TP RX 3 :
DIFFRACTION DES RAYONS X

MP S2 - Année universitaire 2017/2018

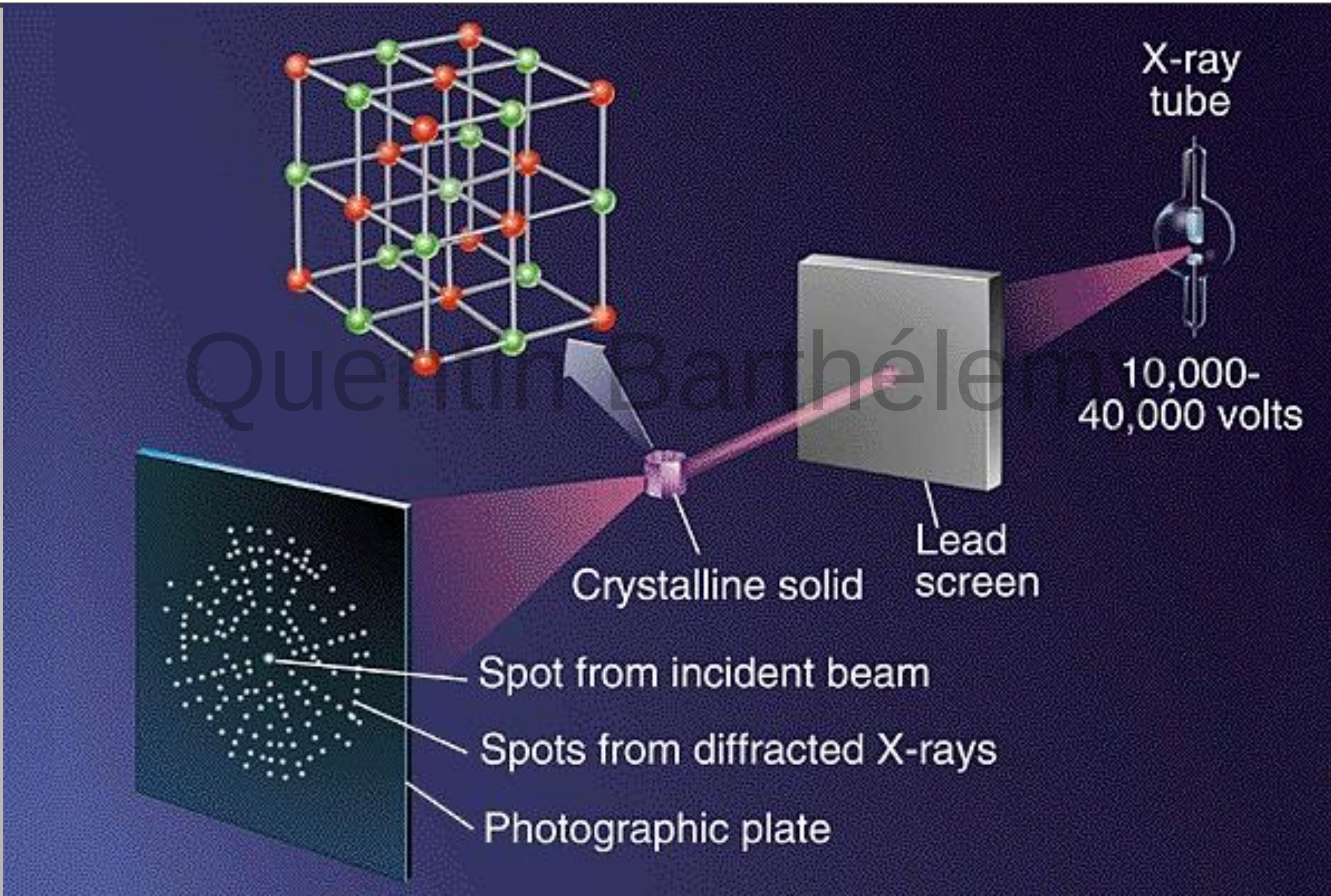
Quentin Barthélemy

