



Université de Lorraine

Faculté des 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 et à la microscopie électronique

Massimo Nespolo, professeur

*Laboratoire de **C**ristallographie, **R**ésonance **M**agnétique et **M**odélisations*

UMR CNRS 7036

Institut Jean Barriol, FR 2843

Polycopié mis à jours le 3 octobre 2019

La dernière version de ce polycopié est téléchargeable sur la plate-forme ARCHE de l'UL
(<http://arche.univ-lorraine.fr/course/view.php?id=55>)

1 Introduction

Lorsque la radiation électromagnétique interagit avec la matière, on observe de la diffusion. Le contraire est vrai aussi : lorsque l'on observe diffusion de la radiation électromagnétique, on en conclut que celle-ci a dû interagir avec de la matière.

En recueillant la radiation diffuse on peut en déduire certaines propriétés de la matière qui a été à l'origine de cette diffusion. Dans le cas de la lumière visible, on peut même, grâce aux propriétés de focalisation des lentilles (parmi lesquelles la cornée de l'œil), en reconstruire une image précise. Toutefois, le pouvoir de résolution même du meilleur instrument optique (microscope) qu'on ne puisse jamais construire est limité par la longueur d'onde qui, dans le cas de la région visible du spectre électromagnétique, va à peu près de 400 nm à 700 nm (4000 à 7000 Å).

Si on veut obtenir des informations précises sur la structure atomique d'un composé chimique il faut employer une longueur d'onde du même ordre, voir inférieure, à la distance interatomique, celle-ci étant de l'ordre de l'Ångström (10^{-10} m). La région du spectre électromagnétique qui correspond à ces longueurs d'ondes est celle des rayons X. D'autres radiations ayant longueur d'onde de l'Ångström, voire inférieure, sont les électrons et les neutrons, qui ne sont pas radiations électromagnétiques mais des faisceaux de particules. Les rayons X et les électrons interagissent avec les électrons de l'échantillon et renseignent sur sa densité électronique ; les neutrons, en revanche, interagissent avec les noyaux atomiques et renseignent sur les positions de ceux-ci. Comme le barycentre de la densité électronique d'un atome ne coïncide pas forcément avec la position du noyau, les des types d'information sont complémentaires.

La formation de l'image d'un objet périodique par une radiation dont la longueur d'onde est comparable à la période de celui-ci se compose de deux étapes :

1. la diffusion élastique, c'est-à-dire avec conservation de la longueur d'onde, du faisceau incident selon des directions dans lesquelles on observe interférence constructive : on parle de *diffraction* ;
2. la convergence des faisceaux diffractés à former l'image, grâce au pouvoir de convergence des lentilles.

Les deux étapes sont mathématiquement décrites par une *transformée de Fourier* (directe, pour la première étape ; inverse pour la deuxième) : c'est à dire que l'interaction radiation-échantillon produit une transformé de Fourier directe de la densité électronique (pour l'interaction des rayons X ou des électrons avec la matière) ou de la densité des spins nucléaires (pour l'interaction des neutrons avec la matière), alors que l'interaction radiation-lentilles produit une transformée de Fourier inverse de la radiation diffractée.

Les lentilles utilisées dans les microscopes optiques ne peuvent pas faire converger les faisceaux X, les électrons ou les neutrons. Pour les électrons on dispose de lentilles électromagnétiques qui agissent sur la charge des électrons afin de le faire converger. En fait, grâce

à la double nature onde-particules des électrons, ceux-ci possèdent une longueur d'onde (fonction de la différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode mais beaucoup plus courte que celle des rayons X), ce qui explique le fait qu'ils sont diffractés par un échantillon cristallin, mais aussi une masse et une charge, ce qui permet de les faire converger par des lentilles électromagnétiques, en donnant une image de la structure atomique. Toutefois, l'interaction très forte des électrons avec la matière et l'effet important des aberrations des lentilles électromagnétiques rendent la qualité de l'image fortement dépendante de plusieurs facteurs.

En revanche, les rayons X et les neutrons n'ayant pas de charge électrique ne sont pas sensibles à l'action des champs électromagnétiques : la deuxième partie du processus de formation de l'image manque et on ne peut donc pas construire un véritable microscope à rayons X ou à neutrons. On peut quand même obtenir une sorte d'« image » de la structure atomique en appliquant une transformée de Fourier au résultat de l'expérience de diffraction pour obtenir une *image calculée* de la structure. Toutefois, comme on le verra dans la suite, dans une expérience de diffraction on peut mesurer les *intensités* des faisceaux diffractés, ce qui permet d'obtenir les *amplitudes*, mais pas les *phases*. Le problème de la reconstruction de la structure atomique à partir d'une expérience de diffraction consiste en fait à obtenir des *phases calculées* qui soient les plus proches possible des vraies phases, celles-ci n'étant pas disponibles. On parle de *problème de phasage*.

2 Nature et propagation des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques transversales, c'est-à-dire telles que le champ électrique **E** et le champ magnétique **H** sont tous les deux perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde mais aussi perpendiculaires entre eux. Ils se propagent de façon sinusoïdale (vibration) et leur longueur d'onde λ est reliée à leur fréquence ν par l'équation 2 1 :

$$\lambda = c/\nu \quad (2\ 1)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. La longueur d'onde dépend de la cathode utilisée pour produire les rayons X ; en cristallographie on utilise des longueurs d'onde variables entre 0,4Å et 2,5Å, les plus utilisées étant 0,70926Å (MoK α) et 1,541Å (CuK α). L'énergie d'un faisceau de rayons X est reliée à sa longueur d'onde ou sa fréquence par l'équation 2 2 :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2\ 2)$$

où h est la constante de Planck ($6,62606896 \cdot 10^{-34}$ Joule·second).

Comme dans le cas de la radiation visible, les rayons X peuvent être polarisés (partiellement ou totalement). En revanche, ce qui différencie les rayons X de la lumière visible est le fait qu'ils ne

subissent presque pas de réfraction : c'est-à-dire que leur indice de réfraction, très proche de l'unité, est presque constant partout et par conséquent les rayons X voyagent essentiellement avec la même vitesse que la lumière dans le vide.

On définit **intensité d'un faisceau de rayons X parallèles** le *flux d'énergie qui traverse chaque seconde une surface d'aire unitaire placée perpendiculairement au faisceau*. Si le faisceau est *monochromatique* (c'est-à-dire qu'il possède une seule longueur d'onde), l'**intensité** est proportionnelle au carré de l'**amplitude de vibration**. Il est alors évident que la description mathématique de la propagation des rayons X peut démarrer par un équivalent mécanique, celui de la vibration d'une corde ayant une extrémité fixe.

2.1 Vibration des ondes transversales et équation des ondes planes

On considère une corde idéale (fine, flexible, inextensible, sans poids), ayant une extrémité à l'origine O et l'autre à une distance aléatoire mais suffisamment importante. La corde est bien tendue entre les deux extrémités. Soit x la coordonnée le long de la corde et y celle perpendiculaire. Si l'origine de la corde effectue un mouvement d'oscillation harmonique¹ (**Figure 1**) en direction y , l'équation qui décrit les oscillations de cette origine est :

$$y(O) = a \sin(2\pi/T)t = a \sin 2\pi \nu t = a \sin \omega t \quad (2.3)$$

où T est la période, ν la fréquence et ω la vitesse angulaire (aussi appelée *fréquence angulaire* ou *pulsation*, qui est 2π fois la fréquence) respectivement du mouvement harmonique ($1/T = \nu \Rightarrow T = 1/\nu = c/\lambda$).

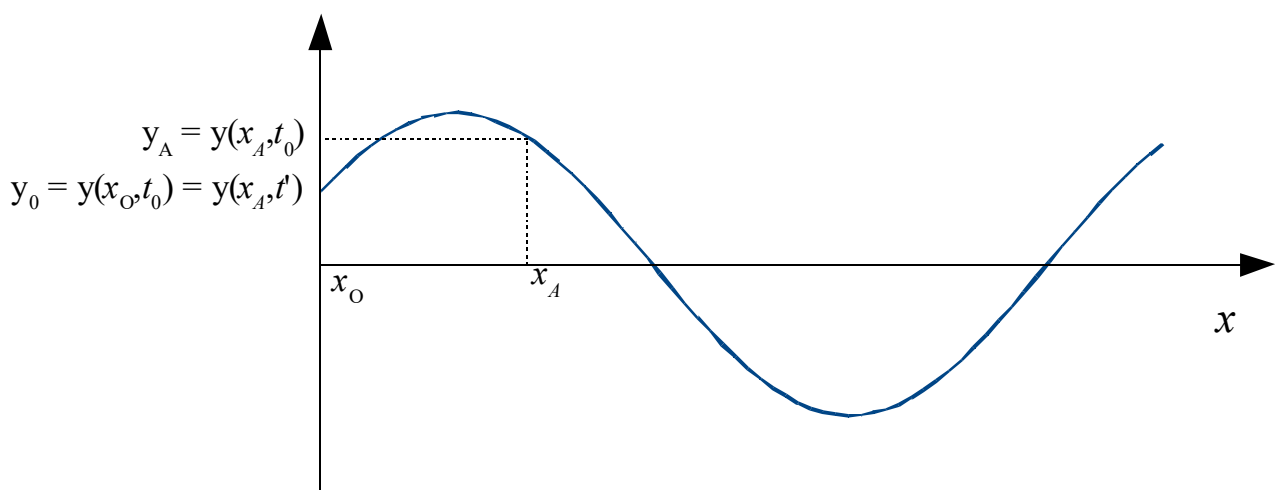


Figure 1: Oscillateur harmonique

¹ Un oscillateur harmonique est un oscillateur dont l'évolution au cours du temps est décrite par une fonction sinusoïdale et dont la fréquence ne dépend que des caractéristiques du système.

Ce mouvement se transmet à tous les points de la corde avec vitesse V ; si à l'instant t_0 l'ordonnée de l'origine O est y_0 :

$$y(O, t_0) = y_0$$

un point A sur la corde, ayant abscisse x_A et ordonnée y_A à l'instant t_0 , va avoir ordonnée y_0 au temps t' , après un retard τ :

$$y(x_A, t_0) = y_A$$

$$y(x_A, t') = y_0$$

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

(t est mesuré en secondes, x en mètres et V en $m \cdot sec^{-1}$). En d'autres termes, à l'instant t' l'ordonnée $y(A)$ d'un point sur la corde ayant abscisse x_A est la même que l'origine O avait à l'instant $t_0 = t' - x_A/V$ (**Figure 2**):

$$y(x_A, t') = y_0 = y(x_0, t_0) = y(x_0, t' - x_A/V)$$

À l'instant générique t le point A aura coordonnée $y(A)$:

$$y(A) = a \sin \omega \left(t \pm \frac{x_A}{V} \right) = a \sin \frac{2\pi}{T} \left(t \pm \frac{x_A}{V} \right) = a \sin 2\pi v \left(t \pm \frac{x_A}{V} \right) \quad (2.4)$$

À un instant donné t chaque point de la corde est déplacé, par rapport à sa position initiale, d'une quantité y qui est fonction seulement de x à travers le retard $\tau = x/V$.

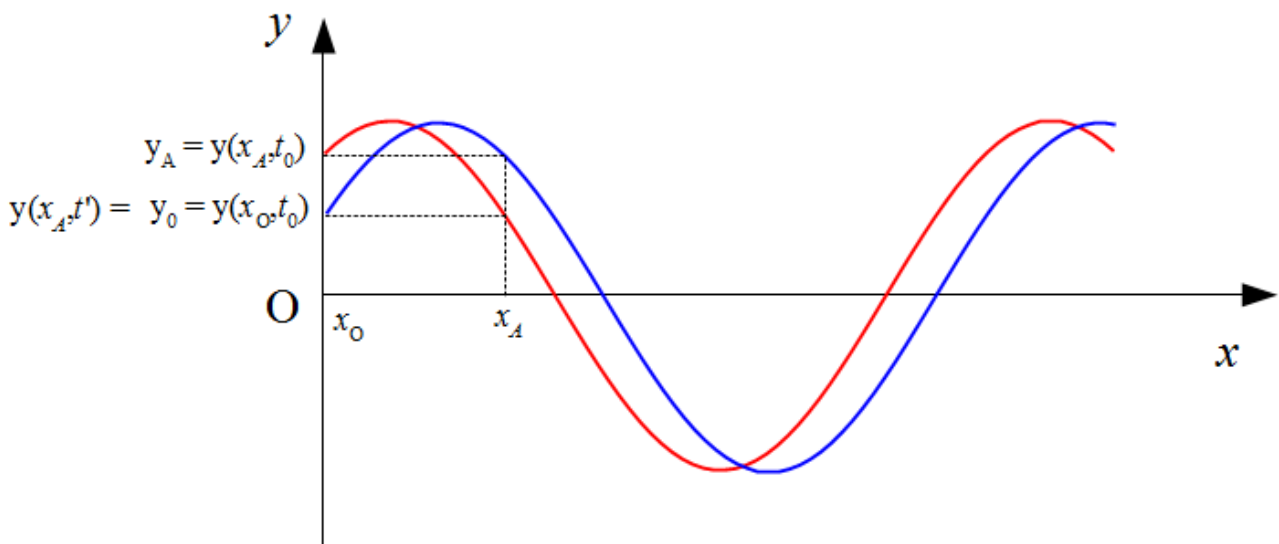


Figure 2: Oscillateur harmonique à deux instants t_0 (bleu) et t (rouge)

Soient x et x' deux points sur la corde. Leurs ordonnées à l'instant t sont :

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} \left(t \pm \frac{x}{V} \right)$$

$$y' = a \sin \frac{2\pi}{T} \left(t \pm \frac{x'}{V} \right)$$

Si on veut que $y = y'$, c'est-à-dire que les deux points soient en concordance de phase pour toute valeur de t , il faudra avoir :

$$\frac{2\pi}{T} \left(t \pm \frac{x}{V} \right) - \frac{2\pi}{T} \left(t \pm \frac{x'}{V} \right) = 2\pi n$$

$$\left(\frac{t}{T} \pm \frac{x}{TV} \right) - \left(\frac{t}{T} \pm \frac{x'}{TV} \right) = n$$

$$\left| \frac{x'}{TV} - \frac{x}{TV} \right| = n$$

$$|x' - x| = TVn$$

où n est un entier. Si $n = 1$, les deux points en concordance de phase sont les plus proches. Le produit TV (sec \times mètre/sec) représente la distance parcourue par l'onde dans le temps correspondant à une période et correspond à la **longueur d'onde** λ .

2.2 Superposition d'ondes simples

Lorsqu'une onde est le résultat de la vibration de plusieurs sources, l'équation qui la décrit est une fonction périodique plus compliquée. À chaque onde qui se propage le long d'une direction donnée on peut associer un vecteur ayant norme égale à l'amplitude de l'onde, tournant autour de son origine avec une vitesse angulaire ω constante et égale à la pulsation de l'onde. À chaque instant, la position du vecteur représente l'état d'oscillation d'un point sur la trajectoire de l'onde (**Figure 3**).

