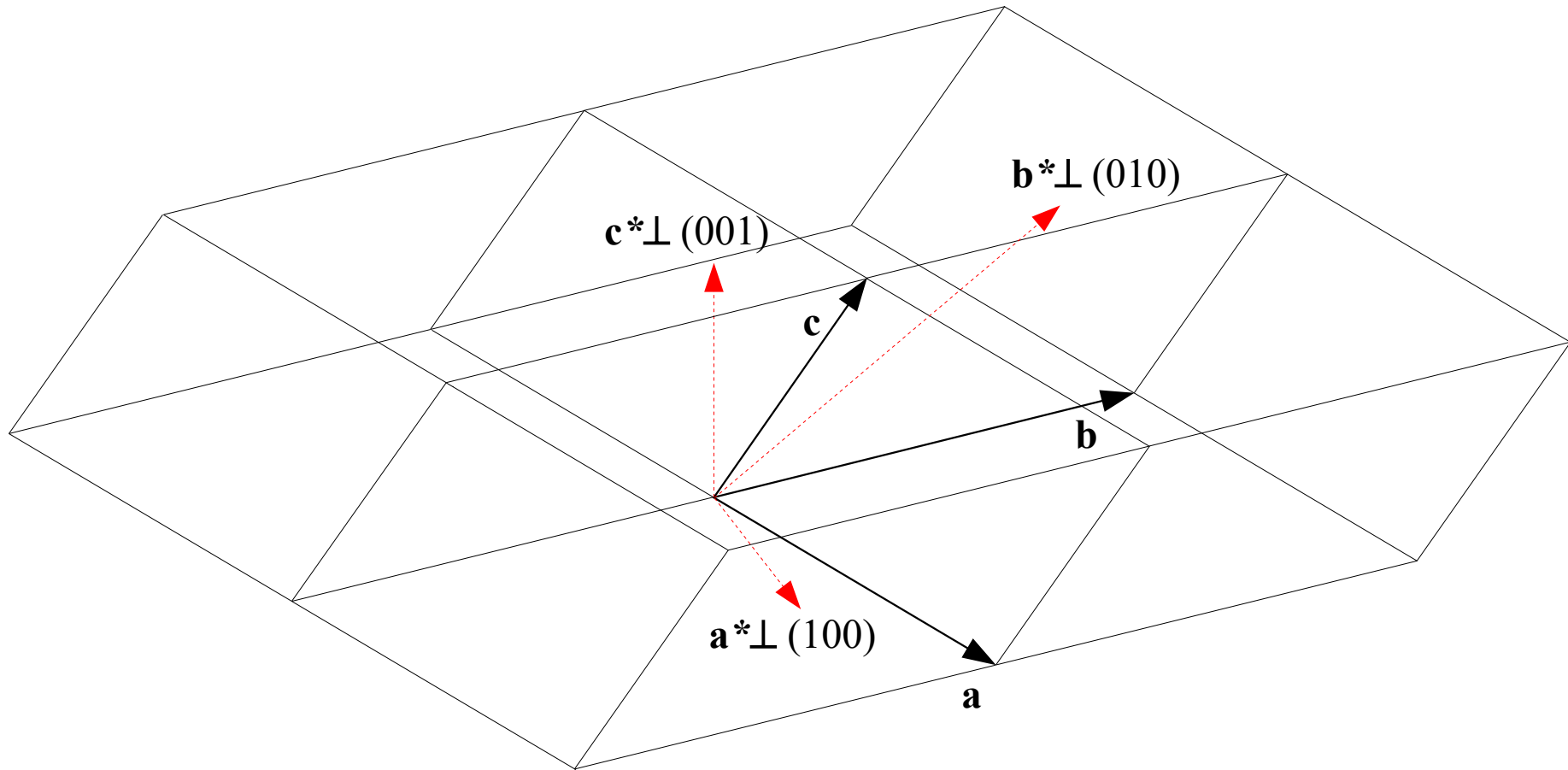
Laue effect for a zinc-blende plate parallel to a tetrahedral surface

Clichés de diffraction X obtenus par Friedrich, Knipping et Laue



1913 : le réseau réciproque

Paul Peter Ewald (1888-1985)



$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V, \mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a})/V, \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V \quad \text{\AA}^{-1}!$$

Le réseau réciproque

La métrique du réseau réciproque est en \AA^{-1}

Paramètres linéaires du réseau réciproque

$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V, \mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a})/V, \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V$$

$$a^* = bcsin\alpha/V, b^* = casin\beta/V, c^* = absin\gamma/V$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V = 1 ; \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})/V = 1 ; \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V = 1$$

$$\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j^* = \delta_{ij}$$

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \times (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V^3 = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot [(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b})\mathbf{a} - (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{a})\mathbf{b}]/V^3 =$$
$$(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot [V\mathbf{a} - 0\mathbf{b}]/V^3 = V^2/V^3 = 1/V$$

$$\mathbf{a} = (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*)/V^* ; \mathbf{b} = (\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*)/V^* ; \mathbf{c} = (\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*)/V^*$$

Paramètres angulaires du réseau réciproque

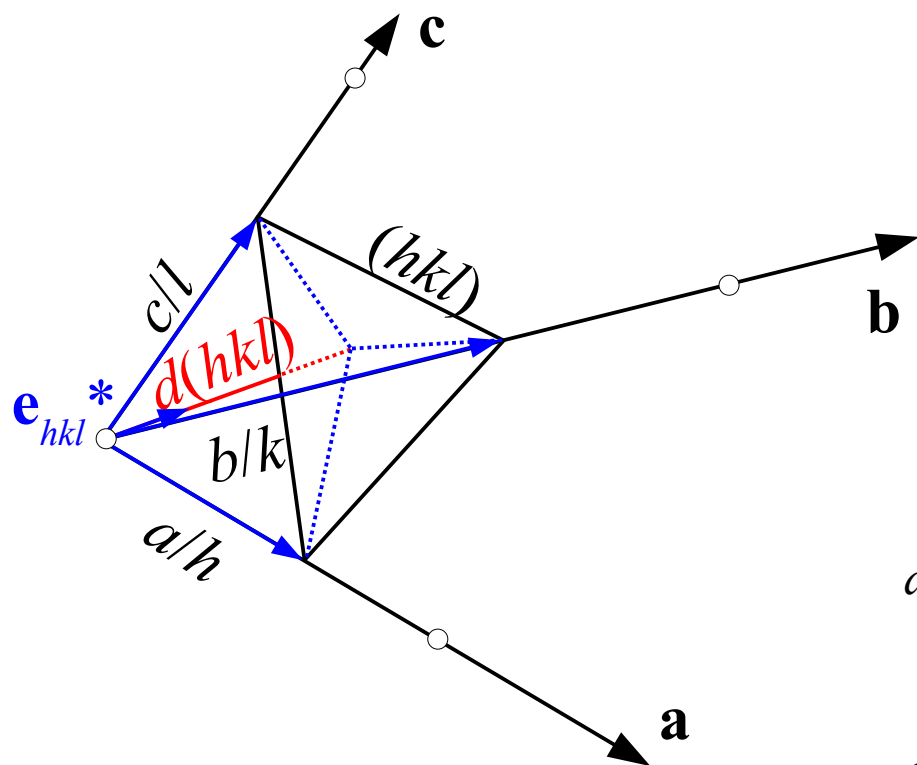
$$a^* = bcsin\alpha/V, b^* = casin\beta/V, c^* = absin\gamma/V$$