Quentin Barthélemy, doctorant au LPS Orsay

Contact : quentin.barthelemy@u-psud.fr

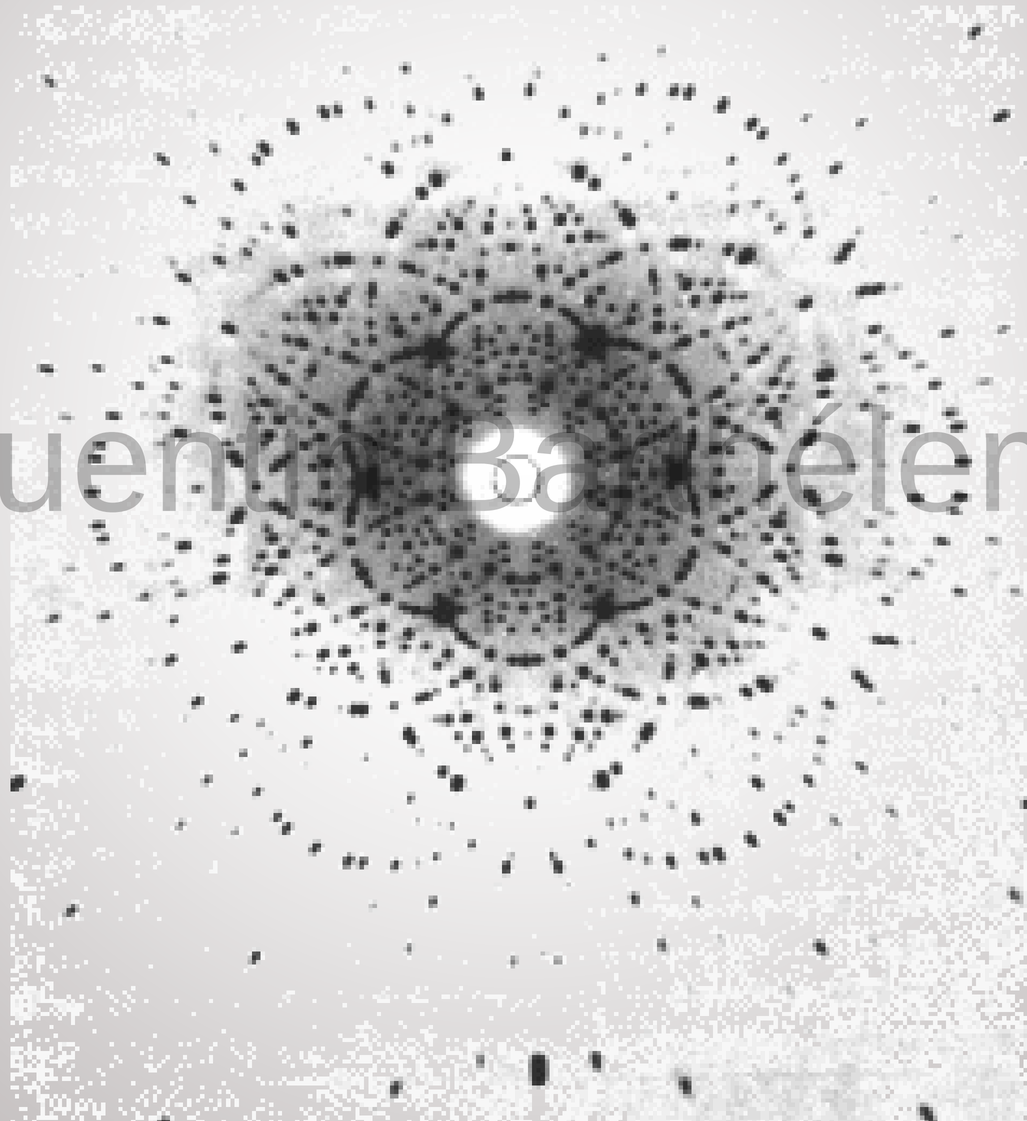
Page personnelle : https://escobart.github.io/