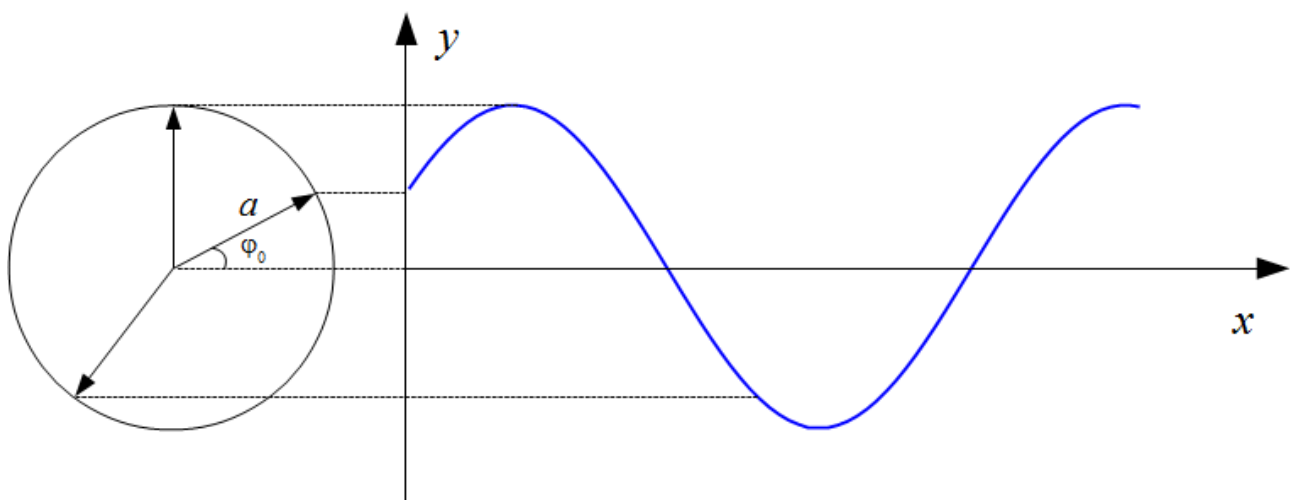


Figure 3: Définition d'amplitude et phase d'une onde

La projection sur l'axe y du vecteur donne, à chaque instant, la valeur de la fonction de l'onde, $f(x)$. L'angle entre le vecteur tournant et l'axe horizontal prend le nom de *phase*. Si au temps t_0 elle était φ_0 , après un temps τ elle devient $\varphi_0 + \omega\tau$. Lorsque des ondes planes² se propagent le long de la même direction et avec la même fréquence (c'est-à-dire, elles correspondent à des vecteurs qui tournent avec la même vitesse angulaire ω), la résultante peut s'obtenir en sommant les vecteurs correspondants. On considère deux ondes ayant la même fréquence (longueur d'onde) mais qui diffèrent en amplitude et phases :

$$y_1 = a_1 \sin 2\pi\nu(t + \tau_1)$$

$$y_2 = a_2 \sin 2\pi\nu(t + \tau_2).$$

Si on écrit, pour simplifier la notation :

$$2\pi\nu(t + \tau_i) = \varphi_i$$

l'onde Y qui résulte de la superposition des deux ondes est obtenue simplement comme (**Figure 4**):

$$Y = y_1 + y_2 = a_1 \sin \varphi_1 + a_2 \sin \varphi_2$$

qui correspond exactement à la projection sur l'axe y du vecteur somme des deux vecteurs représentant les deux ondes qui se superposent.

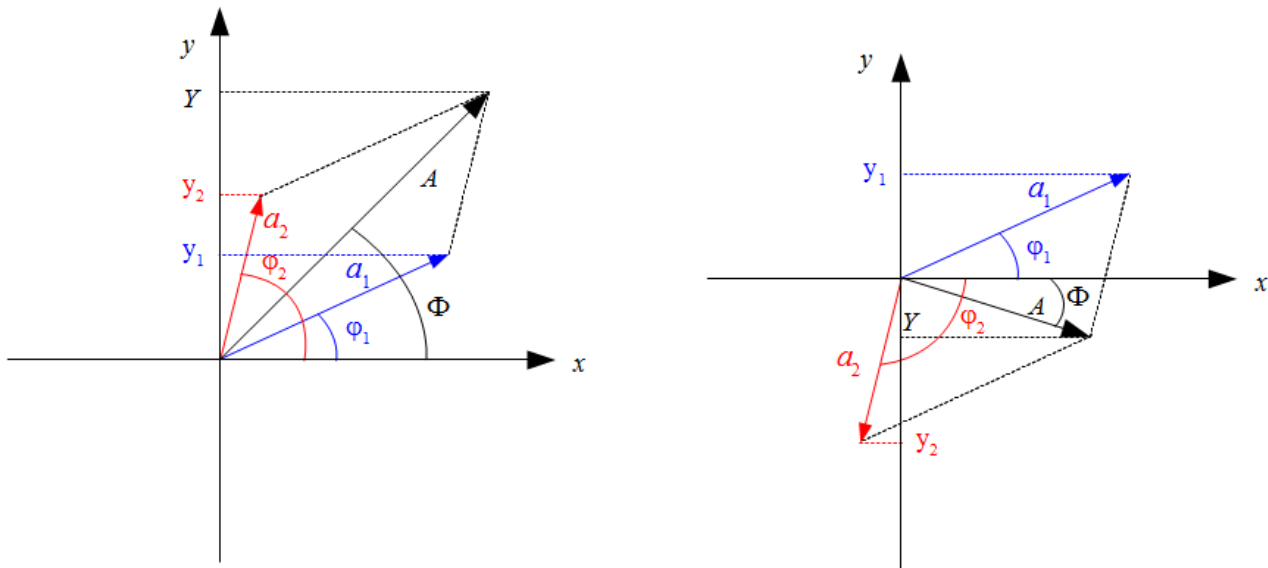


Figure 4: Superposition de deux ondes qui diffèrent en amplitude et phase. À gauche : concordance de phase ; à droite : opposition de phase.

La *norme* des vecteurs représente l'amplitude *maximale* des vibrations ; afin de connaître

² Une onde plane est une onde dont les fronts d'onde sont des plans infinis, tous perpendiculaires à une même direction de propagation

l'état d'oscillation de l'onde, c'est-à-dire la valeur de l'ordonnée y à chaque instant, il faut connaître l'état de rotation des vecteurs, c'est-à-dire la *phase*. D'autre part, chaque vecteur peut être représenté dans le plan complexe (le plan dont chaque point est la représentation graphique d'un nombre complexe unique, dit aussi *plan de Cauchy*) par un nombre complexe :

$$a + ib = A(\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

où A est l'amplitude et φ la phase du vecteur. Les formules d'Euler permettent de représenter les vecteurs, et ainsi les ondes, sous forme d'exponentiels complexes :

$$Ae^{i\varphi} = A(\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

La somme de plusieurs vecteurs, c'est-à-dire la résultante de la superposition de plusieurs ondes, peut alors s'écrire :

$$\sum_n A_n \cos \varphi_n + i \sum_n A_n \sin \varphi_n = \sum_n A_n e^{i\varphi_n}$$

qui, en explicitant les phases, devient :

$$\sum_n A_n e^{2\pi i \nu(t+\tau)} = \sum_n A_n e^{\frac{2\pi i}{T}(t+\tau)}. \quad (2.5)$$

L'adoption de quantités complexes pour décrire la propagation des ondes ne doit pas surprendre. En réalité, la seule quantité *observable* est l'intensité, qui correspond au carré de l'amplitude et qui est une quantité toujours réelle. L'état d'oscillation (la phase) est une variable complexe mais n'est pas mesurable directement.

L'analogie mécanique ci présentée est celle qui était utilisée dans la représentation classique de la lumière où les atomes étaient considérés comme des oscillateurs. Dans le traitement électromagnétique, l'équation de l'onde décrit plutôt les vecteurs champ électrique \mathbf{E} et champ magnétique \mathbf{H} , qui vibrent perpendiculairement entre eux et perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde.

2.3 Diffusion Thomson : diffusion cohérente par un électron

Les rayons X sont une radiation électromagnétique possédant un champ électrique et un champ magnétique qui vibrent perpendiculairement entre eux et perpendiculairement à la direction de propagation (onde transversale). Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une particule chargée comme l'électron, cette interaction consiste en une contribution électrique et une magnétique. L'interaction magnétique est toutefois faible et dans le traitement classique on peut la négliger. L'interaction électrique induit une oscillation de l'électron, qui devient source d'ondes

électromagnétiques secondaires. Concrètement, une (petite) fraction de l'énergie du faisceau incident est absorbée par l'électron et réémise sous forme de radiation électromagnétique : ce processus est équivalent à la diffusion de la radiation électromagnétique par une particule. On dit ainsi que l'électron *diffuse* les rayons X : le rayon diffusé n'est rien d'autre que l'onde émise par l'électron oscillant sous l'effet des rayons X incidents. Cette onde diffusée possède la même longueur d'onde λ du faisceau primaire (incident) et est dite *cohérente* avec celui-ci car il existe une *relation bien définie* entre les phases de ces deux ondes. En particulier, entre l'onde incidente et celle émise par l'électron un retard constant se produit, qui peut être mesuré sous forme d'angle ou de fraction de longueur d'onde. L'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à la charge, $-e$, de l'électron. À cause du caractère négatif de la charge de l'électron, l'onde diffusée est en opposition de phase avec l'onde incidente et le retard (différence de phase) est $\Delta\varphi = \pi$ et *constant* : cela signifie que les rayons diffusés par un électron ont tous le même retard par rapport au faisceau incident et sont donc en phase entre eux. Par conséquent, aucune différence de phase ne peut se produire suite au processus de diffusions en lui-même, mais seulement comme conséquence d'une *différence de marche*. La différence de phase peut s'exprimer en termes d'angle de phase φ ou de longueur d'onde λ : une différence d'un angle $\Delta\varphi = 2\pi$ correspond à une différence d'une longueur d'onde ($\Delta\lambda = 1$) ; une différence de phase $\Delta\varphi = \pi$ correspond à $\lambda/2$.

Bien que les rayons X soient diffusés par l'électron dans toute direction, la distribution des intensités n'est pas isotrope autour de l'électron oscillant mais dépend de l'angle φ entre la direction d'accélération de l'électron et la direction d'observation. Une telle différence fut définie par Thomson. Si un électron est placé à l'origine d'un référentiel Cartésien xyz et une onde électromagnétique plane avec fréquence ν et champ électrique \mathbf{E}_0 se propage le long de la direction positive de x , le champ électrique \mathbf{E} de l'onde au point x et au temps t est :

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c} \right)}$$

Le champ électrique de l'onde exerce sur l'électron une force $e\mathbf{E}$ et l'électron est mis en oscillation avec fréquence ν et accélération $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m_e = e\mathbf{E}/m_e$, où m_e est la masse de l'électron. Une particule chargée, comme l'électron, en mouvement accéléré est à son tour source de radiation électromagnétique : le champ électrique \mathbf{E}_d (« d » pour « diffusion ») produit par cette particule au point P relié à l'origine par un vecteur \mathbf{r} , est proportionnel à l'accélération \mathbf{a} et se trouve dans le plan défini par les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{r} . Au point P le champ \mathbf{E}_d est :

$$\mathbf{E}_d(P) = \mathbf{E}_d e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{r}{c} \right) - i\alpha}$$

où α est le retard de l'émission de l'onde électromagnétique par l'électron qui, comme dit plus haut, est égal à π . Thomson a démontré que la relation entre \mathbf{E}_d et \mathbf{E}_0 est :

$$\mathbf{E}_d = \frac{1}{r} \mathbf{E}_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \sin \varphi. \quad (2.6)$$

où φ est l'angle entre la direction d'accélération de l'électron et la direction d'observation, qui dans la **Figure 5** est orientée dans le plan xz .

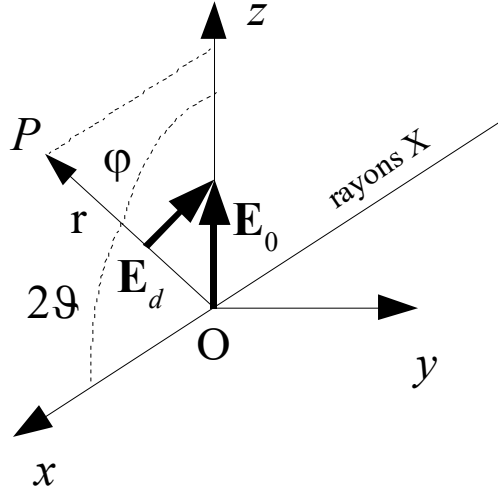


Figure 5: La diffusion Thomson.

En termes d'intensité, l'équation devient :

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} \sin^2 \varphi. \quad (2.7)$$

L'équation correspond au cas où les rayons X incident sont polarisés dans le plan xz , car le champ électrique de l'onde est parallèle à la direction z . Si en revanche le faisceau incident est complètement polarisé dans le plan xy , le champ électrique de l'onde cette fois est parallèle à la direction y et par conséquent $\varphi = 90^\circ$; l'équation devient alors :

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4}. \quad (2.8)$$

Dans le cas général d'un faisceau incident non polarisé, son champ électrique \mathbf{E} est perpendiculaire à la direction de propagation x mais n'a pas d'orientation préférentielle dans le plan yz . En d'autres termes, le champ électrique du faisceau incident non polarisé peut être traité comme le résultat de la composition de deux rayons polarisés linéairement, ayant leurs champs électriques selon y et z respectivement et l'intensité en P est alors la moyenne des contributions en x et en y . Normalement, on utilise l'angle 2ϑ entre la direction de propagation et la direction d'observation, au lieu de l'angle φ entre la direction d'accélération de l'électron et la direction d'observation. Comme $\varphi = \pi/2 - 2\vartheta$, le résultat est :

$$I = \frac{1}{2} I_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} (1 + \sin^2 \varphi) = \frac{1}{2} I_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} (1 + \cos^2 2\vartheta) = I_0 \frac{A}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \quad (2.9)$$

où A est une constante qui englobe les constantes $m_e c$ et e . L'équation est l'équation de Thomson et exprime l'intensité d'un rayon diffusé par *un seul* électron en fonction de l'angle 2ϑ entre la direction de propagation du rayon incident et celle du rayon diffusé. Le dernier terme, $(1 + \cos^2 2\vartheta)/2$,

est dit *facteur de polarisation*, définition peu heureuse, car on vient de voir que ce terme rentre dans l'équation de Thomson justement car le faisceau incident est supposé être *non* polarisé.

Il faut remarquer que l'intensité de la radiation diffusée diminue avec le carré de la distance : le rayon diffusé est plus intense dans des directions quasi-parallèles à celle d'incidence (pour lesquelles $\cos^2 2\theta$ est près de 1) et moins intense dans les directions perpendiculaires (pour lesquelles $\cos^2 2\theta$ est près de 0).

2.4 Diffusion par effet Compton

Outre la diffusion Thompson des rayons X par un électron libre (diffusion cohérente avec la même fréquence mais une différence de phase de $\lambda/2$) on peut normalement observer un deuxième mécanisme de diffusion, qui trouve son origine dans la nature relativiste (non classique) de la radiation elle même. Cette diffusion peut être décrite comme le résultat d'une « collision » entre un photon et un électron libre qui modifie la trajectoire du photon et comporte un transfert d'énergie du photon à l'électron. La longueur d'onde est modifiée en raisons de :

$$\Delta\lambda(\text{\AA}) = 0,024(1 - \cos 2\theta) \quad (2\ 10)$$

On voit que $\Delta\lambda$ ne dépende pas de λ et que le maximum de $\Delta\lambda$ est obtenu pour une rétrodiffusion ($\Delta\lambda = 0,048$ pour $2\theta = \pi$). Par ailleurs, $\Delta\lambda(\theta = 0) = 0$.

La diffusion Compton est *incohérente* : elle comporte une variation de longueur d'onde sans une relation de phase entre la radiation incidente et celle diffusée. On ne peut donc pas calculer des effets d'interférence pour la radiation Compton.

3 Diffraction

L'interférence constructive des ondes diffusées par les atomes constituant une structure cristalline se traduit en diffraction du faisceau incident. La mesure des intensités diffractées, ainsi que de leur position dans l'espace, permet d'obtenir les informations nécessaire à l'identification des phases présentes dans un échantillon ainsi que de leur structure cristalline.

3.1 Diffusion cohérente par un atome

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec un atome, *chaque* électron de cet atome diffuse de manière cohérente la radiation incidente, en accord avec l'équation de Thomson. Le noyau, à cause de sa masse, et donc de son inertie, beaucoup plus importante, contribue en proportion négligeable à ce processus.

Afin d'obtenir la diffusion par l'atome, il faut établir comment les ondes diffusées par chaque électron se somment pour donner l'onde finale. En d'autres termes, il faut prendre en compte l'interférence entre ondes diffusées par différents électrons. L'interférence positive maximale est obtenue lorsque les ondes se propagent dans la direction du faisceau incident ($2\theta = 0$). Pour toute

autre direction, les ondes diffusées par les différents électrons parcourent une marche différent, à cause de leur différente position dans l'espace. La différence de marche correspond à un retard entre les ondes diffusées par les différents électrons et donc à une différence de phase (**Figure 6**).