$$a = b^*c^*\sin\alpha^*/V^* ; b^* = a^*c^*\sin\beta^*/V^* ; c^* = a^*b^*\sin\gamma^*/V^* \quad (V^* = 1/V)$$

$$\sin\alpha^* = \frac{aV^*}{b^*c^*} = \frac{\frac{a}{V}}{\frac{bc\sin\alpha}{V} \frac{ab\sin\gamma}{V}} = \frac{V}{abc\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\sin\beta^* = \frac{bV^*}{a^*c^*} = \frac{\frac{b}{V}}{\frac{bc\sin\alpha}{V} \frac{ab\sin\gamma}{V}} = \frac{V}{abc\sin\alpha\sin\gamma}$$

$$\sin\gamma^* = \frac{cV^*}{a^*b^*} = \frac{\frac{c}{V}}{\frac{bc\sin\alpha}{V} \frac{ac\sin\beta}{V}} = \frac{V}{abc\sin\alpha\sin\beta}$$



$$\mathbf{e}_{hkl}^* = \mathbf{r}_{hkl}^* / \|\mathbf{r}_{hkl}^*\|$$

$$d_{(hkl)} = \mathbf{e}_{hkl}^* \cdot \mathbf{a}/h$$

$$d_{(hkl)} = \mathbf{e}_{hkl}^* \cdot \mathbf{b}/k$$

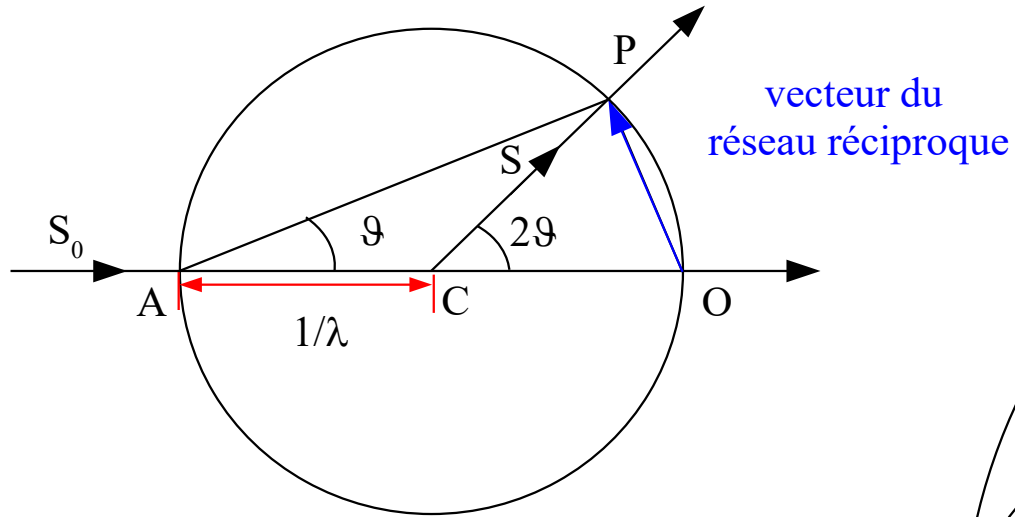
$$d_{(hkl)} = \mathbf{e}_{hkl}^* \cdot \mathbf{c}/l$$

$$d(hkl) = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{h1 + k0 + l0}{h\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|}$$

$$d(hkl) = \frac{\mathbf{b}}{k} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{h0 + k1 + l0}{k\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|}$$

$$d(hkl) = \frac{\mathbf{c}}{l} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{h0 + k0 + l1}{l\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_{hkl}^*\|}$$