Motivation

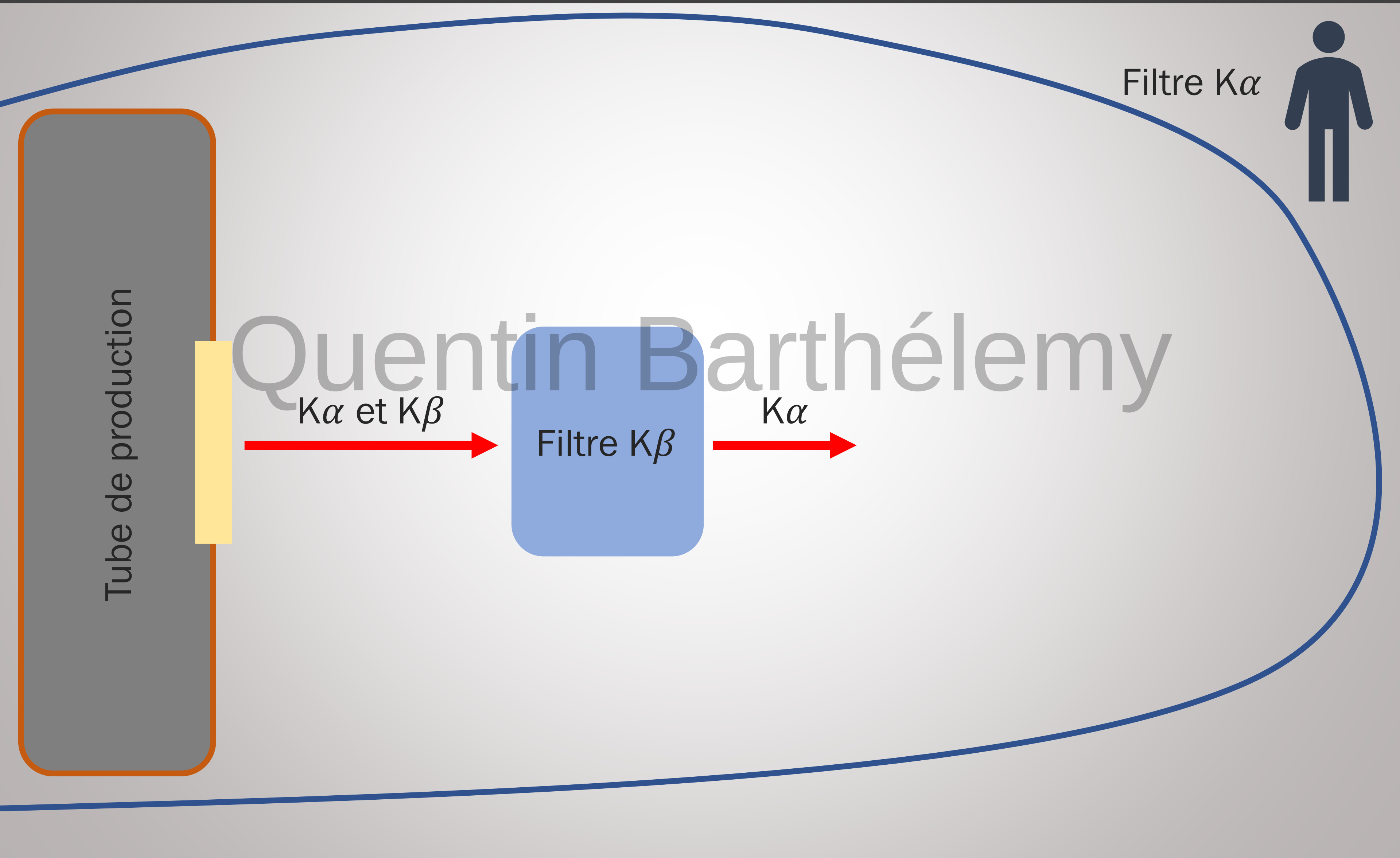


X-ray
tube
10,000-
40,000 volts
Lead
screen
Crystalline solid
Spot from incident beam
Spots from diffracted X-rays
Photographic plate