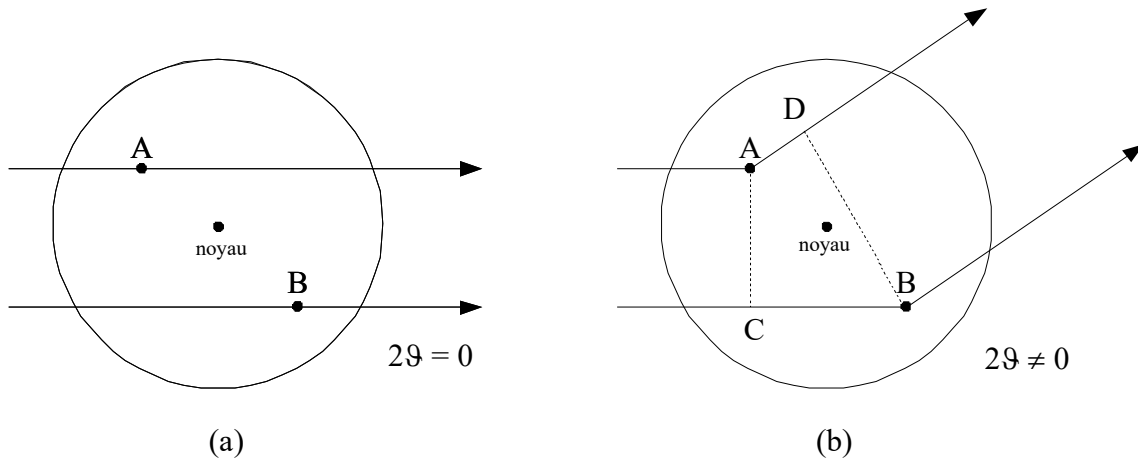


Figure 6: Diffusion par les électrons atomiques, sans (a) et (b) avec différence de marche. La différence de marche introduit un retard entre les ondes diffusées par les différents électrons et donc une différence de phase.

Dans la **Figure 6(b)**, la différence de marche est CB-AD. Le pouvoir de diffusion des rayons X d'un atome en fonction de la direction de diffusion est exprimé par le *facteur atomique de diffusion* f , défini comme :

f = amplitude de l'onde diffusée par tout l'atome / amplitude de l'onde diffusée par un seul électron.

f est fonction de 2θ et a son maximum à $2\theta = 0$. D'après la définition, $f(0)$ pour les rayons X représente évidemment le nombre Z d'électrons de l'atome. f est aussi fonction de la longueur d'onde du rayon incident : pour chaque valeur $2\theta \neq 0$, f est directement proportionnel à la longueur d'onde λ : intuitivement, cela s'explique par le fait qu'une même différence de marche donnée représente des fractions de longueur d'onde de plus en plus importantes quand la longueur d'onde baisse. En conclusion, le facteur de diffusion atomique baisse quand l'angle θ augmente et quand λ baisse. f est ainsi normalement exprimé comme une fonction décroissante de $\sin\theta/\lambda$. Comme λ apparaît au dénominateur, f est exprimé en \AA^{-1} . Il faut encore remarquer que f représente la variation de l'amplitude de l'onde diffusée ; l'intensité, proportionnelle au carré de l'amplitude, varie beaucoup plus rapidement.

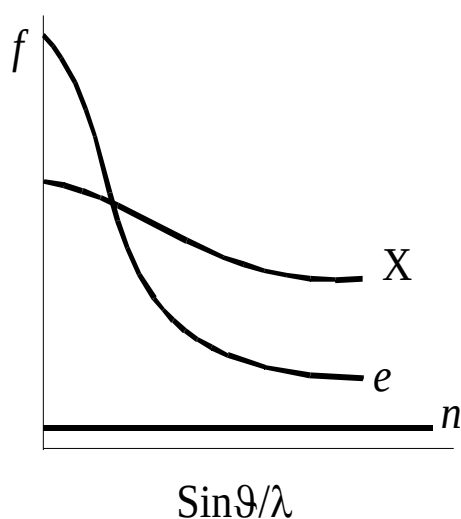


Figure 7: Représentation qualitative du facteur de diffusion atomique pour les électrons (e), les rayons X (X) et les neutrons (n).

La **Figure 7** montre une comparaison entre les facteurs de diffusion atomiques pour les rayons X, les électrons et les neutrons. Pour les électrons, l'expression analytique de $f(0)$ est indéterminée et la figure montre le résultat de l'intégration sur un petit volume. On voit que le pouvoir de diffusion d'un atome donné envers les électrons est beaucoup plus élevé que celui envers les rayons X ; en revanche, il décroît beaucoup plus rapidement avec $\sin\Theta/\lambda$. Par conséquent, un cliché de diffraction électronique possède suffisamment d'intensité seulement dans une région relativement étroite autour du faisceau direct, alors qu'avec les rayons X on a accès à des régions à plus hauts angles qui, comme montré plus avant, sont celles qui renseignent sur les détails fins de la structure. En ce qui concerne la diffraction des neutrons, ceux-ci interagissent avec les noyaux atomiques, dont le rayon est de l'ordre de 10^{-15} cm, c'est-à-dire plusieurs ordres de grandeurs inférieures à la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident. Par conséquent, les noyaux se comportent comme des sources ponctuelles de diffusion, ce qui explique la diffusion isotrope et le fait que le facteur de diffusion (qui pour les neutrons prend le nom de **longueur de diffusion** et est indiqué par b au lieu de f) est indépendant de $\sin\Theta/\lambda$.

3.2 Diffusion cohérente par une grille monodimensionnelle d'atomes

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec des atomes disposés périodiquement le long d'une direction, chaque atome diffuse la radiation et devient source d'une onde sphérique (si on ne tiens pas compte de la décroissance de f avec $\sin\Theta/\lambda$, ce qui est justifié pour une description qualitative du phénomène). Les directions tangentes aux ondes sphériques générées par chaque atome forment un front d'ondes planes qui correspond à la diffusion coopérative par tous les atomes. En réalité, la résultante des ondes sphériques est elle-même ondulée près des atomes, mais devient une surface plane après une certaine distance. La diffusion coopérative est dite **diffraction**.

On peut montrer qu'elle introduit une différence de phase de $\pi/2$ par rapport au faisceau incident.

Il est évidemment possible de trouver plusieurs tangentes communes aux ondes sphériques produites par les atomes : à chaque tangente correspond un **ordre de diffraction**. La tangente triviale est celle parallèle aux faisceaux incidents, qui correspond à l'**ordre zéro** ou **faisceau direct** : le long de cette direction toutes les ondes sont en phase. Lorsque entre l'onde diffusée par un atome et celle diffuse par son voisin il y a une différence d'une longueur d'onde (n longueurs d'onde entre atomes distants n positions), on observe **diffraction d'ordre 1**. En général, lorsque entre atomes distants n positions il y a une différence de $mn\lambda$, on observe **diffraction d'ordre m** (Figure 8).

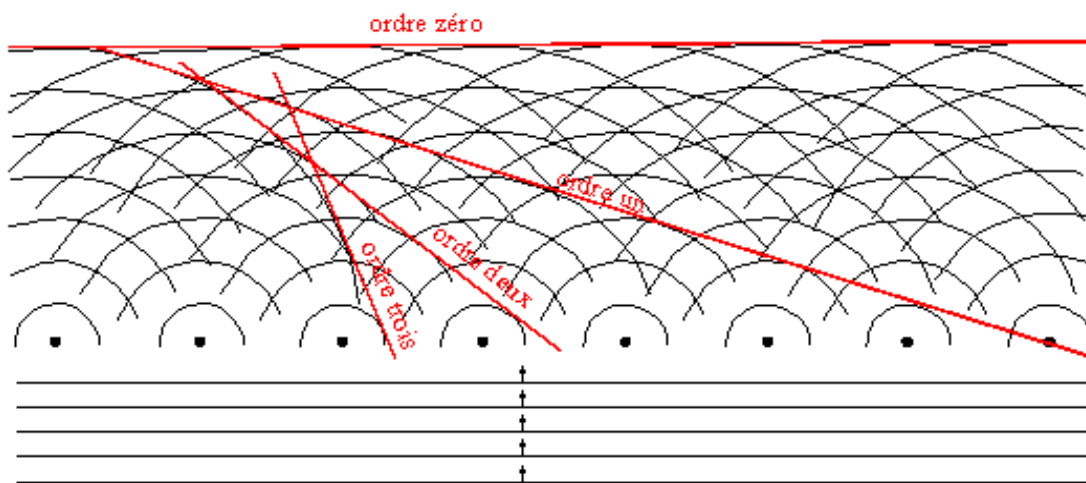


Figure 8: Diffusion de la radiation par une grille périodique d'atome : cas d'incidence normale.

Si le faisceau incident n'arrive pas perpendiculairement à la grille d'atomes, les atomes ne sont plus mis en vibration tous au même instant : ils deviennent source d'ondes secondaires à des instants différents. Dans ce cas, il faut prendre en compte une différence de phase additionnelle mais *constante* (Figure 9).

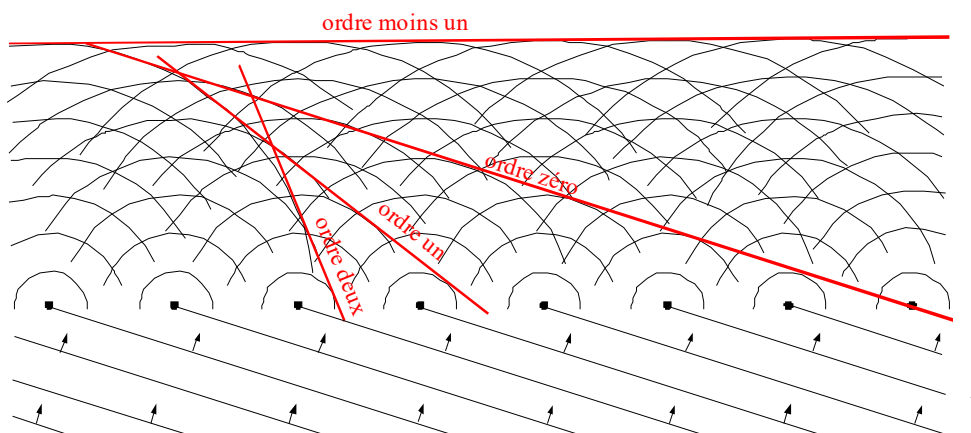


Figure 9: Diffusion de la radiation par une grille périodique d'atomes : cas d'incidence oblique.

Un faisceau diffracté peut se développer seulement si les ondes diffusées par des atomes adjacents sont en phase, c'est-à-dire seulement le long de certaines directions.

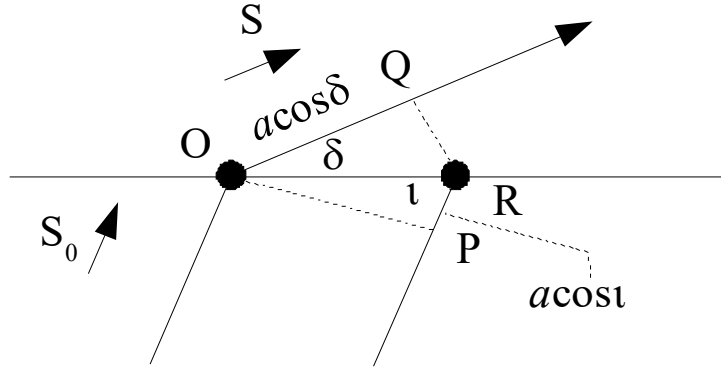


Figure 10: Différence de marche entre les ondes diffusées par deux atomes voisins.

Pour que les atomes en O et en R sur la grille (**Figure 10**) diffusent en phase, la radiation incidente il faut que la différence de marche soit égale à un nombre entier de longueurs d'onde. L'atome en O diffuse un rayon qui parcourt la distance OQ avant que l'atome R puisse à son tour diffuser la radiation incidente. Toutefois, lorsque le faisceau incident arrive en O, il doit encore parcourir la distance PR avant d'arriver en R. Si ι est l'angle entre la grille d'atomes et le faisceau incident et δ l'angle entre cette même grille et le faisceau diffusé, S_0 et S les vecteurs unitaires dans les directions de l'onde incidente et diffusée respectivement ($\|S_0\| = \|S\| = 1$) et si la distance entre les atomes est a , la différence de marche nécessaire pour avoir interférence constructive est :

$$\overline{OQ} - \overline{PR} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = a(\cos \delta - \cos \iota) = m\lambda$$

d'où on obtient :

$$\cos \delta = \cos \iota + m \frac{\lambda}{a} \quad (3.1)$$

L'angle de diffraction δ dépend à la fois de l'angle d'incidence ι et de l'ordre de diffraction. Or, les faisceaux incident et diffracté ne sont pas obligés de rester sur un plan. Par conséquent, le faisceau diffracté décrit une surface tridimensionnelle qui est le lieu des points formant un angle δ avec la grille atomique. Cette surface est un cône de demi-ouverture δ (**Figure 11**).

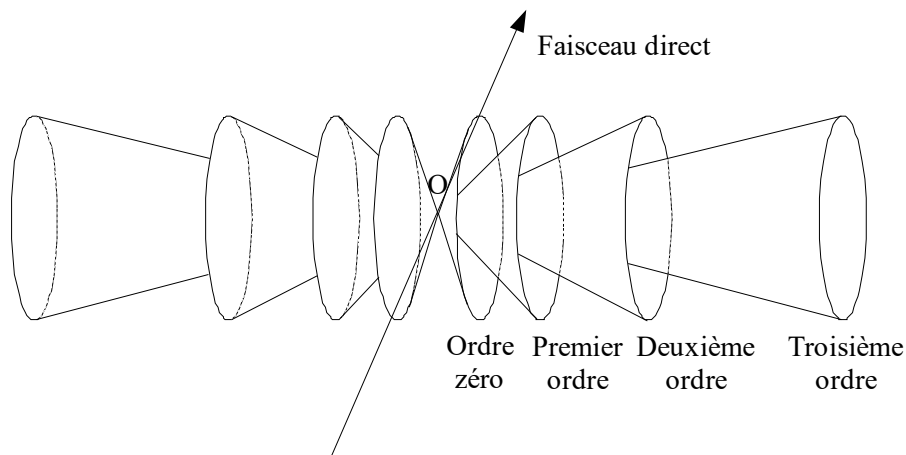


Figure 11: Doubles cônes correspondants aux différents ordres de diffraction par une grille monodimensionnelle périodique.

Pour un angle d'incidence ι fixe, l'angle δ n'est pas déterminé de manière unique, car il est fonction de m , l'ordre de diffraction : on obtient alors m cônes de diffraction coaxiaux. Par ailleurs, il s'agit de *doubles cônes*, car à chaque ordre de diffraction on peut toujours associer *deux* cônes, ayant angle de demi-ouverture δ et $-\delta$ respectivement [$\cos\delta = \cos(-\delta)$]. Sur la surface des cônes on observe interférence constructive des faisceaux diffusés par les atomes et donc diffraction. Pour toute direction en dehors de ces surfaces l'interférence est destructive et on n'observe pas de diffraction.

Pour $m = 0$, $\cos\delta = \cos\iota$ et par conséquent le faisceau incident est générateur du cône d'ordre zéro.

$$\delta(m) = \delta_m \Rightarrow \delta(m = 0) = \delta_0 = \iota$$

L'autre direction génératrice de cône d'ordre zéro, opposée par rapport au faisceau direct, se comporte comme si elle avait été réflétiée par la grille d'atomes. En fait, la bissectrice de l'angle $\pi - 2\iota$ est perpendiculaire à la grille atomique (**Figure 12**).

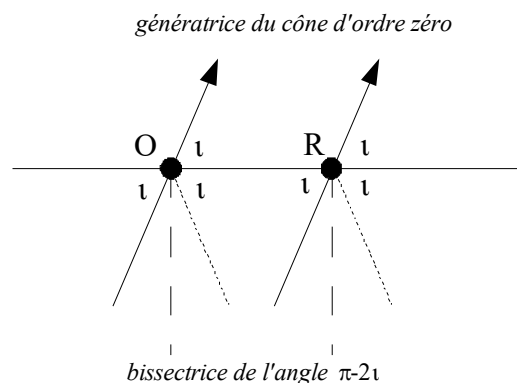


Figure 12: Génératrice du cône d'ordre zéro.

Dans le cas d'incidence normale, l'angle de demi-ouverture du cône est $\delta (m = 0) = \iota (m = 0) = \pi/2$ et par conséquent le double cône d'ordre zéro dégénère en un cercle (« cône plat »).