Sphère d'Ewald

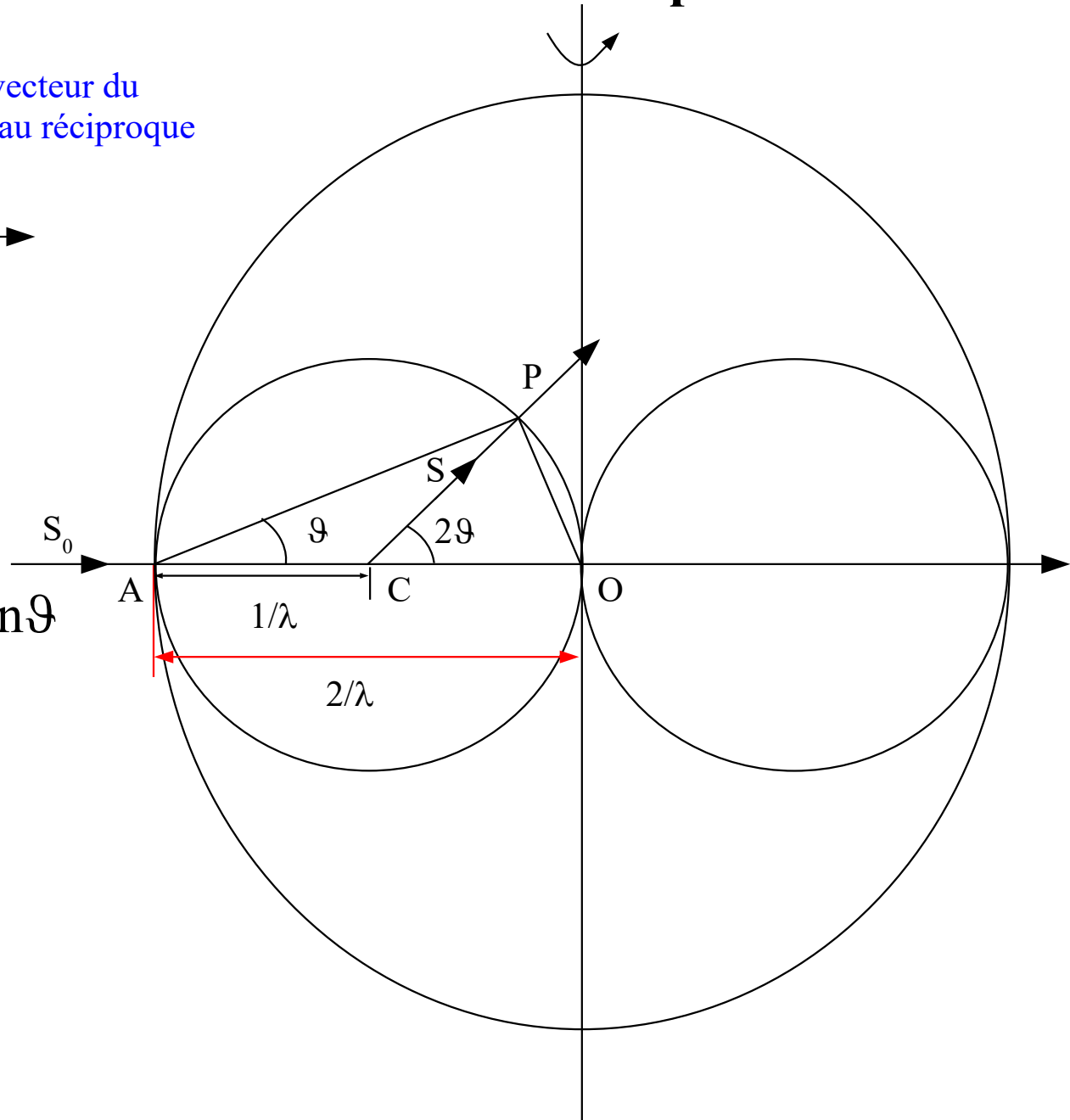


$$\overline{OP} = (2/\lambda)\sin\vartheta$$

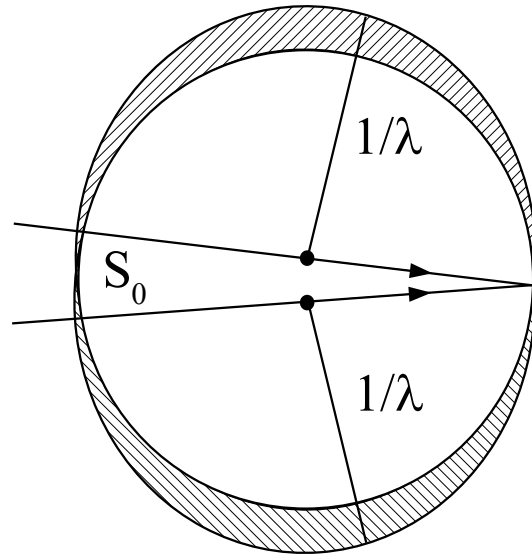
$$\text{Loi de Bragg} = (n)\lambda = 2d\sin\vartheta$$