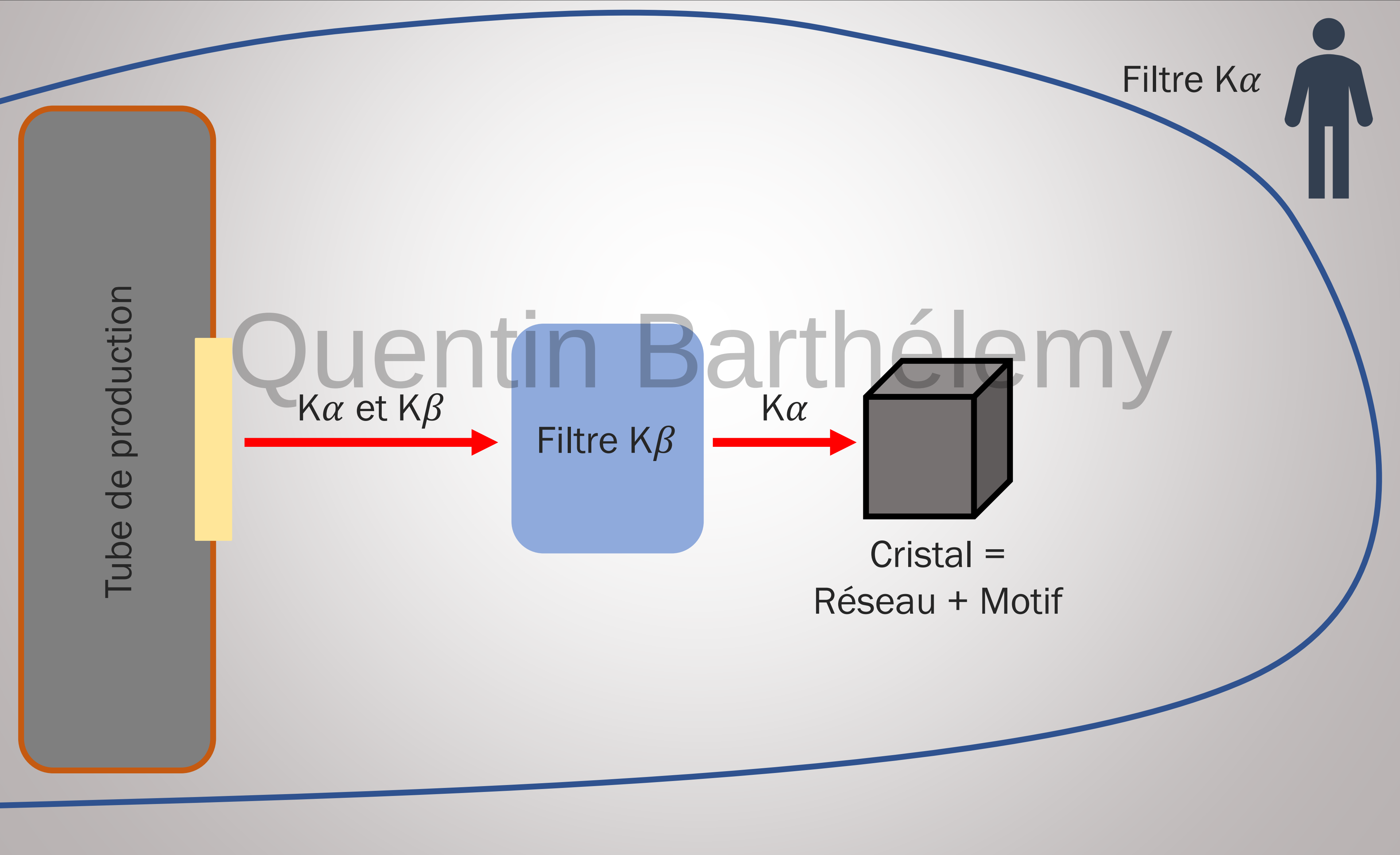
Un cliché de diffraction



TPs 1 & 2

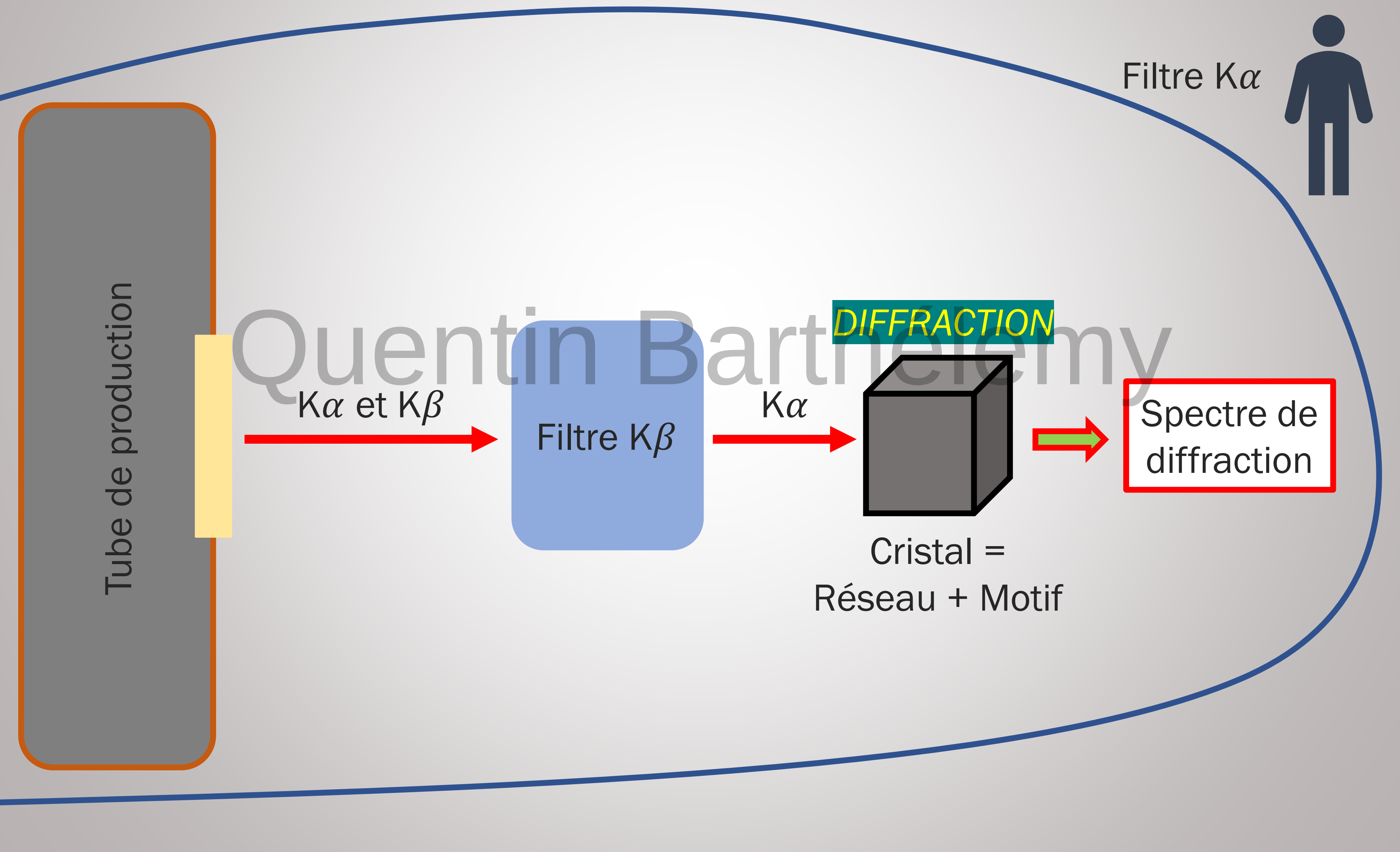

Filtre $K\alpha$
Tube de production
$K\alpha$ et $K\beta$
Filtre $K\beta$
$K\alpha$

TPs 3 & 4



Filtre Kα