3.3 Diffraction par une grille bidimensionnelle d'atomes

Une grille bidimensionnelle d'atomes peut être décrite par rapport à deux axes, a et b , l'angle inter-axial étant indiqué par γ . Le long de chacune des deux directions prises comme axes du référentiel on observe interférence constructive des faisceaux diffusés sur la surface de doubles cônes, comme montré pour le cas monodimensionnel. L'intersection de deux cônes correspondant à un ordre de diffraction m se produit le long de deux lignes droites : c'est seulement le long de ces deux directions que l'on observe interférence constructive de la radiation diffusée par *tous* les atomes. Ces deux lignes droites sont disposées de façon symétrique par rapport au plan atomique (**Figure 13**).

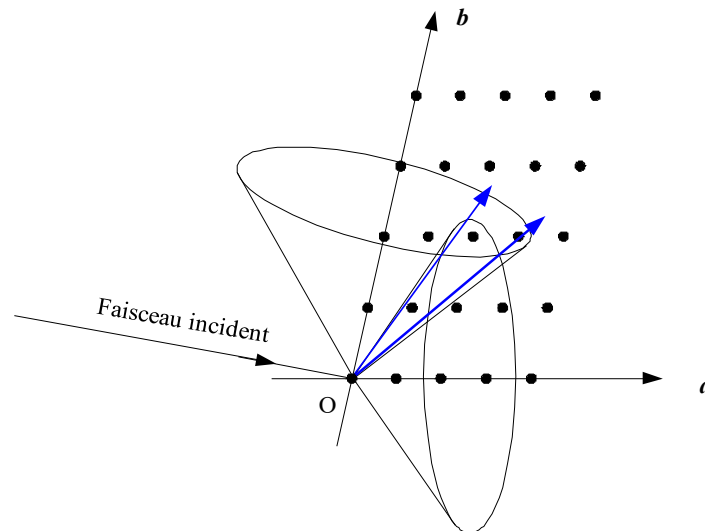


Figure 13: Conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par une disposition bidimensionnelle périodique d'atomes.

En fonction de l'ordre de diffraction et des directions prises comme axes du référentiel, les cônes changent et leurs intersections aussi. Soient :

ι_a : angle d'incidence sur l'axe a

ι_b : angle d'incidence sur l'axe b

δ_a : angle de demi-ouverture du cône centré sur l'axe a

δ_b : angle de demi-ouverture du cône centré sur l'axe b

Pour les différents ordres de diffraction on observe interférence constructive pour les valeurs qui sont solution du système d'équations :

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = m\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \cos \delta_a = \cos \iota_a + m \frac{\lambda}{a} \\ \cos \delta_b = \cos \iota_b + n \frac{\lambda}{b} \end{cases} \quad (3.2)$$

qui donne les cosinus directeurs des directions le long desquelles on observe diffraction.

Si on change la direction d'incidence, ι_a et ι_b changent et donc aussi δ_a et δ_b . La conséquence est que les directions de diffractions migrent sur la surface des cônes. Lorsque les deux cônes finissent par être tangents, les deux directions de diffractions dégénèrent en une seule et on observe diffraction *dans* le plan atomique. Cette condition est obtenue en tournant le plan atomique autour du faisceau incident. Différentes directions de diffraction *dans le plan atomique* sont obtenues pour des intersections de cônes d'ordre différent.

3.4 La « réflexion » des rayons X

Dans un plan bidimensionnel décrit par deux axes a et b supposons que les atomes le long de a diffusent de façon cohérente à l'ordre m et ceux le long de b à l'ordre n . Cela signifie que les ondes diffusées par des atomes adjacents le long de a diffèrent de m longueurs d'onde et celle diffusées par des atomes adjacents le long de b diffèrent de n longueurs d'onde. Évidemment, atomes distants n positions le long de a diffusent des ondes qui diffèrent par mn longueurs d'onde ; de la même façon, atomes distants m positions le long de b diffusent des ondes qui diffèrent par mn longueurs d'onde. Les deux atomes ainsi individués (celui distant n positions de l'origine le long de a et celui distant m positions de l'origine le long de b) définissent une rangée atomique ayant intersection n et m sur a et sur b respectivement. Les indices de Miller sont alors $(1/n \ 1/m)$, c'est-à-dire (mn) . Les ondes diffractées par des atomes sur cette rangée ne subissent aucun changement de longueur d'onde : cette rangée se comporte alors comme si elle « reflétait » les rayons X. Par ailleurs, la diffraction simultanée d'ordre m sur a et d'ordre n sur b correspond à la diffraction d'ordre zéro par la rangée d'indices mn . Ce résultat permet d'adopter un langage géométrique simplifié pour décrire le phénomène de diffraction des rayons X par un plan atomique comme s'il s'agissait de la réflexion par une rangée (**Figure 14**). Du point de vue physique, il s'agit bien d'une *diffraction* et non d'une *réflexion*.

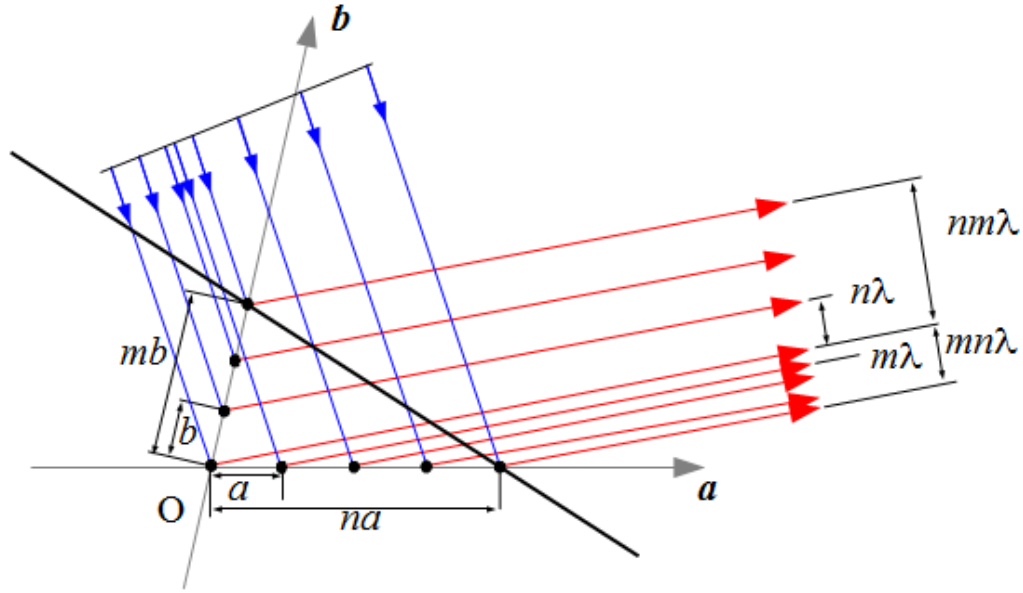


Figure 14: Analogue par « réflexion » de la diffraction.

3.5 Diffraction par une structure tridimensionnelle d'atomes. Équations de Laue et loi de Bragg

La diffraction par une structure tridimensionnelle est obtenue en généralisant le cas bidimensionnel. On prend comme axes du référentiel a, b, c trois rangées non coplanaires ; chacune de ces rangées diffracte selon un ensemble de doubles cônes coaxiaux, les ordres de diffractions étant indiqués par m, n , et p respectivement. L'intersection deux à deux de doubles cônes donne lieu à six directions le long desquelles on observe interférence constructive de la diffraction sur deux des trois rangées. Toutefois, l'ensemble de la structure ne diffuse pas les rayons X en phase que si les trois doubles cônes donnent une intersection commune ; cette intersection est alors la direction de diffraction par l'ensemble de la structure tridimensionnelle. L'extension du système d'équation étudié ci-dessus donne immédiatement les *équations de Laue*, qui fournissent les cosinus directeurs de la direction de diffraction par rapport au référentiel choisi.

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = m\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda \\ \mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = p\lambda \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \cos \delta_a = \cos \iota_a + m \frac{\lambda}{a} \\ \cos \delta_b = \cos \iota_b + n \frac{\lambda}{b} \\ \cos \delta_c = \cos \iota_c + p \frac{\lambda}{c} \end{cases} \quad (3.3)$$

Or, dans un espace tridimensionnel, les trois cosinus directeurs d'un vecteur ne sont pas indépendants : si deux sont connus, le troisième en dérive. À partir des équations de Laue on obtient trois paires de cosinus directeurs, qui donnent trois directions. La direction fixée par un couple en

général ne coïncide pas avec les directions fixées par les deux autres couples. Cela signifie qu'en général il n'existe aucune direction qui est intersection commune aux trois doubles cônes et donc aucune direction qui correspond à interférence constructive des ondes diffusées par tout atome dans la structure tridimensionnelle. En d'autres termes, en général on n'observera pas de diffraction. Toutefois, la solution de équations de Laue dépend du *réseau* de la structure (par l'intermédiaire des paramètres a , b et c) et des *conditions expérimentales* (à travers m , n , p et ω). Si on change ι , c'est-à-dire l'angle d'incidence, en faisant tourner le cristal autour du faisceau incident, on peut obtenir, pour certaines orientations données, les conditions qui satisfont simultanément les trois équations de Laue : le cristal est alors en conditions de diffraction.

Comme déjà vu pour le cas bidimensionnel, on peut utiliser le langage simplifié de la « réflexion » des rayons X par un plan ayant indices (mnp) : cette réflexion exprime la condition de diffusion coopérative. Pour tout angle d'incidence, un plan atomique « reflète » toujours les rayons X ; toutefois, puisque le rayons X pénètrent en profondeur dans le cristal, on observe cette « réflexion » par l'ensemble de la famille de plans atomiques. Or, les ondes « reflétées » par chaque plan en général ne sont pas en phase et le résultat est l'interférence destructive. Seulement pour des angles d'incidence particuliers on obtient interférence constructive des ondes « reflétées » par les différents plans de la même famille. Les mêmes restrictions pour les conditions de diffraction que l'on obtient à partir des équations de Laue se retrouvent aussi en utilisant le langage de la « réflexion » à cause de la nécessité que les rayons « reflétés » par tout plan d'une famille soient en phase entre eux.

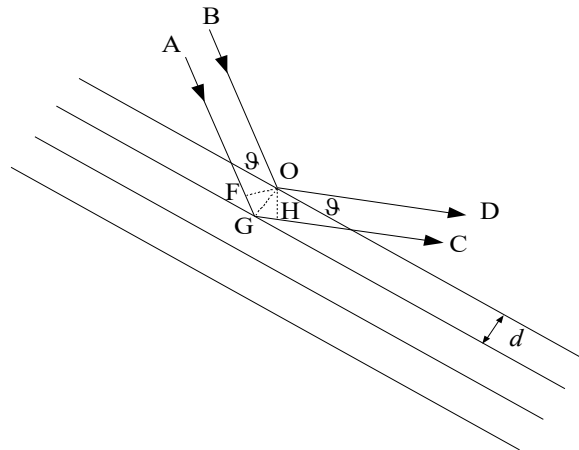


Figure 15: Conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par deux plans de la même famille.

Dans la **Figure 15**, les rayons incidents sur le cristal selon la direction AG et BO ; la « réflexion » se produit selon les directions GC et OD. d est la distance inter-planaire (la distance perpendiculaire entre deux plans successifs d'une même famille). L'angle d'incidence et celui de « réflexion » sont tous les deux égaux à θ . Les angles AGO et CGO valent $\pi/2 - \theta$ et donc FOG =

HOG = ϑ . La différence de marche entre les faisceaux « reflétés » en O et en G est FGH et afin d'avoir interférence constructive il faut que cette différence soit égale à un nombre entier de longueurs d'onde :

$$FGH = n\lambda$$

Comme AGC est un rayon « reflété », les parties incidente et réflétee sont symétriques et égales. On peut alors simplifier :

$$FG = n\lambda/2$$

La distance FG est directement liée à la distance inter-planaire d_{hkl} :

$$FG = d_{hkl}\sin\vartheta$$

d'où on obtient immédiatement :

$$\begin{aligned} \sin\vartheta &= FG/d = n\lambda/2d_{hkl} \\ \mathbf{n\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta} \quad &\mathbf{\text{Loi de Bragg}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Un plan réticulaire ayant indices de Miller (hkl) peut donner lieu à diffractions de premier ordre ($n = 1$), de deuxième ordre ($n = 2$), de troisième ordre ($n = 3$) etc. Les indices qui identifient les diffractions dans l'espace réciproques sont ainsi $hkl, 2h2k2l, 3h3k3l \dots nhnkn$ en général, et sont appelés **indices de Laue**.

Si la radiation employée est monochromatique, λ est fixe et ϑ dépend de l'ordre de « réflexion » n :

$$\vartheta = \sin^{-1} \left[n \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \right] \quad (3.5)$$

À l'ordre n correspond une différence de marche de $n\lambda$ (**Figure 16**).

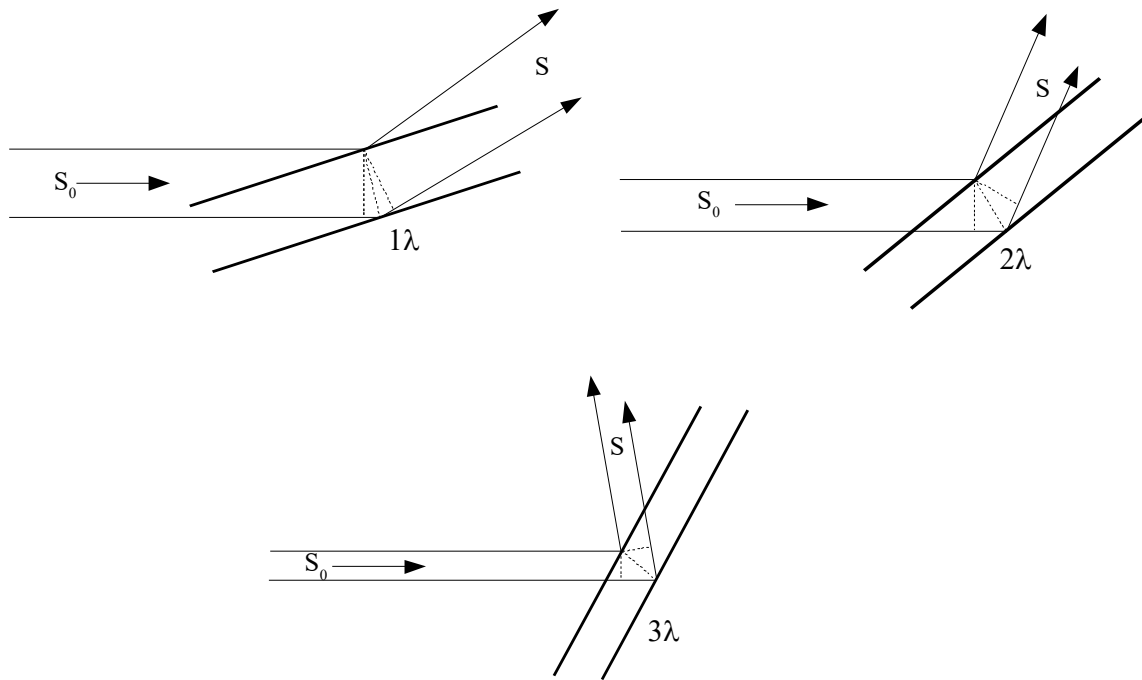


Figure 16: Signification physique des différents ordres de diffraction.

Le nombre de possibles « réflexions » est limité par la relation $n\lambda/2d \leq |1|$, car la fonction sinus oscille entre +1 et -1. Pour $n\lambda/2d = \pm 1$ on obtient $n\lambda = 2d$ est $\sin\theta = 1$, c'est-à-dire incidence normale est rétrodiffusion. Évidemment, on ne peut pas physiquement aller au-delà de cette limite.

3.6 Interprétation géométrique de la loi de Bragg. La sphère d'Ewald

Une interprétation géométrique de la loi de Bragg est présente dans la **Figure 17**, qui montre la *sphère d'Ewald*.