$$\overline{OP} = 1/d$$

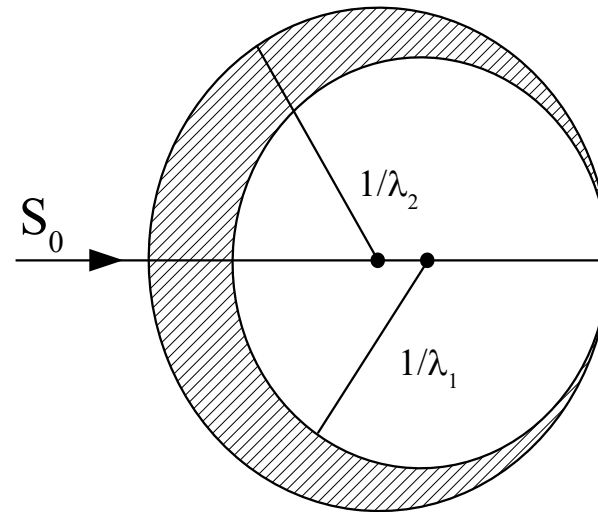
Sphère limite



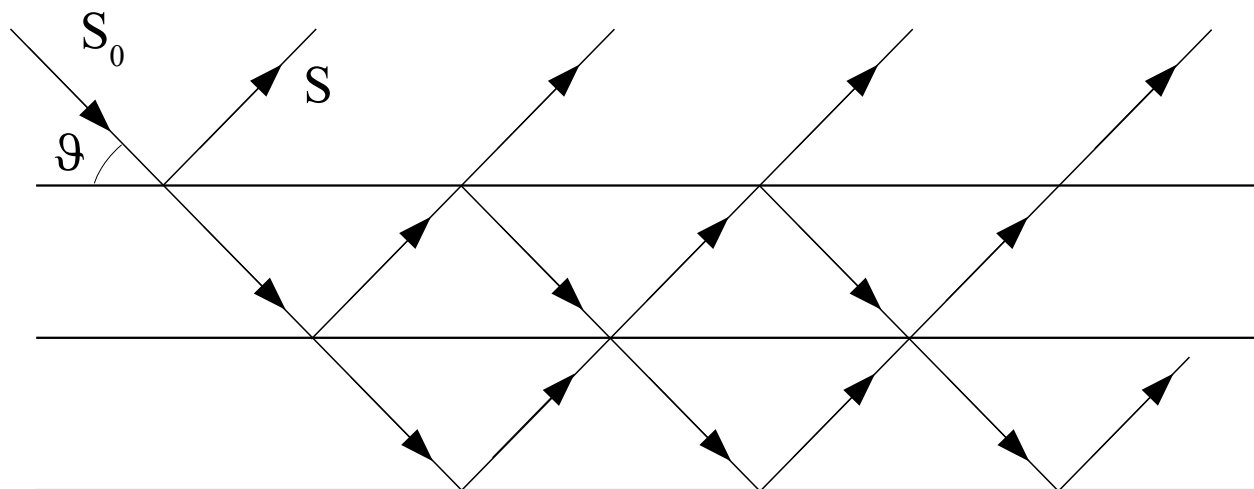
Faisceau incident divergent



Faisceau incident polychromatique



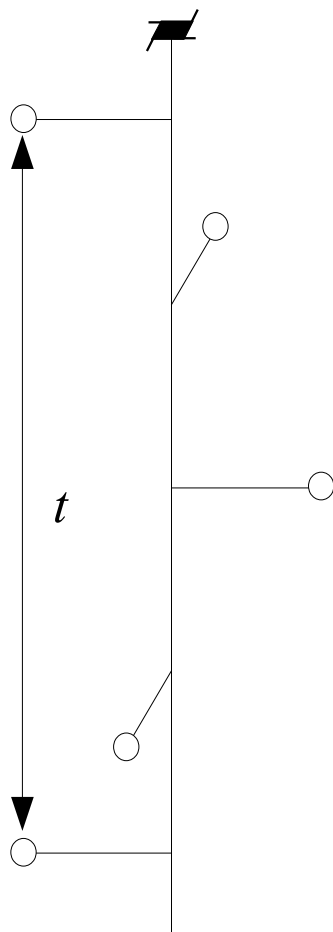
Extinction primaire



**Conditions de réflexion
(« absences systématiques »)**

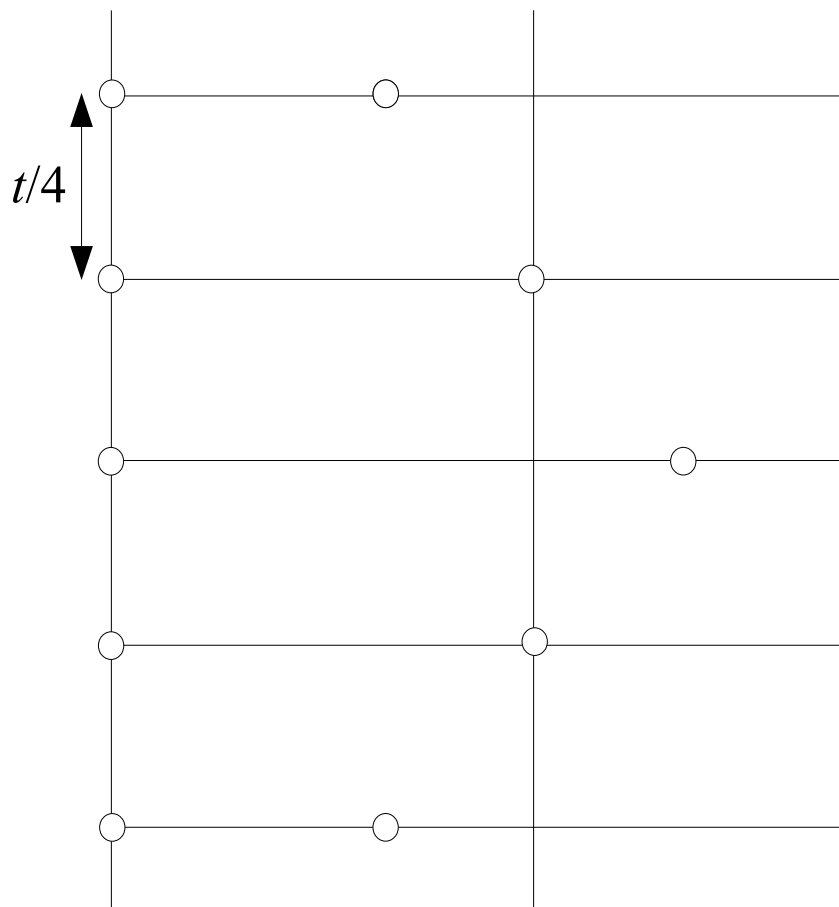
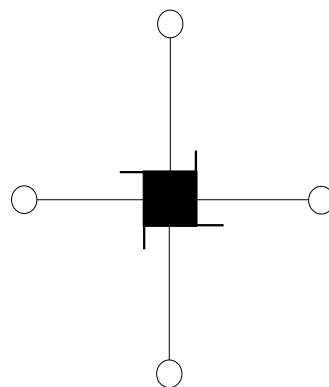
Conditions de réflexion

$$00l : l = 4n$$



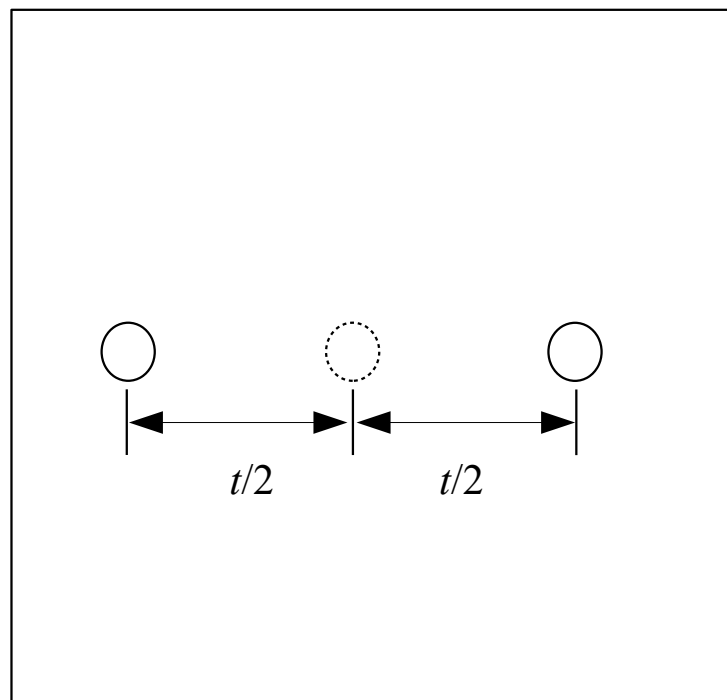
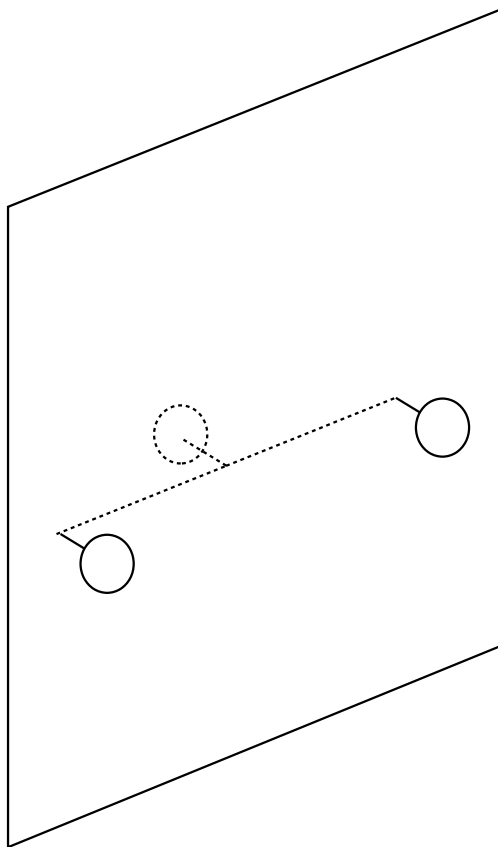
Espace direct