Tube de production
Kα et Kβ
Filtre Kβ
Kα
Cristal =
Réseau + Motif

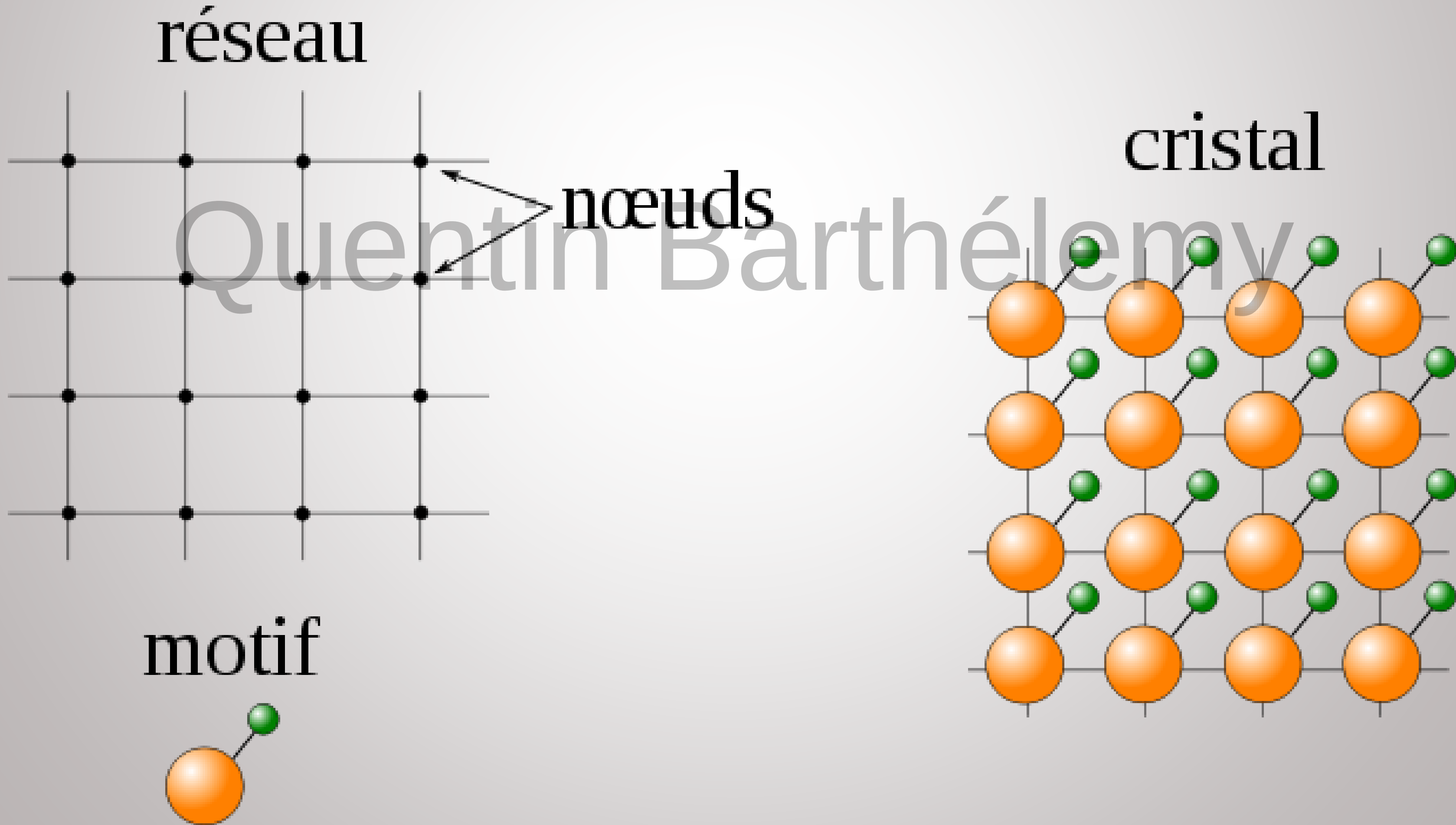
TPs 3 & 4



Filtre Kα
Tube de production
Kα et Kβ
Filtre Kβ
Kα
DIFFRACTION
Spectre de diffraction
Cristal =
Réseau + Motif