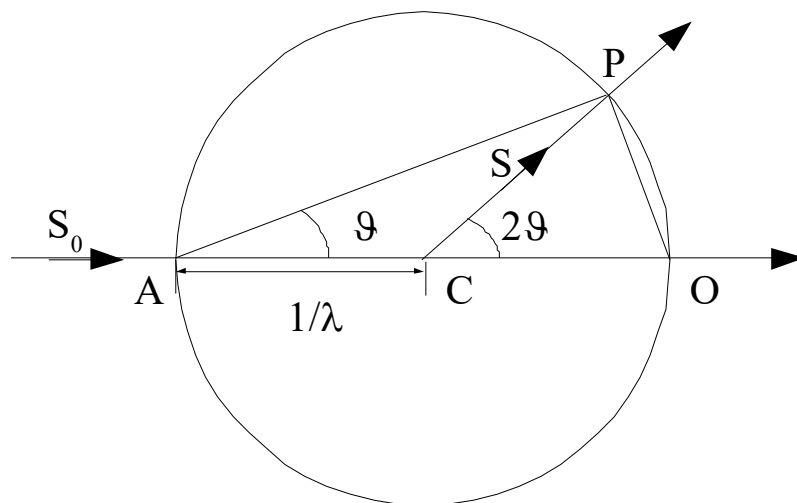


Figure 17: Construction de la sphère d'Ewald.

On dessine une sphère de rayon $1/\lambda$ et on fait passer le faisceau incident, dont la direction est indiquée par le vecteur unitaire S_0 , par le diamètre AO de la sphère. Soit AP la pente d'un plan de la famille (hkl) : chaque plans de cette famille forme un angle ϑ avec le faisceau incident. Le triangle APO est rectangle en P par construction ; on peut alors aisément obtenir OP :

$$OP = \frac{2}{\lambda} \sin \vartheta \underset{\text{loi de Bragg}}{=} \frac{n}{d_{hkl}}.$$

qui, pour le premier ordre de diffraction devient :

$$OP = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.6)$$

Mais un vecteur perpendiculaire à une famille de plans réticulaires (hkl) et de norme $1/d_{hkl}$ n'est rien d'autre que le vecteur du réseau réciproque bâti sur cette famille, \mathbf{r}_{hkl}^* . Si on met en O l'origine du réseau réciproque, le vecteur OP est précisément le vecteur du réseau réciproque \mathbf{r}_{hkl} et P est le nœud de réseau réciproque hkl . La condition nécessaire et suffisante pour qu'une famille de plans réticulaires (hkl) soit en condition de diffraction est finalement que le nœud de réseau réciproque hkl touche la sphère d'Ewald. La direction CP, qui forme un angle 2ϑ avec le faisceau incident, est la direction le long de laquelle un faisceau diffracté se produit.

Un nœud de réseau réciproque peut être amené sur la surface de la sphère d'Ewald en faisant tourner le cristal, ce qui comporte la rotation du réseau réciproque. Seuls les nœuds qui, à partir d'une orientation donnée, se trouvent dans la région de l'espace réciproque parcourue par la sphère d'Ewald lors que celle-ci tourne autour de l'origine peuvent être amenés en condition de diffraction. La rotation de la sphère d'Ewald décrit une sphère de rayon double $(2/\lambda)$ dite *sphère limite* (**Figure 18**).

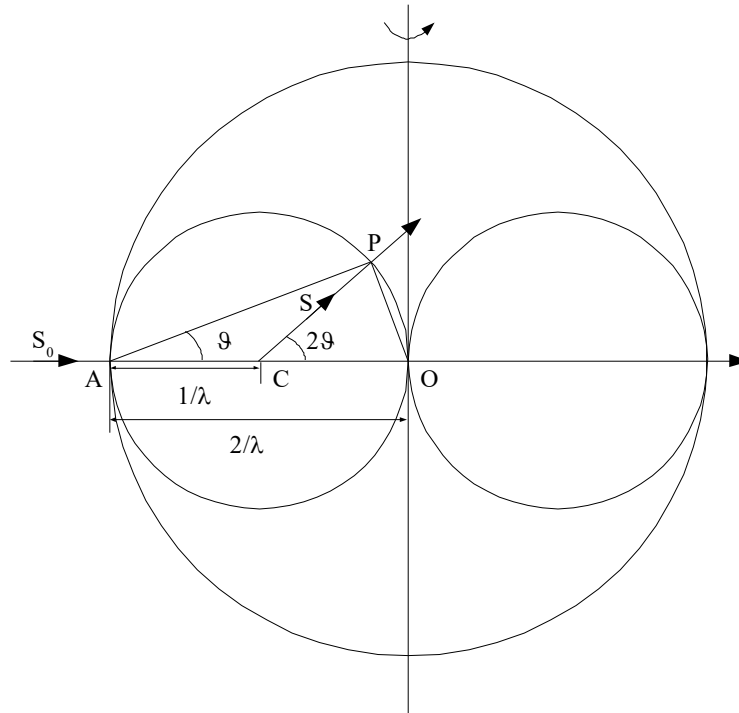


Figure 18: La sphère limite.

3.7 Diffusion cohérente par une maille

Puisque les atomes formant la structure cristalline sont disposés de manière périodique dans l'espace, la radiation diffusée est forcément limitée à certaines directions privilégiées, qui sont celles satisfaisant les équations de Laue. On parle donc de radiation diffractée et non plus diffusée.

Le long des directions définies par les équations de Laue la radiation résulte de la superposition des ondes diffusées par chaque atome contenu dans la maille. Puisque chaque atome occupe une position donnée et est caractérisé par un facteur de diffusion lui propre, il faut superposer des ondes qui diffèrent par leur *amplitude* (à cause des différentes valeurs de f) ainsi que par leur *phase* (à cause des différentes positions des atomes). Faisons l'hypothèse que le barycentre de l'un des atomes de la maille soit à l'origine - ce qui ne sera plus vrai dans un cas général. Les coordonnées de l' m -ième atome sont x_m, y_m, z_m et le vecteur reliant cet atome à l'origine par rapport à la base cristallographique **Oabc** est

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

Soit ϕ_n la fonction qui représente l'onde diffuse par l' m -ième atome et Φ la fonction qui représente l'onde diffuse par tous les atomes dans la maille. L'équation donne:

$$\Phi = \sum_m \phi_m$$

On peut rendre explicite cette équation en introduisant l'expression de ϕ :

$$\Phi = \sum_m \phi_m = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{T}(t+\tau_m)} = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(t+\tau_m)} . \quad (3.7)$$

où τ_m prend la signification de retard de phase entre l'onde diffusée par l' m -ième atome et celle diffusée par l'atome à l'origine. L'équation ci-dessus peut encore s'écrire (puisque $1/T = \nu = c/\lambda$) :

$$\Phi = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}t} \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\tau_m} \quad (3.8)$$

d'où il est évident que les positions des atomes dans la maille influencent la fonction Φ seulement par l'intermédiaire des valeurs τ_m . En revanche, dans la sommation, la variable temps n'apparaît pas. On peut alors indiquer avec F toute la sommation, qui est constante pour une structure cristalline donnée :

$$\Phi = F e^{\frac{2\pi i}{\lambda}t} . \quad (3.9)$$

Pour obtenir la dépendance explicite de F des phases atomiques ϕ il faut exprimer le retard de phase τ_n en fonction des coordonnées atomiques. Si D est la différence de marche entre deux ondes émises par l' m -ième atome et l'atome à l'origine, on a :

$$\tau_n (\text{sec}) = D(m)/c \text{ (m} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (3.10)$$

Si \mathbf{S} est le vecteur unitaire indiquant une direction quelconque et \mathbf{r} est le vecteur de position de l' m -ième atome (le premier étant à l'origine), alors $D = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$. On a vu (**Figure 8b**) que si le faisceau incident n'arrive pas perpendiculairement à la grille d'atomes, les atomes ne sont plus mis en vibration tous au même instant mais deviennent source d'ondes secondaires à des instants différents, ce qui introduit une différence de phase additionnelle mais *constante*. On peut alors simplifier la description du phénomène en considérant une incidence normale ($\iota = \pi/2$). Dans ce cas, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_0 = 0$ et $D = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$; on obtient alors (puisque $\tau = D/c$) :

$$D = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = (x_m \mathbf{a} + y_m \mathbf{b} + z_m \mathbf{c}) \cdot \mathbf{S} . \quad (3.11)$$

$$F = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\tau_m} = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}}{c}} = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} . \quad (3.12)$$

Pour que \mathbf{S} soit l'une des directions de diffraction, elle doit satisfaire les équations de Laue. Si (hkl) est le plan à l'origine de la diffraction, il faut que :

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l\lambda \end{cases} \quad (3.13)$$

et par conséquent :

$$D = (hx_m + ky_m + lz_m)\lambda = \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle \lambda \quad (3.14)$$

ce qui conduit à :

$$\tau_m = (hx_m + ky_m + lz_m)\lambda/c = \langle hkl | x_m y_m z_m \rangle \lambda/c \quad (3.15)$$

En remplacement τ_m par l'expression ci-dessus dans la définition de F on obtient :

$$F(hkl) = \sum_m f_m e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)} = \sum_n f_n e^{2\pi i \langle hkl | x_n y_n z_n \rangle} \quad (3.16)$$

qui est connu sous le nom de **facteur de structure**. Il s'agit en réalité d'une fonction de :

- l'inclinaison de la famille de plans, à travers les indices de Laue hkl , directement liés aux indices de Miller (hkl);
- la nature des atomes, à travers f_m
- la position des atomes, à travers les coordonnées x_m, y_m, z_m .

L'amplitude de l'onde diffusée par l'ensemble de la maille change alors pour chaque diffraction.

4 Interprétation des intensités diffractées

Les positions des pics de diffractions ainsi que les facteurs de structure associés nous permettent d'extraire les informations structurales nécessaires. Pour obtenir les facteurs de structure à partir d'intensités diffractées il faut d'abord éliminer les effets liés à l'expérience elle-même : il s'agit de l'étape dite de réduction des données.

4.1 Les intensités de diffraction et la réduction des données

La théorie qui nous permet de calculer les effets d'interférence des ondes diffusées par chaque atome s'appelle *théorie cinématique*. Elle ne prend pas en compte deux effets importants qui en effet modifient le résultat :

1. la réduction de l'intensité du faisceau incident qui traverse le cristal suite au transfert d'énergie aux faisceaux diffractés et à l'absorption par le cristal ;
2. l'interférence des faisceaux diffractés entre eux et avec le faisceau incident.

La théorie qui prend en considération ces effets est dite *théorie dynamique de la diffraction*. Les effets dynamiques se développent graduellement dans un cristal : on peut montrer que si le cristal est suffisamment mince (10^{-3} à 10^{-4} cm), le faisceau incident n'est pas affaibli de façon remarquable, les faisceaux diffractés ne sont pas encore suffisamment intenses pour donner lieu à

interférence avec le faisceau incident et l'absorption elle aussi est négligeable. Dans ces conditions, la théorie cinématique permet une description suffisamment précise des phénomènes de diffraction. Dans la réalité, les équations cinématiques se sont montrées applicables même pour des cristaux bien plus épais, de l'ordre de plusieurs dizaines de millimètre. Cela est dû à la structure réelle des cristaux.

Un cristal réel peut être décrit, du moins en première approximation, comme une mosaïque composée de blocs cristallins de taille environ 10^{-5} cm tournés les uns par rapport aux autres de quelques fractions de minute d'arc ; chaque bloc est puis séparé des autres par des défauts et des fentes. L'interférence des ondes diffractées se produit seulement à l'intérieur d'un bloc, dont les dimensions sont suffisamment petites pour satisfaire les conditions de la théorie cinématique. À cause de la perte de cohérence des ondes diffractées par chaque bloc, ce sont les *intensités* diffractées qui se somment à la sortie de chaque bloc, sans relation de phase.

Les cristaux réels contiennent bien d'autres défauts :

- *défauts transitoires*, dont la durée de vie est mesurée en quelque microseconde : par exemple, les phonons, vibrations élastiques des atomes autour de leur position idéale ;
- *défauts ponctuels*, comme des lacunes, des atomes en position interstitielle, ou des atomes vicariants ;
- *défauts linéaires*, comme les dislocations ;
- *défauts planaires*, comme des défauts d'empilement ou des bordes de grain ;
- *défauts de volume*, comme les inclusions, les précipités, les vides.

L'importance des défauts par rapport aux intensités de diffraction dépend de leur nature et densité. Si on prend en compte tous ces défauts, on ne peut même plus affirmer qu'un cristal est en position *exacte* de diffraction (position de Bragg) : en fait, à cause de la taille finie du cristal, de sa structure à mosaïque et des défauts qu'il contient, chaque nœud du réseau réciproque fini pour avoir un volume non nul et reste en contact avec la surface de la sphère d'Ewald pendant un temps fini. Par ailleurs, la surface même de la sphère doit être remplacée par un domaine solide qui provient de la divergence inévitable du faisceau incident ainsi que de la monochromaticité imparfaite. La sphère de rayon $1/\lambda$ est alors remplacée par une famille de surfaces sphériques donc l'efficacité, par rapport à la diffraction, dépend de la distribution des intensités en fonction de l'angle de divergence et de la longueur d'onde du faisceau incident (**Figure 19**).

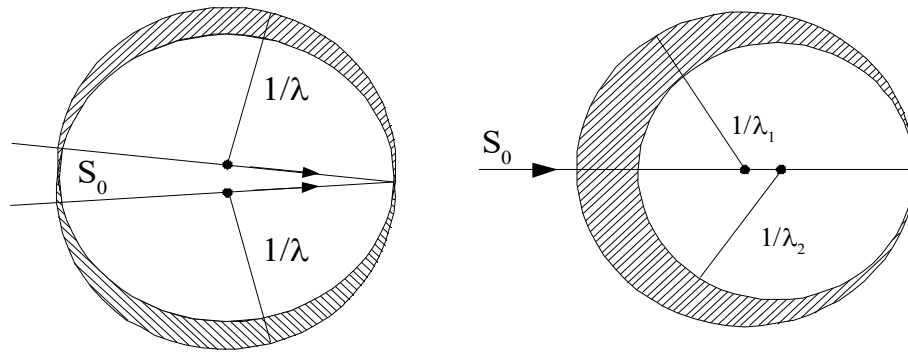


Figure 19: Effets de la divergence (gauche) et de la monochromaticité imparfaite (droite) du faisceau incident.

La quantité que l'on va finalement mesurer est l'**intensité intégrée** et non l'intensité maximale du pic. Celle-ci peut s'écrire comme suit :

$$I(hkl) = kI_0LPTE|F(hkl)|^2$$

où :

I_0 : intensité du faisceau incident ;

k : constante caractéristique des conditions expérimentales ;

P : facteur de polarisation ;

T : facteur de transmission ;

L : facteur de Lorentz ;

E : coefficient d'extinction.

Le facteur de Lorentz apparaît en conséquence du fait que différents nœuds du réseau réciproque restent en condition de diffraction pour un temps différent, donnant finalement une intensité qui doit être corrigée par cette différence. Le temps qu'un nœud de réseau réciproque est en condition de diffraction dépend de deux facteurs :

1. la position du nœud;
2. la vitesse à laquelle il traverse la surface de la sphère d'Ewald.

La forme explicite du facteur de Lorentz dépend des conditions de l'expérience.

Le coefficient d'extinction E dépend de la structure à mosaïque du cristal et est formé par deux composantes:

1. l'**extinction secondaire**, qui tient compte de l'affaiblissement du faisceau incident pendant qu'il traverse le cristal ; en d'autres termes, l'extinction secondaire provient du fait que les premiers plans d'une famille (hkl) soustraient de l'intensité aux plans suivants de la même famille ;
2. l'**extinction primaire**, qui tient compte de la perte d'intensité due aux effets dynamiques – réflexions multiples - à l'intérieur de chaque bloc de la mosaïque. Le long de chaque direction (incidente et diffractée) se somment des ondes qui diffèrent par un nombre pair de réflexions : à chaque réflexion correspond un changement de $\pi/2$; le long d'une même direction se somment

des ondes diffractées une fois et trois fois, qui diffèrent de π et qui donnent donc interférence destructive (**Figure 20**).

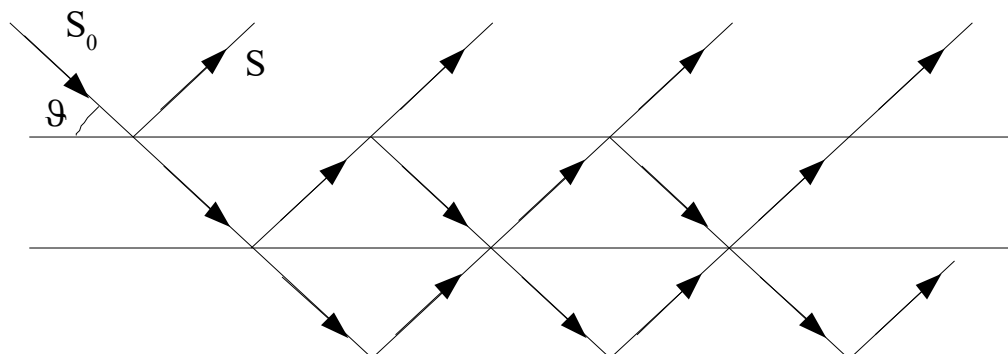


Figure 20: Description qualitative de l'extinction primaire.