Périodicité réduite à 1/4 sur la direction c pour la projection sur long l'axe c



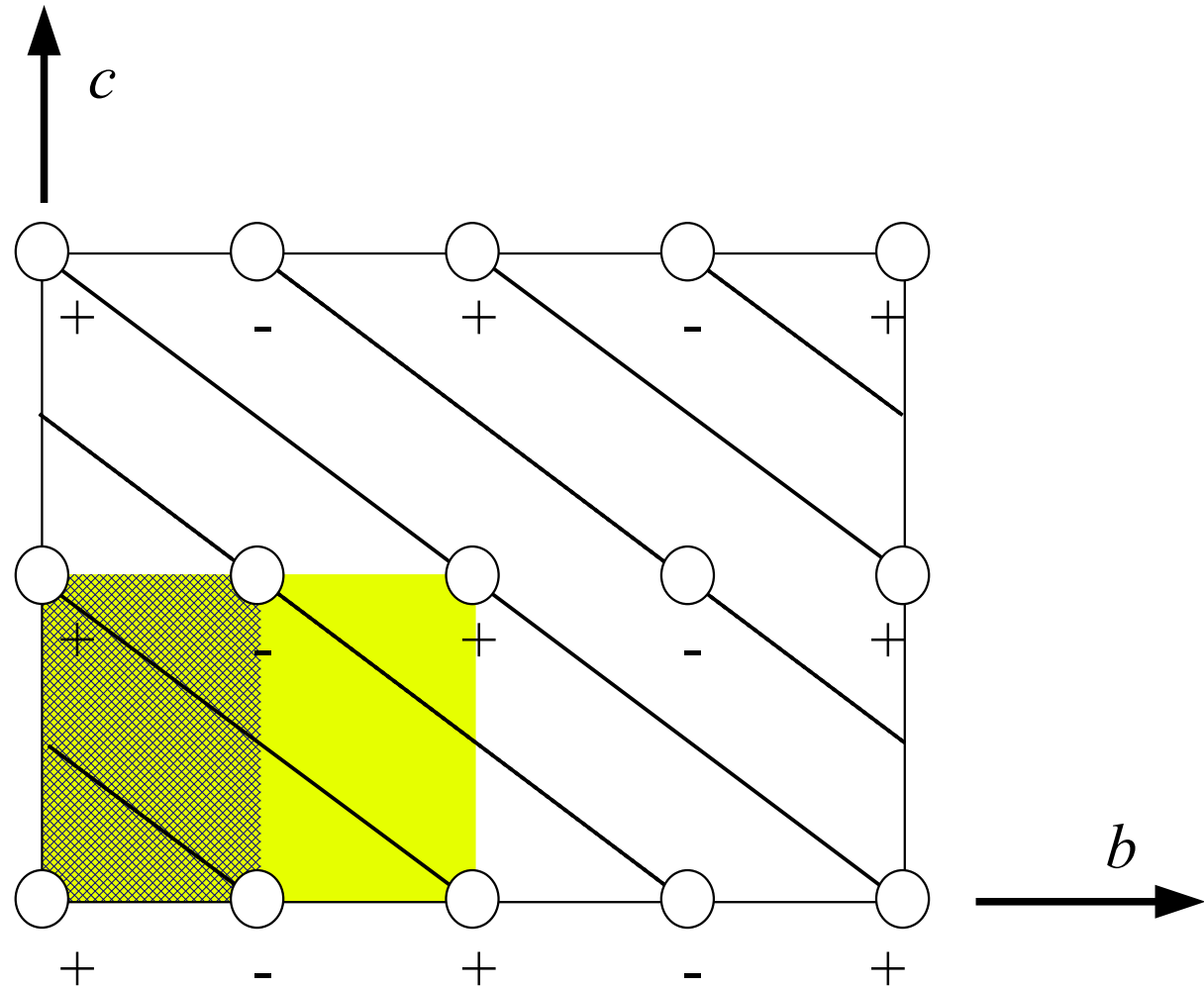
Espace réciproque

Périodicité quadruplée sur la direction c^* sur la direction $[00l]^*$



Conditions de réflexion

$$0kl : k = 2n$$



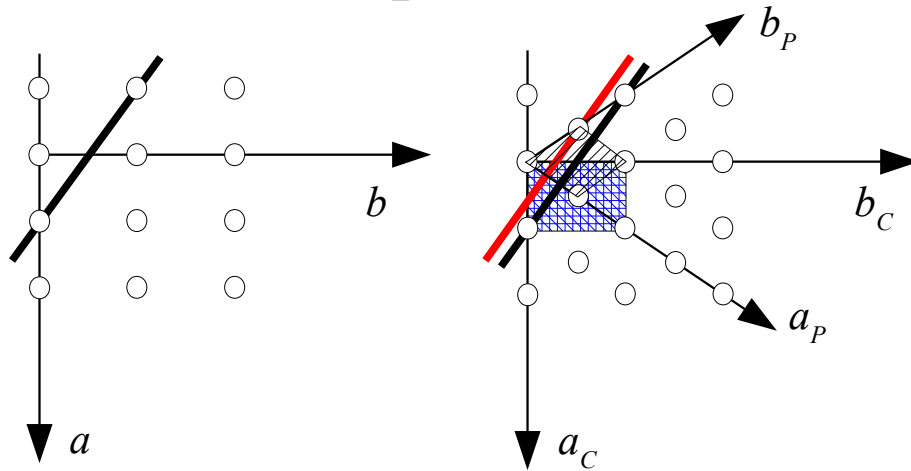
Espace direct

Périodicité réduite de moitié sur la direction b pour la projection le long de a

Espace réciproque

Périodicité double sur la direction b^* sur le plan $(0kl)^*$

Espace direct



Maille conventionnelle P

Plan (120)

Maille conventionnelle C

Plan $(240)_C = (310)_P$

Changement de repère

$$\mathbf{a}_C = \mathbf{a}_P - \mathbf{b}_P \quad \mathbf{a}_P = (\mathbf{a}_C + \mathbf{b}_C)/2$$

$$\mathbf{b}_C = \mathbf{a}_P + \mathbf{b}_P \quad \mathbf{b}_P = (-\mathbf{a}_C + \mathbf{b}_C)/2$$