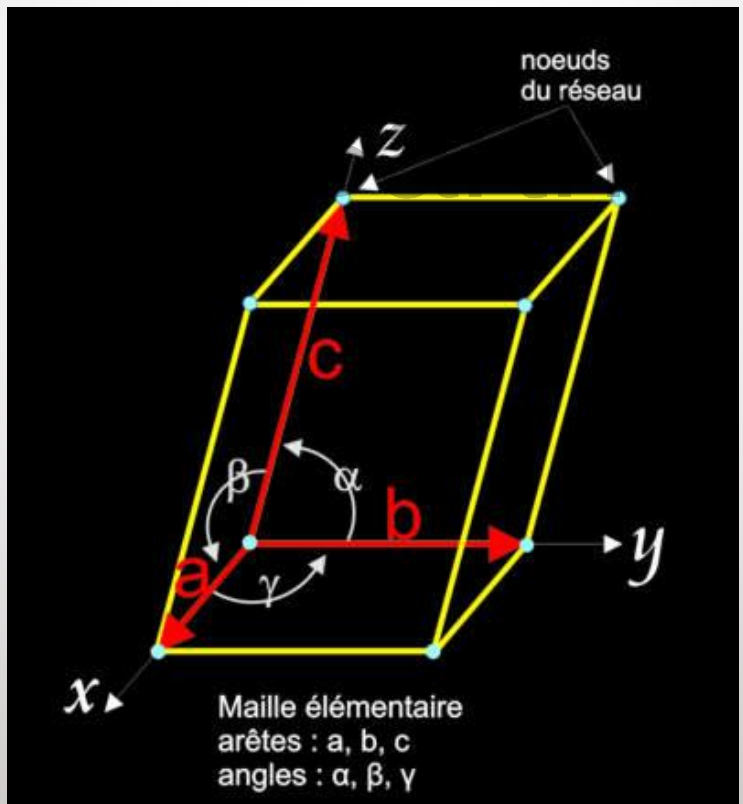
Structure cristalline

Un cristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Cet arrangement est décrit par la combinaison d'un réseau (ensemble de noeuds) et d'un motif élémentaire.