Il faut remarquer la différence fondamentale entre les deux types d'extinctions. Dans le cas de l'extinction secondaire, le phénomène comporte une simple relation entre les intensités, sans qu'une différence de phase n'intervienne. En revanche, dans l'extinction primaire c'est justement un déphasage de π qui est responsable de l'affaiblissement du faisceau diffracté.

5 Identification de la phase minérale et de sa symétrie

Les informations que l'on peut obtenir à partir d'un cliché de diffraction expérimental dépendent du type d'expérience (poudre ou monocristal, longueur d'onde employée, résolution), de la qualité et quantité des données, du nombre de paramètres inconnus... Ici nous nous limitons à quelques lignes directrices.

Les indices de Laue correspondent à des coordonnées dans l'espace réciproque. Un diagramme sur monocristal présente ainsi un pic de diffraction pour chaque triple d'indices de Laue hkl . Si l'expérience est effectuée sur un échantillon polycristallin (poudre), chaque pic issu d'un cristal ayant une orientation spatiale différente va occuper une position différente dans l'espace mais ayant angle constant 2θ . Si d'autres pics, avec des indices de Laue différents, correspondent au même angle 2θ , alors tous ces pics sont superposés dans un diagramme sur poudre. Par conséquent, non seulement le nombre de diffractions que l'on peut obtenir d'un échantillon en poudre est inférieur à celui que l'on obtient d'un monocristal, mais l'intensité mesurée est la somme des intensités des tous les pics ayant le même 2θ . Ces pics ne sont forcément équivalents par symétrie, ce qui signifie qu'ils n'ont pas forcément la même intensité. Ainsi, les informations que l'on peut obtenir à partir d'un diffractogramme sur poudre sont limitées par rapport à celles obtenues à partir d'une expérience sur monocristal. L'expérience elle-même est toutefois plus simple à réaliser sur un échantillon en poudre et les données sont plus simples à traiter.

5.1 Absences systématiques

Dans l'analyse structurale d'un cristal, souvent la seule information dont on dispose au départ est le système cristallin, obtenu par exemple par l'analyse morphologique, et par conséquent un ensemble de groupes ponctuels possibles (ceux qui correspondent au système cristallin) et de groupes d'espace (ceux qui correspondent aux groupes ponctuels). L'observation du cliché de diffraction nous donne des informations complémentaires qui vont réduire significativement le nombre de groupes d'espace possibles, notamment grâce à des *extinctions systématiques* ou *absences systématiques* (ce dernier terme est désormais préféré, surtout dans la littérature anglophone, pour éviter toute confusion avec les extinctions primaire et secondaire, qui ont une origine physique complètement différente). Il s'agit de classes de diffractions auxquelles est associée une intensité nulle. Ces « trous » (absences) nous renseignent sur la présence dans le cristal d'éléments de symétrie avec glissement (axe hélicoïdaux, miroirs translatatoires) et sur le caractère non-primitif de la maille conventionnelle. Dans l'analyse du cliché de diffraction on donne les conditions de présence, plutôt que d'absence, observées et on parle ainsi de *conditions de réflexion*.

Les absences dues aux éléments de symétrie avec glissement témoignent d'une réalité physique dans le cristal, tandis que les absences liées au choix de la maille correspondent justement à ce choix : si on indexe le cliché de diffraction par rapport à une maille primitive (non conventionnelle), ces absences disparaissent.

5.1.1 Conditions de réflexion sérielles : absences systématiques dues à des axes hélicoïdaux

Lorsque la structure possède un axe hélicoïdal n_p il existe une projection – celle sur l'axe lui-même – qui comporte la *réduction* apparente de la période le long de l'axe d'un facteur p . Dans l'espace réciproque on observe une augmentation de la période du même facteur p sur la direction qui correspond à l'axe de symétrie dans l'espace direct. Par rapport à la période réelle, sur cette direction toutes les diffractions sont éteintes sauf celles dont l'indice de Miller est un multiple de p .

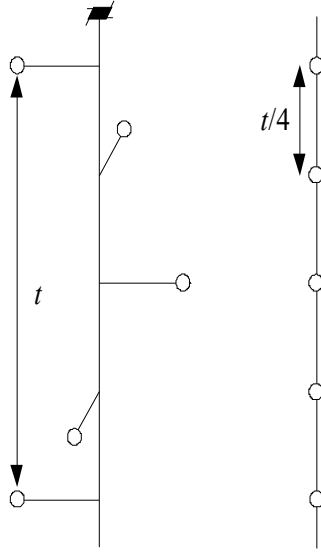


Figure 21: Réduction apparente de la période de translation dans la projection sur la direction correspondante à axe hélicoïdal. Le cas d'un axe 4_1 est montré dans la figure.

Ces conditions de réflexion sont calculées aisément à partir de la formule du facteur de structure. Pour l'exemple d'un axe 4_1 , pour chaque atome à coordonnées xyz il y a trois atomes équivalents par symétrie à coordonnées $\bar{y}xz+1/4$, $xyz+1/2$, $\bar{y}\bar{x}z+3/4$. Le facteur de structure peut ainsi être séparé en quatre contributions :

$$\begin{aligned} F(hkl) = & \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle hkl | xyz \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle hkl | xyz \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle hkl | \bar{y}xz + 1/4 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle hkl | \bar{y}xz + 1/4 \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle hkl | \bar{x}\bar{y}z + 1/2 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle hkl | \bar{x}\bar{y}z + 1/2 \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle hkl | y\bar{x}z + 3/4 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle hkl | y\bar{x}z + 3/4 \rangle \end{aligned}$$

Il est évident que $F(hkl)$ ne sera jamais systématiquement nul, à cause de l'effet de l'opération de symétrie sur les coordonnées x et y . En revanche, pour le cas particulier de la classe de réflexions $00l$, puisque l'effet sur les coordonnées x et y n'apparaît pas, on trouve effectivement une règle d'annulation systématique du facteur de structure.

$$\begin{aligned} F(00l) = & \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle 00l | xyz \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle 00l | xyz \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle 00l | y\bar{x}z + 1/4 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle 00l | y\bar{x}z + 1/4 \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle 00l | \bar{x}\bar{y}z + 1/2 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle 00l | \bar{x}\bar{y}z + 1/2 \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi \langle 00l | \bar{y}xz + 3/4 \rangle + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi \langle 00l | \bar{y}xz + 3/4 \rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi lz + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi lz + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi l \left(z + \frac{1}{4} \right) + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi l \left(z + \frac{1}{4} \right) + \\
 &+ \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi l \left(z + \frac{1}{2} \right) + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi l \left(z + \frac{1}{2} \right) + \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi l \left(z + \frac{3}{4} \right) + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi l \left(z + \frac{3}{4} \right) = \\
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[\cos 2\pi lz + \cos 2\pi l \left(z + \frac{1}{4} \right) + \cos 2\pi l \left(z + \frac{1}{2} \right) + \cos 2\pi l \left(z + \frac{3}{4} \right) \right] + \\
 &i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[\sin 2\pi lz + \sin 2\pi l \left(z + \frac{1}{4} \right) + \sin 2\pi l \left(z + \frac{1}{2} \right) + \sin 2\pi l \left(z + \frac{3}{4} \right) \right] = \\
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[\cos 2\pi lz + \cos 2\pi lz \cos \frac{2\pi l}{4} - \sin 2\pi lz \sin \frac{2\pi l}{4} + \cos 2\pi lz \cos \frac{2\pi l}{2} - \sin 2\pi lz \sin \frac{2\pi l}{2} + \right. \\
 &\quad \left. + \cos 2\pi lz \cos \frac{6\pi l}{4} - \sin 2\pi lz \sin \frac{6\pi l}{4} \right] + \\
 &i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[\sin 2\pi lz + \sin 2\pi lz \cos \frac{2\pi l}{4} + \cos 2\pi lz \sin \frac{2\pi l}{4} + \sin 2\pi lz \cos \frac{2\pi l}{2} + \cos 2\pi lz \sin \frac{2\pi l}{2} + \right. \\
 &\quad \left. \sin 2\pi lz \cos \frac{6\pi l}{4} + \cos 2\pi lz \sin \frac{6\pi l}{4} \right] = \\
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi lz \left[1 + \cos \frac{2\pi l}{4} + \cos \frac{2\pi l}{2} + \cos \frac{6\pi l}{4} \right] - \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi lz \left[\sin \frac{2\pi l}{4} + \sin \frac{2\pi l}{2} + \sin \frac{6\pi l}{4} \right] + \\
 &i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \cos 2\pi lz \left[\sin \frac{2\pi l}{4} + \sin \frac{2\pi l}{2} + \sin \frac{6\pi l}{4} \right] + i \sum_{j=1}^{m/4} f_j \sin 2\pi lz \left[1 + \cos \frac{2\pi l}{4} + \cos \frac{2\pi l}{2} + \cos \frac{6\pi l}{4} \right] = \\
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[1 + \cos \frac{2\pi l}{4} + \cos \frac{2\pi l}{2} + \cos \frac{6\pi l}{4} \right] (\cos 2\pi lz + i \sin 2\pi lz) + \\
 &\sum_{j=1}^{m/4} f_j \left[\sin \frac{2\pi l}{4} + \sin \frac{2\pi l}{2} + \sin \frac{6\pi l}{4} \right] (\cos 2\pi lz - i \sin 2\pi lz)
 \end{aligned}$$

Pour toute valeur de l qui n'est pas multiple de 4 les expressions entre parenthèses sont systématiquement nulles. En revanche, si $l = 0(mod\ 4)$, c'est-à-dire $l = 4n$, l'équation ci-dessus devient :

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j=1}^{m/4} f_j [1 + \cos 2n\pi + \cos 4n\pi + \cos 6n\pi] (\cos 8n\pi z + i \sin 8n\pi z) + \\
 &\sum_{j=1}^{m/4} f_j [\sin 2n\pi + \sin 4n\pi + \sin 6n\pi] (\cos 8n\pi z - i \sin 8n\pi z) = \\
 &= 4 \sum_{j=1}^{m/4} f_j
 \end{aligned}$$

Le même traitement appliqué aux autres axes hélicoïdaux donne les résultats montrés dans le tableau suivant.

type d'axe hélicoïdal	projection	conditions de réflexion
$2_{1[001]}, 4_{2[001]}, 6_{3[001]}$	$00l$	$l = 2n$

$2_{1[010]}, 4_{2[010]}$	$0k0$	$k = 2n$
$2_{1[100]}, 4_{2[100]}$	$h00$	$h = 2n$
$4_{1[001]}, 4_{3[001]}$	$00l$	$l = 4n$
$4_{1[010]}, 4_{3[010]}$	$0k0$	$k = 4n$
$4_{1[100]}, 4_{3[100]}$	$h00$	$h = 4n$
$3_{1[001]}, 3_{2[001]}, 6_{2[001]}, 6_{4[001]}$	$00l$	$l = 3n$
$6_{1[001]}, 6_{5[001]}$	$00l$	$l = 6n$
$2_{1[110]}$	$hh0$	$h = 2n$

5.1.2 Conditions de réflexion zonales : absences systématiques dues à des miroirs translatrices

Si on projette le schéma de répétition d'un miroir translatrice sur un plan parallèle au miroir, la composante de glissement n'est plus distinguable. L'effet apparent est d'avoir une translation de réseau avec période réduite de moitié (**Figure 22**). Cet effet n'est visible que dans la projection indiquée.

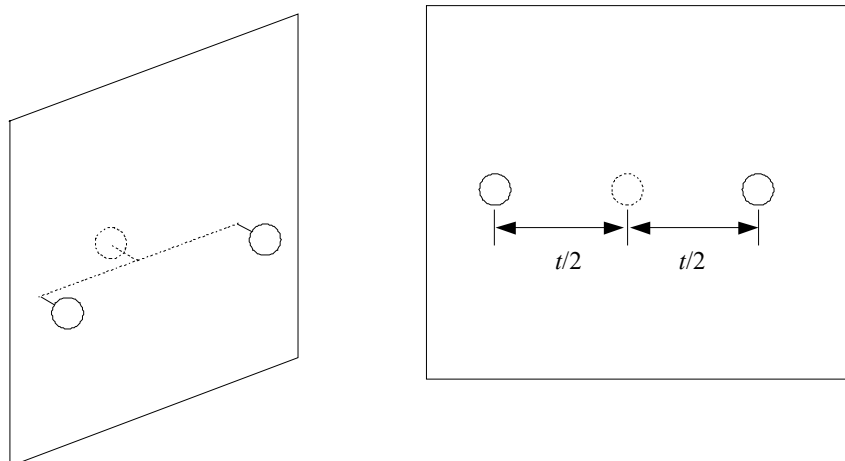


Figure 22: Réduction apparente de la période de translation dans la projection parallèle à un miroir translatrice.

La **Figure 23** montre la projection d'une disposition périodique d'atomes sur un plan parallèle à un miroir translatrice. Les atomes ont une coordonnée verticale différente, indiquée par « + » et « - » mais dans cette projection la différence de coordonnée verticale n'est pas visible. Par conséquent, et *seulement dans cette projection*, la périodicité est faussée et on a l'impression que la maille soit plus petite. La vraie maille est montrée en jaune alors que la périodicité réduite *en projection* correspond à la partie hachurée. L'effet final est le même que dans le cas d'une maille centrée mais cette fois il est visible seulement dans une projection.

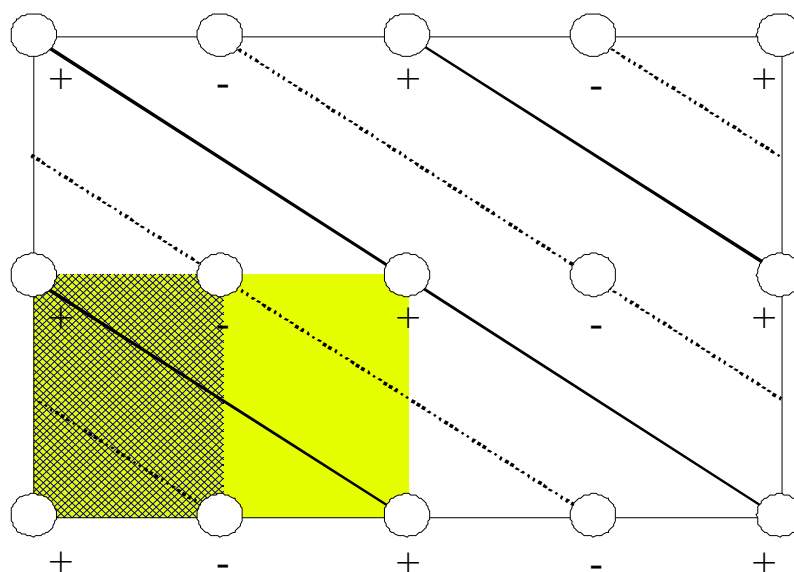


Figure 23: Conséquence de la réduction apparente de la période de translation dans la projection parallèle à un miroir translatatoire : la vraie maille en montrée en jaune, mais dans cette projection la position verticale (dénnotée par « + » et « - ») des atomes n'est pas distinguable et par conséquent on voit une maille ayant période le long de l'axe horizontal réduite de moitié.