Conditions de
réflexion

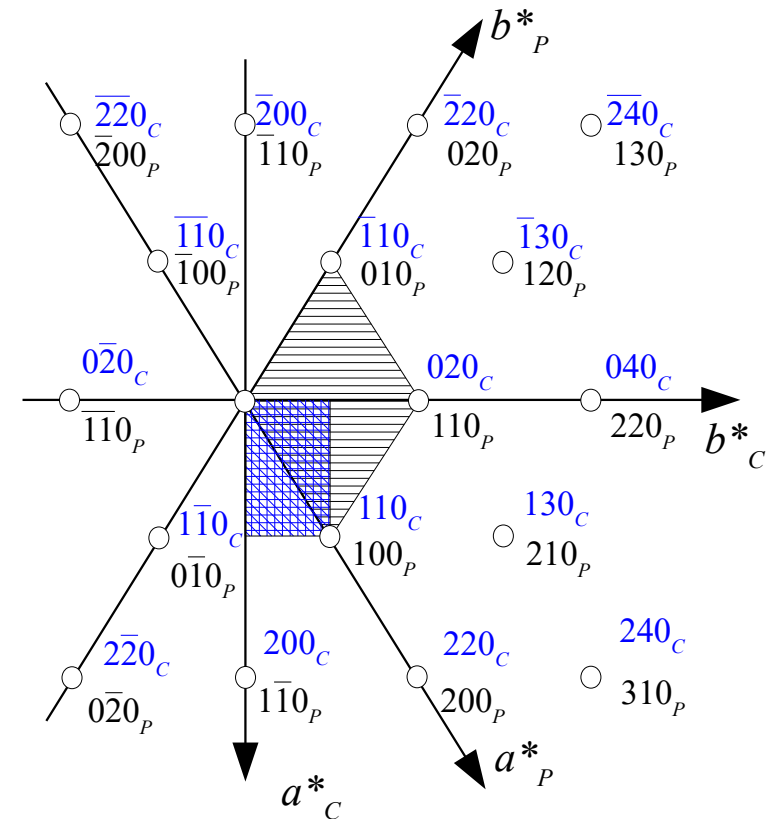
$$hkl : h+k = 2n$$

Changement de repère

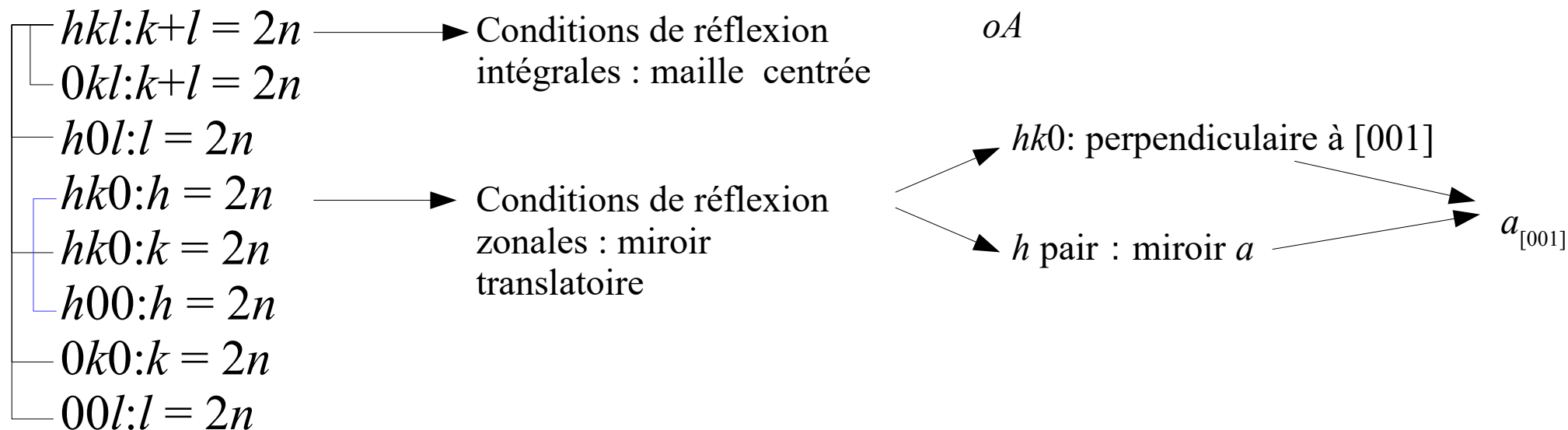
$$\mathbf{a}_C^* = (\mathbf{a}_P^* - \mathbf{b}_P^*)/2 \quad \mathbf{a}_P^* = \mathbf{a}_C^* + \mathbf{b}_C^*$$

$$\mathbf{b}_C^* = (\mathbf{a}_P^* + \mathbf{b}_P^*)/2 \quad \mathbf{a}_P^* = -\mathbf{a}_C^* + \mathbf{b}_C^*$$

Espace réciproque



Exercice 1: paramètres de maille a, b, c ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

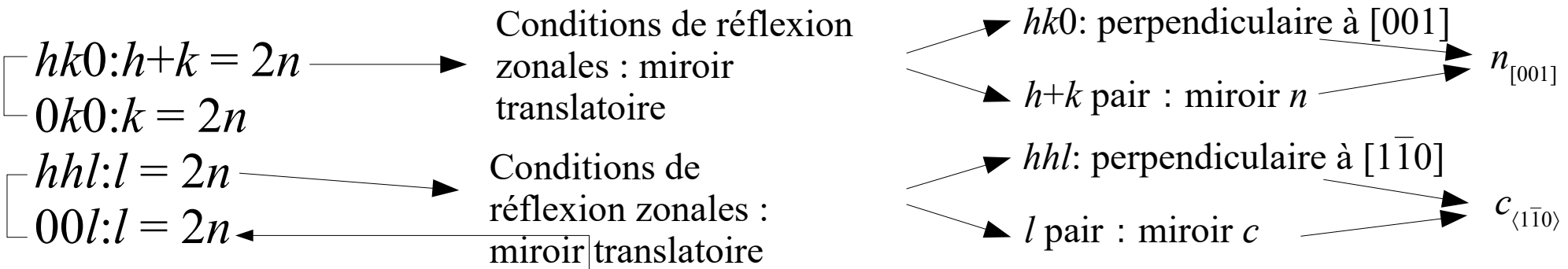


Symbole d'extinction : $A--a$

Types de groupe d'espace possibles : $Am2a, A2_1ma, Amma$

Exercice 2: paramètres de maille $a = b, c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Pas de condition de réflexion intégrale $\longrightarrow tP$