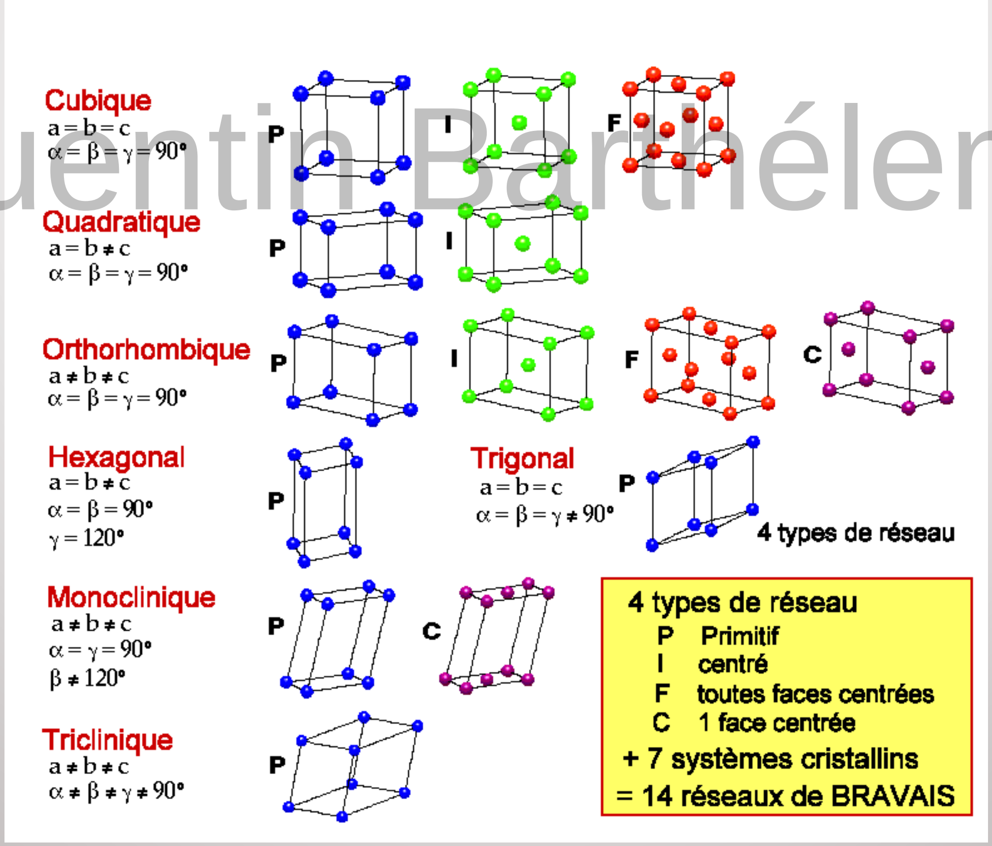
Maille élémentaire

La <u>maille élémentaire</u> est le parallélépipède défini par les trois vecteurs primitifs $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, et $\mathbf{c}$. La position d'un noeud quelconque du réseau est donnée par le vecteur $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ avec $(u, v, w) \in \mathbb{Z}^3$, qui représente une translation du réseau. Certaines <u>opérations de symétrie</u> laissent la structure invariante (en plus des <u>translations</u> : <u>rotations</u> et <u>transformations ponctuelles</u>).

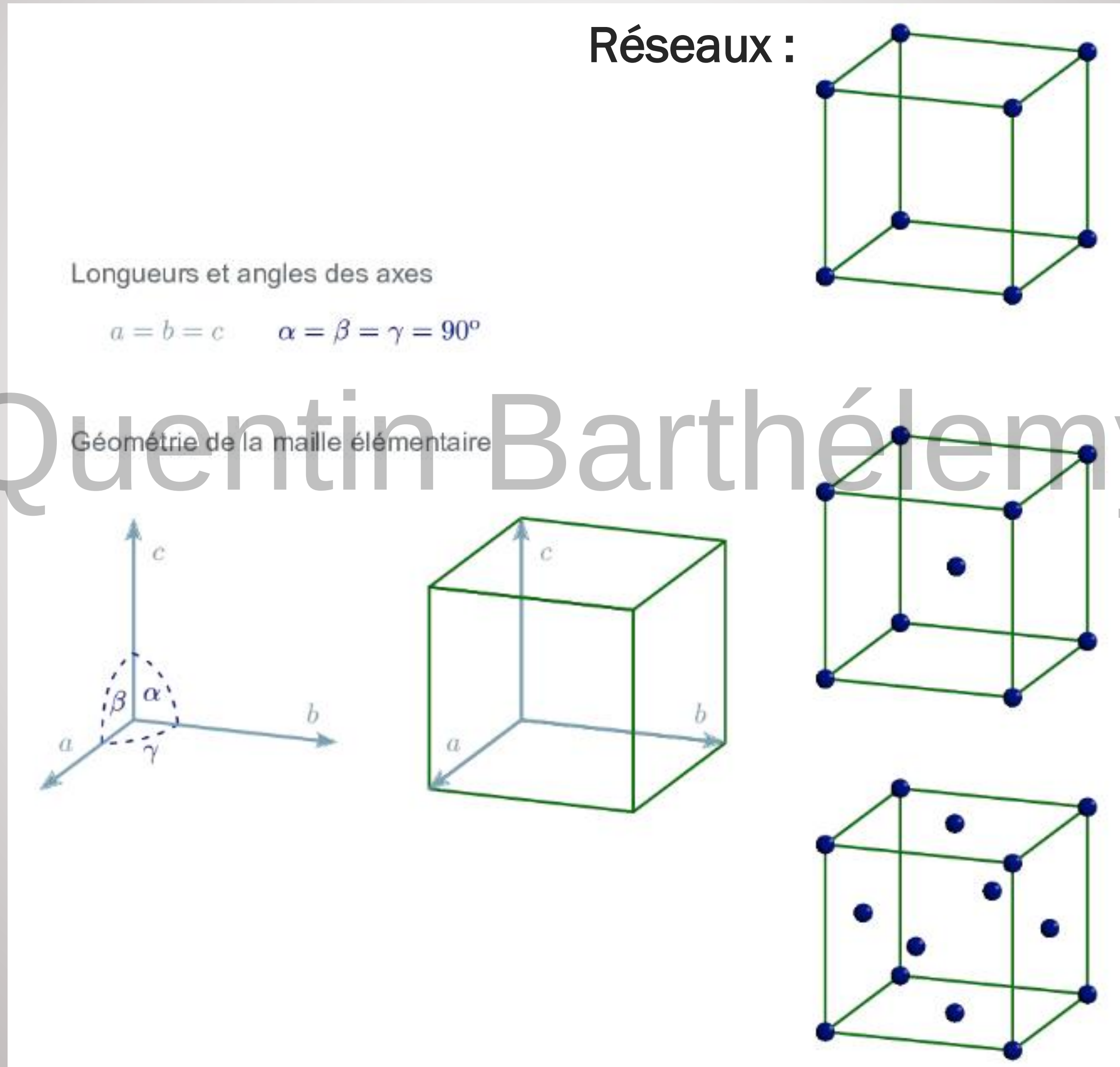


Réseaux de Bravais

Selon les relations qui s'établissent entre $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ et les angles α, β et γ, tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins. Selon que la maille élémentaire est simple ou multiple, et à partir de ces 7 systèmes cristallins, on définit les 14 réseaux de Bravais.