Si p est la distance d'un atome au miroir translatatoire, le point relié à celui-ci par l'opération de réflexion et glissement se trouve lui aussi à une distance p , mais de l'autre côté du miroir. La distance entre ces deux points dans une projection sur un plan perpendiculaire au miroir est $2p$. Dans la projection sur un plan parallèle au miroir la distance est nulle : on peut donc s'attendre à que les diffractions dans une direction perpendiculaire au miroir présentent des absences systématiques. On doit en d'autres termes prendre en compte les sections suivantes :

type de miroir	section	vecteur $ d\rangle$	conditions de réflexion
$a_{[001]}$	$hk0$	$\frac{1}{2} 0 2p$	$h = 2n$
$a_{[010]}$	$h0l$	$\frac{1}{2} 2p 0$	$h = 2n$
$b_{[001]}$	$hk0$	$0 \frac{1}{2} 2p$	$k = 2n$
$b_{[100]}$	$0kl$	$2p \frac{1}{2} 0$	$k = 2n$
$c_{[010]}$	$h0l$	$0 2p \frac{1}{2}$	$l = 2n$
$c_{[100]}$	$0kl$	$2p 0 \frac{1}{2}$	$l = 2n$
$c_{[110]}$	hhl	$2p 2p \frac{1}{2}$	$l = 2n$
$n_{[001]}$	$hk0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2p$	$h+k = 2n$
$n_{[010]}$	$h0l$	$\frac{1}{2} 2p \frac{1}{2}$	$h+l = 2n$
$n_{[100]}$	$0kl$	$2p \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$k+l = 2n$
$d_{[001]}$	$hk0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 2p$	$h+k = 4n$
$d_{[010]}$	$h0l$	$\frac{1}{4} 2p \frac{1}{4}$	$h+l = 4n$
$d_{[100]}$	$0kl$	$2p \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$k+l = 4n$

Les conditions de présence des diffractions montrées dans le tableau ci-dessus sont calculés

aisément compte tenu que :

$$\begin{aligned}
 F(hk0) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle hk0 | \mathbf{r}_j \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle hk0 | \mathbf{r}_j \rangle + \\
 &\quad \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle hk0 | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle hk0 | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle \\
 F(h0l) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle + \\
 &\quad \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle h0l | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle h0l | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle \\
 F(0kl) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle 0kl | \mathbf{r}_j \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle 0kl | \mathbf{r}_j \rangle + \\
 &\quad \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle 0kl | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle 0kl | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle \\
 F(hhl) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle hhl | \mathbf{r}_j \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle hhl | \mathbf{r}_j \rangle + \\
 &\quad \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle hhl | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle + i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle hhl | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle
 \end{aligned}$$

Miroir $a_{[001]}$

$$\left\langle hk0 \left| \frac{1}{2}, 0, 2p \right. \right\rangle = \frac{h}{2}$$

$$h = 2n \Rightarrow F(hk0) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle hk0 | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h = 2n + 1 \Rightarrow F(hk0) = 0$$

Miroir $a_{[010]}$

$$\left\langle h0l \left| \frac{1}{2}, 2p, 0 \right. \right\rangle = \frac{h}{2}$$

$$h = 2n \Rightarrow F(h0l) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h = 2n + 1 \Rightarrow F(h0l) = 0$$

Miroir $b_{[001]}$

$$\left\langle hk0 \left| 0, \frac{1}{2}, 2p \right. \right\rangle = \frac{k}{2}$$

$$k = 2n \Rightarrow F(hk0) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle hk0 | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$k = 2n + 1 \Rightarrow F(hk0) = 0$$

Miroir $b_{[100]}$

$$\left\langle 0kl \left| 2p, \frac{1}{2}, 0 \right. \right\rangle = \frac{k}{2}$$

$$k = 2n \Rightarrow F(0kl) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle 0kl | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$k = 2n + 1 \Rightarrow F(0kl) = 0$$

Miroir $c_{[010]}$

$$\left\langle h0l \left| 0, 2p, \frac{1}{2} \right. \right\rangle = \frac{l}{2}$$

$$l = 2n \Rightarrow F(h0l) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$l = 2n + 1 \Rightarrow F(h0l) = 0$$

Miroir $c_{[100]}$

$$\left\langle 0kl \left| 2p, 0, \frac{1}{2} \right. \right\rangle = \frac{l}{2}$$

$$l = 2n \Rightarrow F(0kl) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$l = 2n + 1 \Rightarrow F(0kl) = 0$$

Miroir $n_{[001]}$

Miroir $n_{[010]}$

$$\left\langle hk0 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2p \right. \right\rangle = \frac{h+k}{2}$$

$$h+k=2n \Rightarrow F(hk0) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle hk0 | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+k=2n+1 \Rightarrow F(hk0) = 0$$

Miroir n_{1100}

$$\left\langle 0kl \left| 2p, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right. \right\rangle = \frac{k+l}{2}$$

$$k+l=2n \Rightarrow F(0kl) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle 0kl | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$k+l=2n+1 \Rightarrow F(0kl) = 0$$

Miroir d_{1010}

$$\left\langle h0l \left| \frac{1}{4}, 2p, \frac{1}{4} \right. \right\rangle = \frac{h+l}{4}$$

$$h+l=4n \Rightarrow F(h0l) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+l \neq 4n \Rightarrow F(h0l) = 0$$

$$\left\langle h0l \left| \frac{1}{2}, 2p, \frac{1}{2} \right. \right\rangle = \frac{h+l}{2}$$

$$h+l=2n \Rightarrow F(h0l) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle h0l | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+l=2n+1 \Rightarrow F(h0l) = 0$$

Miroir d_{1001}

$$\left\langle kkl \left| \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 2p \right. \right\rangle = \frac{h+k}{4}$$

$$h+k=4n \Rightarrow F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle hkl | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+k \neq 4n \Rightarrow F(hkl) = 0$$

Miroir d_{1100}

$$\left\langle 0kl \left| 2p, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right. \right\rangle = \frac{k+l}{4}$$

$$k+l=4n \Rightarrow F(0kl) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \exp 2\pi i \langle 0kl | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$k+l \neq 4n \Rightarrow F(0kl) = 0$$

et ainsi de suite pour les autres cas.

5.1.3 Conditions de réflexion intégrales : absences systématiques dues à des mailles centrées

On prend en considération tout d'abord un réseau de symétrie *mmm*, qui est compatible avec l'une des quatre types de maille conventionnelle, *oP*, *oS*, *oI* et *oF*. Nous allons analyser les conséquences du passage d'une maille conventionnelle *oP* à une maille conventionnelle *oC*. Dans le premier cas la maille *primitive* a base rectangulaire, dans le second la base a la forme d'un losange et on préfère normalement la remplacer par une maille centrée ayant à nouveau une base rectangulaire. Par rapport aux deux référentiels, un même plan possède des indices de Miller différents. En fait, la transformation de la base primitive à celle centrée est donnée par :

$$\langle \mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c} |_P \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \langle \mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c} |_C \quad \langle \mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c} |_C \begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \langle \mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c} |_P$$

où les indices *P* et *C* indiquent les bases primitive et centrée respectivement. Comme les indices de Miller sont covariants, la même matrice donne aussi la transformation des indices de Miller des familles de plan.

On considère le plan d'indice (120) dans la maille primitive. Par définition, le premier plan de cette famille à intersections 1 et 1/2 sur les axes *a* et *b* respectivement. Le même plan dans le réseau

centré correspond à des indices de Miller qui dans la base primitive sont :

$$\langle 1 \ 2 \ 0 \rangle_c \begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \left\langle \frac{3}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right\rangle_p$$

et qui ne sont plus entiers. Cela signifie que la famille de plans en question serait bâtie sur un « premier » plan ayant intersection $2/3$ sur a et 2 sur b et qui n'est évidemment pas le *premier* plan mais le deuxième. C'est comme si on voulait prendre un plan sur deux dans cette famille. Elle est en fait bâtie sur un plan ayant intersection $1/3$ sur a et 1 sur b et les indices de Miller sont $(310)_P$. La conséquence d'être passé d'un réseau primitif à un réseau centré dans la même famille cristalline est que le nombre de plans dans la famille (hkl) a doublé et l'équidistance s'est réduite de moitié (**Figure 24**).

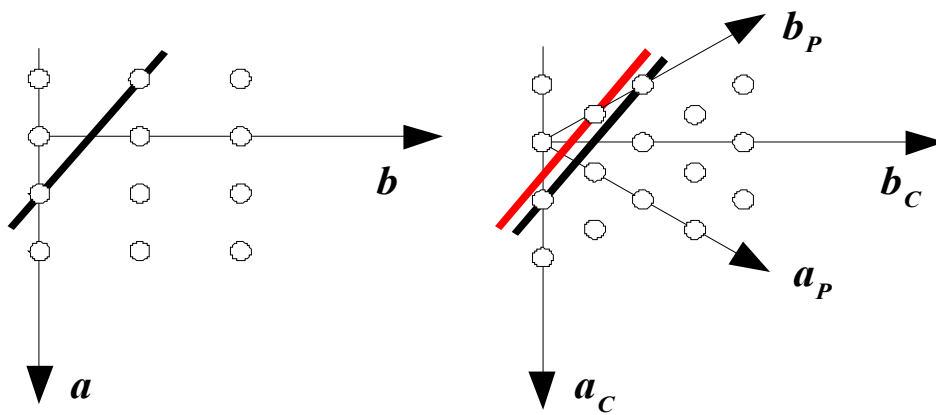


Figure 24: La famille de plans (120) – indexation par rapport aux axes de la maille conventionnelle – contient le double de plans dans le cas d'une maille oC que dans le cas d'une maille oP .

Les coordonnées des nœuds du réseau réciproque sont aussi covariantes. La transformation de la base primitive en une base centrée comporte que les nœuds de réseau réciproque dans cette dernière possèdent toujours des coordonnées hkl telles que $h+k$ est un nombre pair.

$$\langle h \ k \ l \rangle_p \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \langle h-k \ h+k \ l \rangle_c$$

En fait, somme et différence de nombres pairs ou impairs sont toujours pairs. Par conséquent, seulement la moitié des nœuds de réseau réciproque existent lorsque celui-ci est indexé par rapport aux axes de la base centrée (**Figure 25**).

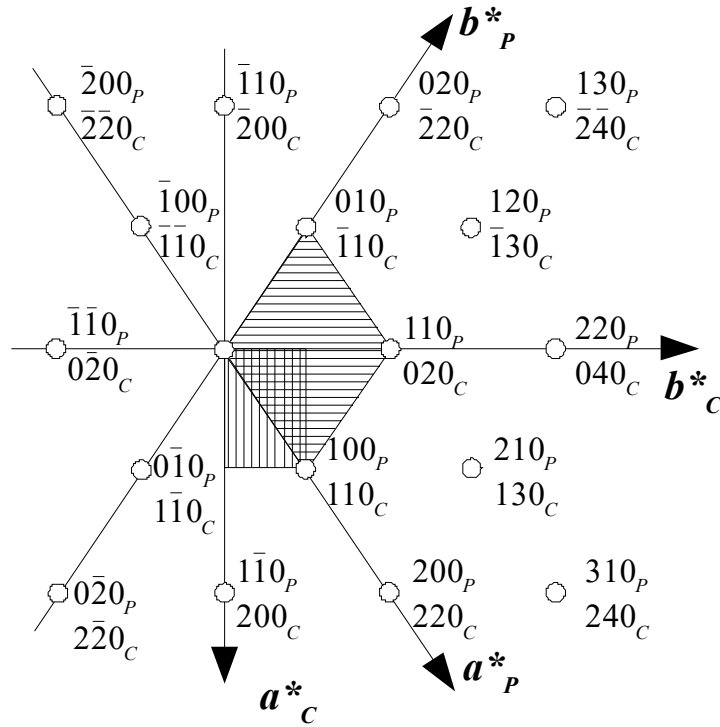


Figure 25: Le plan $(hk0)^*$ d'un réseau réciproque de type oC indexé par rapport aux axes de la maille primitive (indices supérieurs) et de la maille conventionnelle (indices inférieurs).

Une fois comprise la signification géométrique des absences systématiques dues aux mailles centrées, on peut les obtenir plus aisément à l'aide de l'expression du facteur de structure.

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = \sum_j f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + i \sum_j f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle$$

où $\langle \mathbf{H} | = \langle hkl |$ et $|\mathbf{r}_j\rangle = |x_j y_j z_j\rangle$. En fait, on passe d'une maille primitive à une maille centrée à l'aide d'un (ou plusieurs) opérateur(s) \hat{O} qui, pour chaque atome à coordonnées \mathbf{r}_j ajoutent des atomes identiques en positions $\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_i$, $i = 1$ (mailles de type A, B, C, I), 1,2 (maille de type R), ou 1,2,3 (maille de type F). Les conditions de réflexion correspondent exactement aux restrictions des indices de Miller des plans réticulaires indexés dans des mailles non primitives.

$$\hat{O}|\mathbf{r}_j\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + |\mathbf{d}_i\rangle$$

Maille de type I

$$\hat{I}|\mathbf{r}_j\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + |\mathbf{d}\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle$$

$$\text{Si: } \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = 2n \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

$$\text{Si: } \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = 2n+1 \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Puisque: $\langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = h+k+l$, on obtient :

$$h+k+l=2n \Rightarrow F = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+k+l=2n+1 \Rightarrow F = 0$$

Maille de type C

$$\hat{C} | \mathbf{r}_j \rangle = | \mathbf{r}_j \rangle + | \mathbf{d} \rangle = | \mathbf{r}_j \rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle$$

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 110 \rangle$$

$$\text{Si: } \langle \mathbf{H} | 110 \rangle = 2n \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 110 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 110 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Si:

$$\langle \mathbf{H} | 110 \rangle = 2n+1 \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 110 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 110 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Puisque: $\langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = h+k$, on obtient :

$$h+k=2n \Rightarrow F = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$h+k=2n+1 \Rightarrow F = 0$$

Maille de type A

$$\hat{A}|\mathbf{r}_j\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + |\mathbf{d}\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + \left|0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 011 \rangle$$

$$\text{Si: } \langle \mathbf{H} | 011 \rangle = 2n \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 011 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 011 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Si:

$$\langle \mathbf{H} | 011 \rangle = 2n+1 \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 011 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 011 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Puisque: $\langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = k+l$, on obtient :

$$k+l=2n \Rightarrow F = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle$$

$$k+l=2n+1 \Rightarrow F = 0$$

Maille de type B

$$\hat{B}|\mathbf{r}_j\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + |\mathbf{d}\rangle = |\mathbf{r}_j\rangle + \left|\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d} \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 101 \rangle$$

$$\text{Si: } \langle \mathbf{H} | 101 \rangle = 2n \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 101 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 101 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Si:

$$\langle \mathbf{H} | 101 \rangle = 2n+1 \Rightarrow \begin{cases} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 101 \rangle \right) = \cos [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} | 101 \rangle \right) = \sin [2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + (2n+1)\pi] = -\sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{cases}$$

Puisque: $\langle \mathbf{H} | \mathbf{1} \rangle = h+l$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 h+l=2n &\Rightarrow F = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\
 h+l=2n+1 &\Rightarrow F = 0
 \end{aligned}$$

Maille de type F

Les trois conditions pour les mailles de type A, B et C doivent être satisfaites à la fois, c'est-à-dire :

$$\hat{F} | \mathbf{r}_j \rangle = | \mathbf{r}_j \rangle + | \mathbf{d} \rangle = | \mathbf{r}_j \rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle + \left| \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

On obtient aisément le résultat suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} h+k=2n \\ h+l=2n \\ k+l=2n \end{array} \right\} \Rightarrow F = 4 \sum_{j=1}^{n/4} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 4i \sum_{j=1}^{n/4} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 4 \sum_{j=1}^{n/4} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle$$

Si non : $F(hkl) = 0$

Maille de type R (en axes hexagonaux)

$$\begin{aligned}
 \hat{R} | \mathbf{r}_j \rangle &= | \mathbf{r}_j \rangle + | \mathbf{d}_1 \rangle + | \mathbf{d}_2 \rangle = | \mathbf{r}_j \rangle + \left| \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right\rangle + \left| \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3} \right\rangle \\
 \left\{ \begin{array}{l} \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d}_1 \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d}_1 \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(2h+k+l) \\ \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j + \mathbf{d}_2 \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{H} | \mathbf{d}_2 \rangle = \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(h+2k+2l) \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

La condition pour que les diffractions correspondantes ne soient pas éteintes est que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(2h+k+l) \right) = \cos \left[2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi \right] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \cos 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(h+2k+2l) \right) = \cos \left[2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi \right] = \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(2h+k+l) \right) = \sin \left[2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi \right] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ \sin 2\pi \left(\langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + \frac{1}{3}(h+2k+2l) \right) = \sin \left[2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 2n\pi \right] = \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \end{array} \right.$$

$$\text{c'est-à-dire :} \quad \begin{cases} \frac{1}{3}(2h + k + l) = n_1 \\ \frac{1}{3}(h + 2k + 2l) = n_2 \end{cases}$$

Par soustraction on obtient : $-h + k + l = 3n$, $n = n_2 - n_1$ (somme et différence de nombre entiers étant encore un nombre entier).