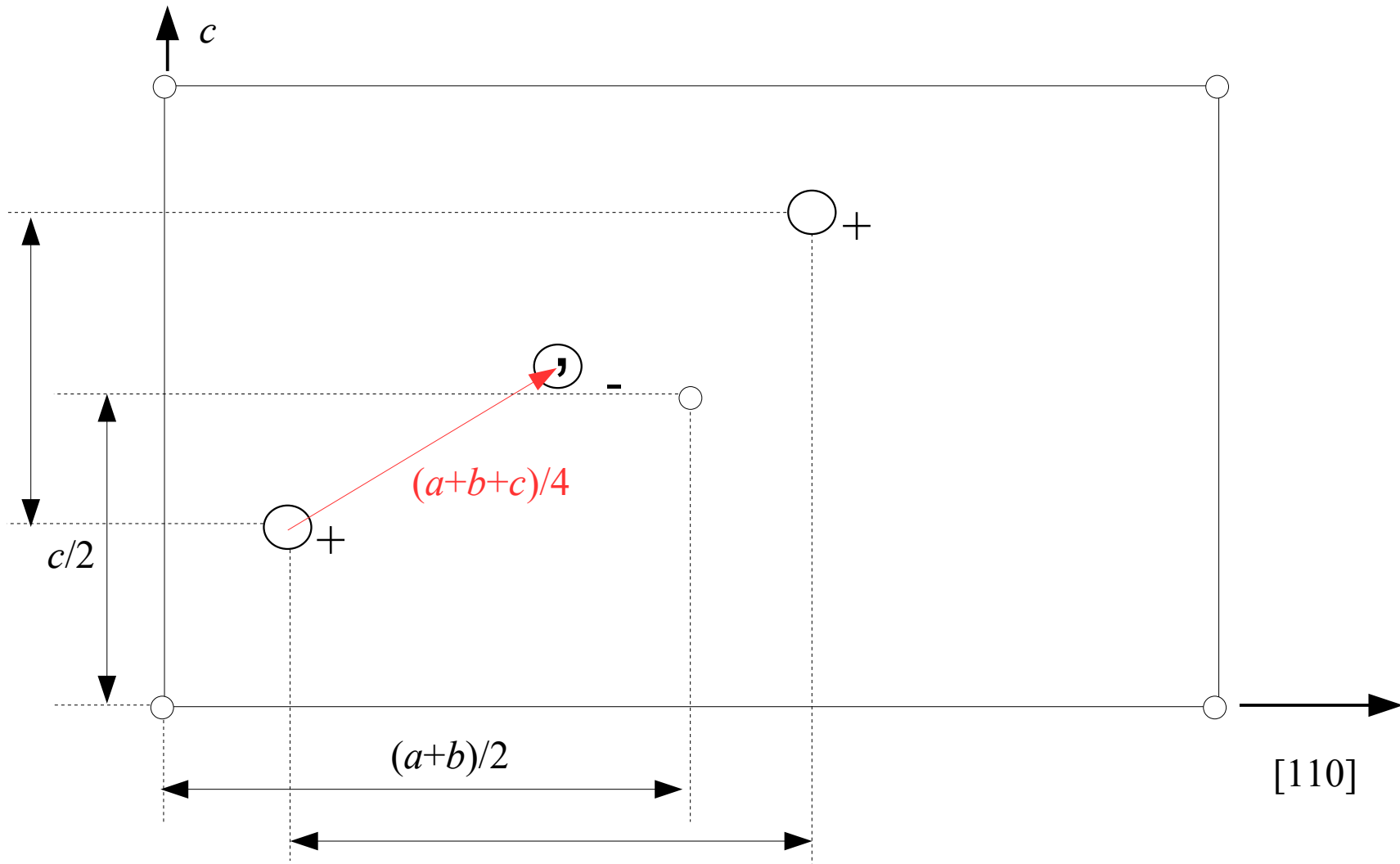
Symbol d'extinction : $Pn-c$

Type de groupe d'espace: $P4_2/nmc$

Exercice 3: paramètres de maille $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$hkl:h+k+l = 2n$	Conditions de réflexion intégrales : maille centrée	cI
$0kl:k = 2n$		$0kl$: perpendiculaire à $[100]$, k pair $b_{[100]}$
$0kl:l = 2n$		$0kl$: perpendiculaire à $[100]$, l pair $c_{[100]}$
$h0l:h = 2n$	Conditions de réflexion zonales : miroirs	$h0l$: perpendiculaire à $[010]$, h pair $a_{[010]}$
$h0l:l = 2n$	translatoires	$h0l$: perpendiculaire à $[010]$, l pair $c_{[010]}$
$hk0:h = 2n$		$hk0$: perpendiculaire à $[001]$, h pair $a_{[001]}$
$hk0:k = 2n$		$hk0$: perpendiculaire à $[001]$, k pair $b_{[001]}$
$hhl:2h+l = 4n$	Conditions de réflexion zonales : miroir translatore	hhl : perpendiculaire à $[1\bar{1}0]$, $2h+l = 4n$??
$hhl:l = 2n$		
$00l:l = 4n$		

Exercice 3: paramètres de maille $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Réseau direct : $(a+b+c)/4$ Réseau réciproque: $h+k+l = 4n$ $\xrightarrow{(110) \Rightarrow h = k}$ $h+h+l = 4n$

$$hhl:2h+l = 4n$$

$$d_{[1\bar{1}0]}$$

Exercice 3: paramètres de maille $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Conditions de réflexion intégrales : maille centrée		cI
$hkl: h+k+l = 2n$		
$0kl: k = 2n$	Conditions de réflexion zonales : miroirs translatoires	$0kl$: perpendiculaire à $[100]$, k pair $b_{[100]}$
$0kl: l = 2n$		$0kl$: perpendiculaire à $[100]$, l pair $c_{[100]}$
$h0l: h = 2n$		$h0l$: perpendiculaire à $[010]$, h pair $a_{[010]}$
$h0l: l = 2n$		$h0l$: perpendiculaire à $[010]$, l pair $c_{[010]}$
$hk0: h = 2n$		$hk0$: perpendiculaire à $[001]$, h pair $a_{[001]}$
$hk0: k = 2n$		$hk0$: perpendiculaire à $[001]$, k pair $b_{[001]}$
$hhl: 2h+l = 4n$	Conditions de réflexion zonales : miroir translatore	hhl : perpendiculaire à $[1\bar{1}0]$, $2h+l = 4n$ $d_{\langle 1\bar{1}0 \rangle}$
$hhl: l = 2n$		
$00l: l = 4n$		

Symbole d'extinction : $Ia-d$

Type de groupe d'espace : $Ia\bar{3}d$

Calcul des amplitudes et intensités

Vecteur reliant l' m -ième atome à l'origine par rapport à la base cristallographique **Oabc** :

$$\mathbf{r} = x_m \mathbf{a} + y_m \mathbf{b} + z_m \mathbf{c} = \langle \mathbf{abc} | x_m y_m z_m \rangle$$

$$\Phi = \sum_m \phi_m = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{T}(t+\tau_m)} = \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda}(t+\tau_m)}$$

↑
onde diffuse par le m -ième atome

↑
onde diffuse par le contenu de la maille

τ_m = retard de phase entre l'onde diffusée par l' m -ième atome et celle diffusée par l'atome à l'origine (si pas d'atome à l'origine un facteur constant s'ajoute).

$$\Phi = \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} (t + \tau_m)}$$



t ne dépend pas de l'indice m sur les atomes

$$\Phi = e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} t} \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} \tau_m} = F e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} t}$$

$$F = \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} \tau_m}$$

$$\tau_m \text{ (sec)} = D(m)/c \text{ (m} \cdot \text{sec}^{-1}) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}/c = (x_m \mathbf{a} + y_m \mathbf{b} + z_m \mathbf{c}) \cdot \mathbf{S}/c$$

$$F = \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} \tau_m} = \sum_m f_m e^{2\pi i \frac{c}{\lambda} \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}}{c}} = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}}$$

$$F = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}}$$

\downarrow

$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l\lambda \end{cases}$

Équations de Laue

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = (x_m \mathbf{a} + y_m \mathbf{b} + z_m \mathbf{c}) \cdot \mathbf{S} = (hx_m + ky_m + lz_m)\lambda = \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle \lambda$$

\downarrow

$$F = \sum_m f_m e^{2\pi i \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle}$$

Facteur de structure

Intensité intégrée : $I(hkl) = kI_0 \text{LPTE} |F(hkl)|^2$

Le problème de la phase (1)

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi(hkl)}$$

$$F(hkl) = \sum_m f_m e^{2\pi i \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle} = \sum_m f_m \cos 2\pi \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle + \\ + i \sum_m f_m \sin 2\pi \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle = A(hkl) + iB(hkl)$$

$$\phi(hkl) = \tan^{-1}[B(hkl)/A(hkl)]$$

$$I \propto |F(hkl)|^2 = F(hkl)F^*(hkl) = [A(hkl) + iB(hkl)][A(hkl) - iB(hkl)] = \\ = A^2(hkl) + B^2(hkl)$$

SI la structure est centrosymétrique et **SI** l'origine du référentiel est choisie sur un centre d'inversion alors pour chaque atome ayant coordonnées xyz il y a un atome lui équivalent avec coordonnées \overline{xyz} .

Le problème de la phase (2)

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{m'} f_{m'} \cos 2\pi \langle hkl | x_{m'} y_{m'} z_{m'} \rangle + i \sum_{m'} f_{m'} \sin 2\pi \langle hkl | x_{m'} y_{m'} z_{m'} \rangle + \\ &+ \sum_{m'} f_{m'} \cos 2\pi \langle hkl | -x_{m'} - y_{m'} - z_{m'} \rangle + i \sum_{m'} f_{m'} \sin 2\pi \langle hkl | -x_{m'} - y_{m'} - z_{m'} \rangle = \\ &= 2 \sum_{m'} f_{m'} \cos 2\pi \langle hkl | x_{m'} y_{m'} z_{m'} \rangle = 2A'(hkl) \end{aligned}$$

$$B(hkl) = 0, \phi(hkl) = \tan^{-1}(0) = n\pi, n \in \mathbb{Z}$$

La loi de Friedel

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$$

$$F(\overline{hkl}) = A(\overline{hkl}) + iB(\overline{hkl}) = A(hkl) - iB(hkl)$$

$$\varphi(hkl) = -\varphi(\overline{hkl})$$

$$I(hkl) = F(hkl)F^*(hkl) = [A(hkl) - iB(hkl)][A(hkl) + iB(hkl)] = I(hkl)$$

Si l'échantillon contient un ou plusieurs éléments dont le seuil d'absorption des rayons X se situe près de la longueur d'onde employée dans l'expérience, la loi de Friedel n'est plus valable et les intensités de diffraction d'un cristal non-centrosymétrique ne sont plus centrosymétriques : **diffusion résonnante** ou « **anomale** ».