En conclusion :

$$\begin{aligned} -h + k + l = 3n &\Rightarrow F = 3 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle + 3i \sum_{j=1}^{n/2} f_j \sin 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle = 3 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp 2\pi \langle \mathbf{H} | \mathbf{r}_j \rangle \\ -h + k + l \neq 3n &\Rightarrow F = 0 \end{aligned}$$

5.2 Identification d'une phase cristalline répertoriée

Un cliché de diffraction sur poudre représente le moyen le plus rapide et efficace pour identifier la présence d'une phase cristalline dans un échantillon.

Puisque la longueur d'onde de l'expérience est connue, à partir des angles de diffraction 2θ on obtient immédiatement, à l'aide de la loi de Bragg (3 4), les valeurs de des distances interplanaires d . Pour attribuer les indices de Laue hkl correspondant il faut toutefois connaître les paramètres de maille réciproques $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$. Ces paramètres sont obtenus par des algorithmes qui maximisent le nombre de pics indexés, c'est-à-dire le nombre de pics auxquels on peut attribuer des indices de Laue hkl entiers. Idéalement, tous les pics doivent être indexés : les paramètres de maille réciproques qui permettent une telle indexation sont ceux qui vont être retenus comme solution. La comparaison des d_{hkl} ainsi obtenues et des intensités associées avec une base de données permet d'identifier le phase cristalline de l'échantillon. Les conditions de réflexion intégrales permettent d'identifier le type de maille (« mode de réseau »).

Si l'échantillon est multi-phasique, le cliché de diffraction est la superposition des clichés de diffraction de chaque phase. Si le nombre de phases est limité et si le nombre de pics des différentes phases qui correspondent au même angle 2θ est petit, l'identification reste aisée. Dans le cas de plusieurs phases coexistantes avec superposition de pics importante, l'analyse peut se révéler complexe.

5.3 La synthèse de Fourier et le problème de la phase

Le facteur de structure est une fonction complexe et représente à la fois l'amplitude et la phase de l'onde diffractée. Sa valeur absolue, $|F|$, représente en revanche seulement l'amplitude maximale de l'onde obtenue comme résultante de la superposition des ondes diffuses par chaque atome dans la maille. Par analogie avec la définition de facteur de diffusion atomique on peut ainsi définir le module du facteur de structure comme :

$|F|$ = amplitude de l'onde diffusée par tous les atomes dans la maille / amplitude de l'onde diffusée par un seul électron

L'intensité de l'onde diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure, $|F|^2 = FF^*$. Cette intensité et la direction de diffraction (angle de Bragg) sont le résultat que l'on obtient d'une expérience de diffraction X. Si on connaît les coordonnées atomiques dans la maille, on peut aisément calculer l'intensité des ondes diffractées :

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

qui peut aussi s'écrire :

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

où $\phi(hkl) = \tan^{-1}[B(hkl)/A(hkl)]$ est la phase du facteur de structure $F(hkl)$. L'intensité est alors proportionnelle à :

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

Si la structure est centro-symétrique et l'origine est prise sur un centre d'inversion, à chaque atome en position xyz correspond un atome équivalent en position \overline{xyz} . On peut alors séparer la sommation en deux moitiés :

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

où m' est un indice sur la moitié des atomes seulement – les atomes qui ne sont pas reliés par le centre d'inversion et A' est ainsi défini sur ces atomes seulement. L'expression du facteur de structure ne contient donc pas de termes imaginaires pour les structures centro-symétriques. Par ailleurs, puisque $B(hkl) = 0$, $\phi(hkl) = \tan^{-1}(0) = n\pi$, n entier, c'est-à-dire la phase du facteur de structure pour une structure centro-symétrique prend seulement les valeurs 0 et π , si la structure est décrite par rapport à une origine sur un centre d'inversion.

5.4 La loi de Friedel

On a vu que le facteur de structure peut se décomposer en une partie réelle et une imaginaire, sous la forme $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$. Si on prend la diffraction centrosymétrique ce celle-ci, on

obtient $F(\overline{hkl}) = A(\overline{hkl}) + iB(\overline{hkl}) = A(hkl) - iB(hkl)$, car $\cos(-\alpha) = \cos(\alpha)$ alors que $\sin(-\alpha) = -\sin(\alpha)$. Par conséquent, $\varphi(hkl) = -\varphi(\overline{hkl})$ mais puisque les intensités dépendent des modules des facteurs de structure seulement, on obtient :

$$I(hkl) = F(\overline{hkl})F^*(\overline{hkl}) = [A(hkl) - iB(hkl)][A(hkl) + iB(hkl)] = I(hkl)$$

c'est-à-dire les intensités des deux diffractions hkl et $-h-k-l$ sont identiques même si le cristal n'est pas centrosymétrique. Ce résultat est connu sous le nom de **loi de Friedel** et souvent exprimé en disant que *la diffraction introduit un centre d'inversion*.

En réalité, si l'échantillon contient un ou plusieurs éléments qui dont le seuil d'absorption des rayons X se situe près de la longueur d'onde employé 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. Ce phénomène est connu sous le nom de *diffusion résonnante* ou *diffusion anormale*, ce dernier terme étant peu correct, car il n'y a rien de physiquement « anormal » dans le phénomène observé. Aujourd'hui, grâce aux développements instrumentales et de traitement de données, la loi de Friedel n'est pratiquement jamais valable, à l'exception d'échantillons organiques ne contenant aucun métal.

5.5 La synthèse de Fourier

Si les facteurs de structure sont connus en norme et phase, les positions atomiques peuvent être déterminées directement, car la densité électronique est la transformée de Fourier inverse du facteur de structure.

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{S^*} F(\mathbf{r}^*) \exp(-2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}^* = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)].$$

où le passage de l'intégral à la sommation est justifié par le fait que le facteur de structure est une fonction non-nulle seulement en correspondance des nœuds de réseau réciproque. Les positions atomiques correspondent aux maxima de $\rho(\mathbf{r})$. Si on introduit les vecteurs $\mathbf{H} = hkl$ et $\mathbf{r} = xyz$ et puis on sépare les contributions de \mathbf{H} de celles de $-\mathbf{H}$, on obtient :

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

à partir de laquelle on obtient :

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

qui est une expression réelle sur la moitié des diffractions.

L'opération mathématique ainsi décrite correspond à la deuxième étape du processus de formation des images (interférence des faisceaux diffractés), la première étape étant la diffusion de la radiation incidente, qui donne enfin lieu à diffraction. Dans le cas des rayons X, on ne dispose pas de lentilles capables de faire converger les faisceaux diffractés : c'est alors à l'aide de la transformée de Fourier que l'on peut reconstruire la densité électronique à partir des intensités de diffraction.

Tous ces calculs sont possibles si on connaît les coordonnées atomiques, qui sont toutefois les quantités que l'on veut obtenir de l'expérience de diffraction. À partir de celle-ci, on obtient $|F|^2$ mais aucune information sur comment répartir F en les composantes réelle et imaginaire, c'est-à-dire en A et B . En d'autres termes, à partir des intensités mesurées on obtient les amplitudes des ondes diffuses, mais pas les phases. Pour essayer d'obtenir une estimation des phases, on fait appelle à deux types de méthodes:

1. méthodes indirectes, qui utilisent un modèle de structure cristalline et la comparaison des $|F|^2$ calculés avec les $|F|^2$ observés ;
2. méthodes directes, qui utilisent des relations invariantes ou quasi-invariantes des triples, quadruples etc. de diffractions afin d'obtenir *directement* au moins une partie de la structure, qui représente un premier modèle structural, à compléter ensuite.

Le résultat est dit un *modèle structural* à partir duquel la norme et la phase de facteurs de structure *calculés* sont obtenus. Une procédure itérative d'affinement (par moindres carrés ou par maximisation d'entropie) de ce modèle est ensuite adoptée, qui utilise les normes expérimentales de facteurs de structure, $|F_o|$, et les phases calculées, ϕ_c , pour améliorer le modèle. La qualité du modèle est évaluée par un facteur d'accord R défini comme :

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{H}} (|F_c(\mathbf{H})| - K |F_o(\mathbf{H})|)}{\sum_{\mathbf{H}} |F_c(\mathbf{H})|} \quad (5.1)$$

où K est un facteur d'échelle qui ramène les norme des facteurs de structure calculés et observés à la même échelle. Plus faible est la valeur de R , meilleur est l'accord entre calcul et expérience, c'est-à-dire plus proche est le modèle structural de la structure cristalline étudiée.

5.6 Détermination d'une structure inconnue

Si le cliché a été obtenu à partir d'une poudre, le nombre de pics de diffraction disponible est limitée et la détermination structurale peut se révéler compliquée, surtout si le nombre d'atomes dans la maille est important (supérieur à la dizaine). Un cliché sur monocristal est préférable, souvent indispensable.

La symétrie de la distribution des intensités révèle le groupe ponctuel ou, si la loi de Friedel est valable (ce qui est rarement le cas aujourd'hui) au moins la classe de Laue. Par exemple, la

présence d'un axe quaternaire parallèle à la direction [001] se traduit en quatre pics, ayant indices de Laue hkl , $\bar{h}kl$, $\bar{h}\bar{k}l$, $h\bar{k}l$, qui possèdent la même intensité, dans la marge d'incertitude de l'expérience. On considère normalement deux intensités comme égales si elles ne diffèrent pas plus que trois écart-types : $\pm 3\sigma$. En vérifiant les relations entre les intensités on obtient le groupe ponctuel. Or, les intensités équivalents par symétrie correspondent évidemment au même angle 2θ et dans un cliché sur poudre les pics correspondant sont tous superposés.

Les opérations de symétrie avec composante translationnelle fractionnaire (rototranslations, réflexions avec glissement) et le type de maille apparaissent dans le cliché de diffraction sous forme d'absence systématiques : conditions de réflexion sérielles et zonales respectivement. Celles-ci, couplées avec le groupe ponctuel, permettent d'obtenir le groupe d'espace ou au moins de restreindre le choix du groupe d'espace compatible avec le cliché de diffraction à un petit nombre de candidats.

5.7 Le facteur de déplacement atomique (« ADP »)

Dans une structure cristalline, chaque atome est lié à ses voisins par des liaisons chimiques. Ce réseau de liaisons correspond à un minimum d'énergie : si les atomes sont perturbés, ils tendent à revenir à leur position d'équilibre par des mouvements d'oscillation. Ces oscillations modifient la densité électronique de chaque atome et donc son pouvoir de diffusion. Dans tout cristal et dans toute condition sauf au zéro absolu de la température, il existe au moins une perturbation qui induit ce mouvement oscillatoire : l'*agitation thermique*.

Supposons que l'agitation thermique d'un atome soit indépendante de celle des ses voisins : c'est évidemment une simplification qui ne reflète pas la réalité physique mais qui est toutefois un point de départ pour décrire le phénomène. Le temps d'une expérience de diffraction est bien plus long que celui d'une vibration atomique : l'agitation thermique peut alors être décrite par une moyenne temporelle des positions atomiques par rapport à celle d'équilibre.

Soit $p(\mathbf{r}_1)$ la probabilité que le centre de l'atome se trouve en la position indiquée par le vecteur \mathbf{r}_1 et soit $\rho_a(\mathbf{r})$ la densité électronique de l'atome en équilibre en \mathbf{r} . La densité électronique de l'atome en vibration $\rho_a^v(\mathbf{r})$ est :

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

où « * » indique la convolution³. Le facteur de diffusion atomique pour l'atome en vibration devient :

³ Le produit de convolution de deux fonctions f et g se note généralement « * » et s'écrit $(f * g)(x) = \int f(x-t) g(t) dt = \int f(t) g(x-t) dt$. Le produit de convolution correspond à la multiplication des transformées de Fourier des fonctions : $f^*g = T^{-1}[T(f) \cdot T(g)]$

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

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

où :

T^{-1} est 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

Si le champ autour de l'atome est harmonique, le facteur de température prend la forme suivante :

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

où \mathbf{B} est un tenseur de rang 2 qui décrit une ellipsoïde de vibration. Si la vibration est isotrope, l'ellipsoïde dégénère en une sphère et le facteur de température devient une constante :

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

5.8 La résolution et les erreurs de terminaison de série

On a vu que le facteur de diffusion atomique f baisse avec des valeurs croissantes de $\sin\vartheta/\lambda$: la conséquence est que les intensités, et donc $|F_{hkl}|$, sont pratiquement nulles au-delà d'une valeur seuil $(\sin\vartheta/\lambda)_{\max} = 1/2d_{\min}$. Les diffractions à hautes valeurs de $\sin\vartheta/\lambda$ donnent les détails fins de la structure (par exemple, des petites variations des coordonnées atomiques donnent des variations importantes des facteurs de structure à hauts angles), la quantité d_{\min} est utilisée comme mesure de la **résolution** de l'expérience de diffraction. d_{\min} dépend de plusieurs facteurs, comme la composition chimique du cristal (des atomes lourds sont des bons diffuseurs même à valeurs élevées de $\sin\vartheta/\lambda$), la stabilité chimique de l'échantillon dans les conditions expérimentales, la radiation utilisée (la résolution est améliorée en passant des électrons aux X aux neutrons), la température à laquelle on conduit l'expérience.

La densité électronique calculée à partir des intensités expérimentales souffre de ce que l'on appelle « erreurs de terminaison de série », qui viennent du fait que l'on ne dispose pas de toutes les intensités mais seulement celles dans la limite de la résolution. Du point de vue mathématique, cela correspond à modifier la fonction $F(\mathbf{r}^*)$ par une fonction de forme $\Phi(\mathbf{r}^*)$:

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

où $\Phi(\mathbf{r}^*) = 1$ dans la sphère correspondant aux diffractions disponibles et $\Phi(\mathbf{r}^*) = 0$ ailleurs. La densité électronique que l'on peut calculer à partir de $F'(\mathbf{r}^*)$ est :

$$\rho'(\mathbf{r}) = T[F'(\mathbf{r}^*)] = \rho(\mathbf{r}) * T[\Phi(\mathbf{r}^*)]$$

. $T[\Phi(\mathbf{r}^*)]$ a un maximum en $\mathbf{r} = 0$ et des maxima secondaires décroissants avec $1/r^2$. L'effet sur la densité électronique est montré dans la (**Figure 26**). En particulier, même si $\rho(\mathbf{r})$ est toujours positive, $\rho'(\mathbf{r})$ peut être négative dans des régions plus ou moins étendues et les pics peuvent être entourés par des régions négatives et des pics secondaires.

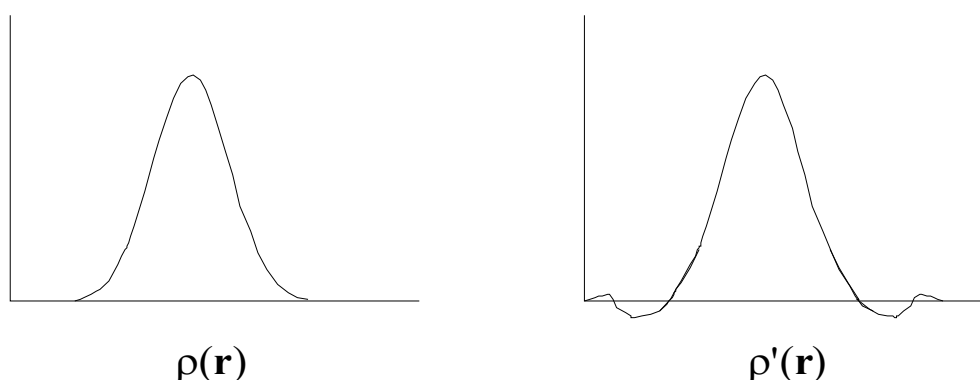


Figure 26: Effets des erreurs de terminaison de série sur la densité électronique calculée.

Si le cristal possède une symétrie plus que triclinique, à chaque diffraction correspondra une ou plusieurs diffractions équivalentes par symétrie, ce qui permet d'améliorer la qualité statistique des données ou – au cas d'utilisation d'un détecteur ponctuel – de réduire le nombre de diffractions à mesurer et donc le temps de mesure (à condition de connaître avec certitude la symétrie de l'échantillon !).