La synthèse de Fourier

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{S^*} F(\mathbf{r}^*) \exp(-2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}^* =$$

$$\frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

$$\mathbf{H} = hkl \quad \mathbf{r} = xyz$$

$$\begin{aligned} & F_H \exp(-2\pi i \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) + F_{-H} \exp(2\pi i \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) = \\ & (A_H + iB_H) \exp(-2\pi i \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) + (A_H - iB_H) \exp(2\pi i \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) = \\ & = A_H (\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle - i \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) + iB_H (\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle - i \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) + \\ & A_H (\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle + i \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) - iB_H (\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle + i \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle) \\ & = 2[A_H \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle + B_H \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r} \rangle] \end{aligned}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} [A_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz) + B_{hkl} \sin 2\pi (hx + ky + lz)]$$

Le facteur de déplacement atomique (« thermique »)

$p(\mathbf{r}_1)$: probabilité que le centre de l'atome se trouve en la position \mathbf{r}_1

$\rho_a(\mathbf{r})$: la densité électronique de l'atome en équilibre en \mathbf{r}

$\rho_a^v(\mathbf{r})$: densité électronique de l'atome en vibration

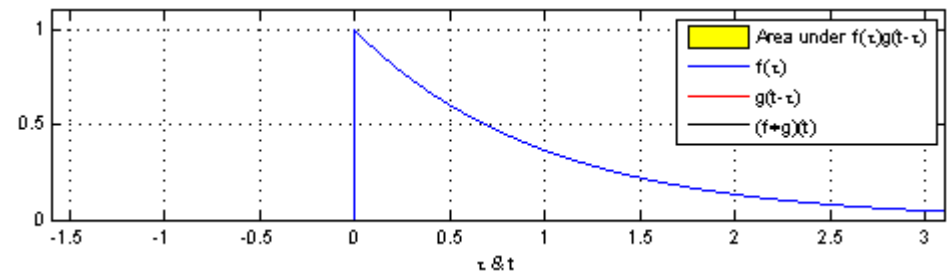
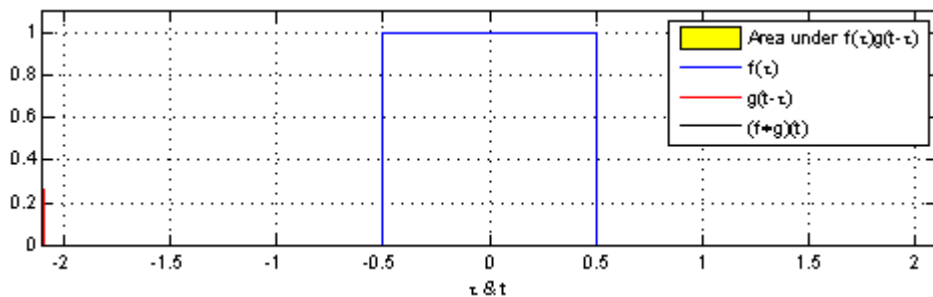
$$\rho_a^v(\mathbf{r}) = \int \rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho_a(\mathbf{r}_1) * p(\mathbf{r}_1)$$

« convolution »

Convolution

Une convolution $f(t)*g(t)$ est un intégral qui exprime la superposition d'une fonction g lorsque celle-ci est translatée sur une autre fonction f . La convolution est définie comme l'intégral du produit de deux fonctions, dont l'une est inversée et translatée.

$$f(t) * g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t-\tau)d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} f(t-\tau)g(\tau)d\tau$$



- l'origine de la fonction f est placée à chaque position de la fonction g
- la valeur de f à chaque position est multipliée par la valeur de g à cette même position
- on somme le résultat sur toutes les positions possibles

Le facteur de déplacement atomique (« thermique »)

$$f_a^v(\mathbf{r}^*) = T^{-1}[\rho_a^v(\mathbf{r})] = T^{-1}[\rho_a(\mathbf{r}_1) * p(\mathbf{r}_1)] = T^{-1}[\rho_a(\mathbf{r}_1)] \cdot T^{-1}[p(\mathbf{r}_1)]$$

$$f_a^v(\mathbf{r}^*) = f_a(\mathbf{r}^*) \cdot q(\mathbf{r}^*)$$

T^{-1} : la transformée de Fourier inverse

$f_a^v(\mathbf{r}^*)$: facteur de diffusion de l'atome en vibration

$f_a(\mathbf{r}^*)$: facteur de diffusion de l'atome à l'équilibre

$q(\mathbf{r}^*)$: facteur de température ou facteur de Debye-Waller

$$q(\mathbf{r}^*) = \exp(-\langle \mathbf{r}^* | \mathbf{B} | \mathbf{r}^* \rangle)$$

Si la vibration est isotrope :

$$q(\mathbf{r}^*) = \exp(-B \langle \mathbf{r}^* | \mathbf{r}^* \rangle) = \exp(-B |\mathbf{r}^*|^2) = \exp\left(-B \frac{1}{d_{hkl}^2}\right)^{\lambda=2d_{hkl} \sin \vartheta} = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)$$

Résolution

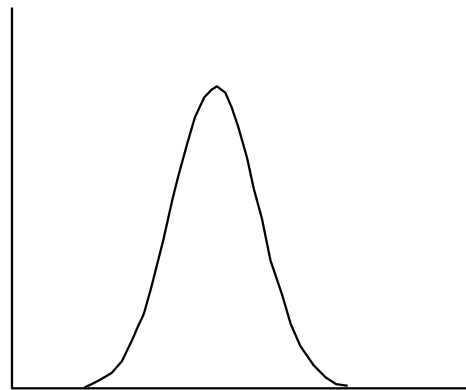
$$(\sin\vartheta/\lambda)_{\max} = 1/2d_{\min}.$$

d_{\min} mesure la **résolution** : diffractions à hautes valeurs de $\sin\vartheta/\lambda$ donnent les détails fins de la structure

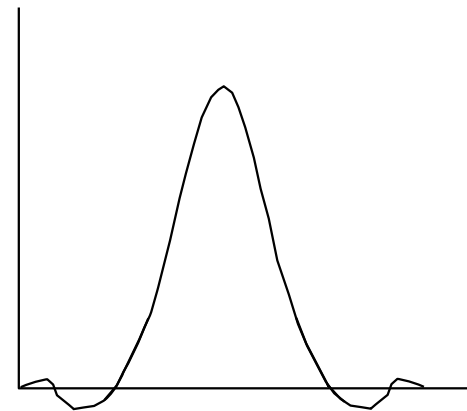
Erreurs de terminaison de série

$$F'(\mathbf{r}^*) = F(\mathbf{r}^*)\Phi(\mathbf{r}^*)$$

↑
Facteur de forme



$\rho(\mathbf{r})$



$\rho'(\mathbf{r})$