Exemple : le système cubique



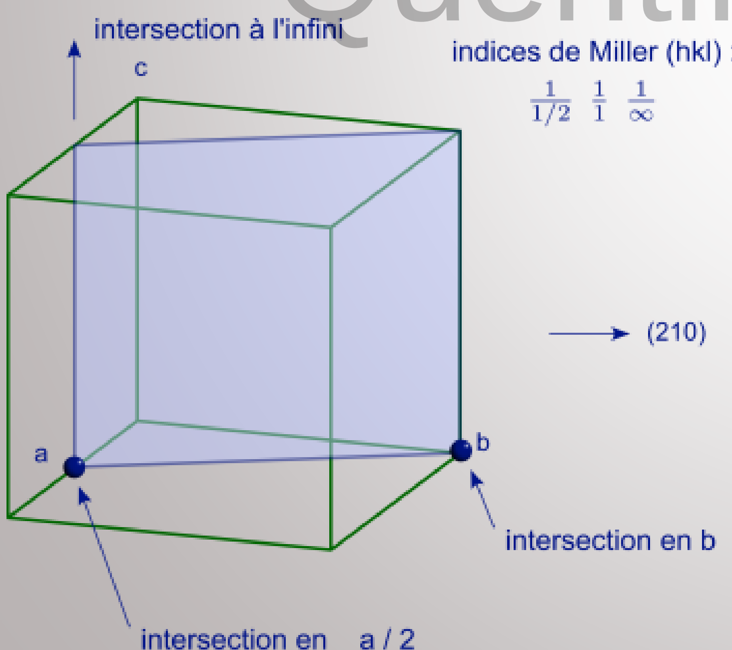
Primitif

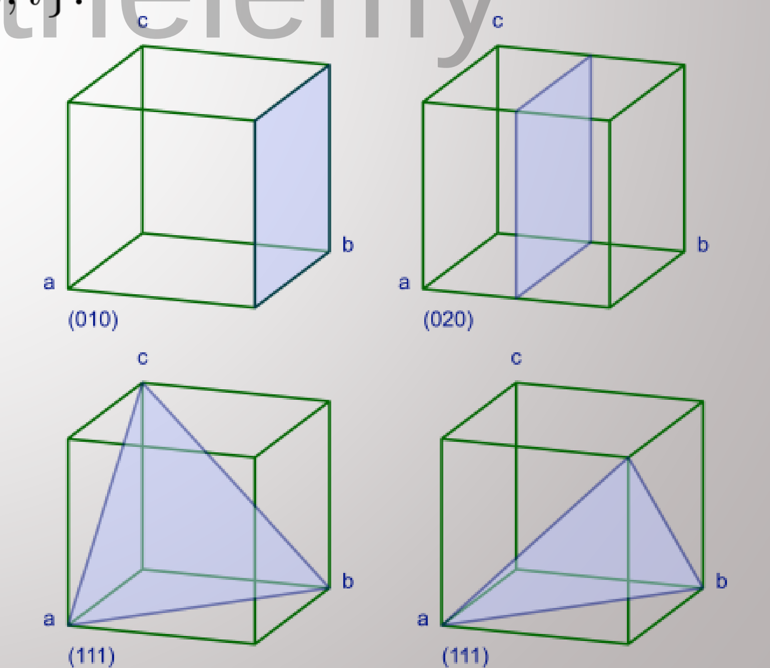
Centré

Faces centrées

Plans réticulaires

Les noeuds du réseau peuvent être regroupés en plans parallèles et équidistants : on obtient ainsi une famille de plans réticulaires. Considérons deux plans voisins dont un passe par l'origine du réseau ; le deuxième plan coupe les axes **a**, **b** et **c** définissant la maille cristalline en a/h, b/k et c/l. Les nombres entiers h, k et l premiers entre eux, positifs ou négatifs, représentent les indices de Miller de la famille de plans réticulaires considérée. On la note (h, k, l) et l'ensemble des familles de plans se déduisant les unes des autres par des opérations de symétrie constitue une forme de plan et est notée $\{h, k, l\}$.

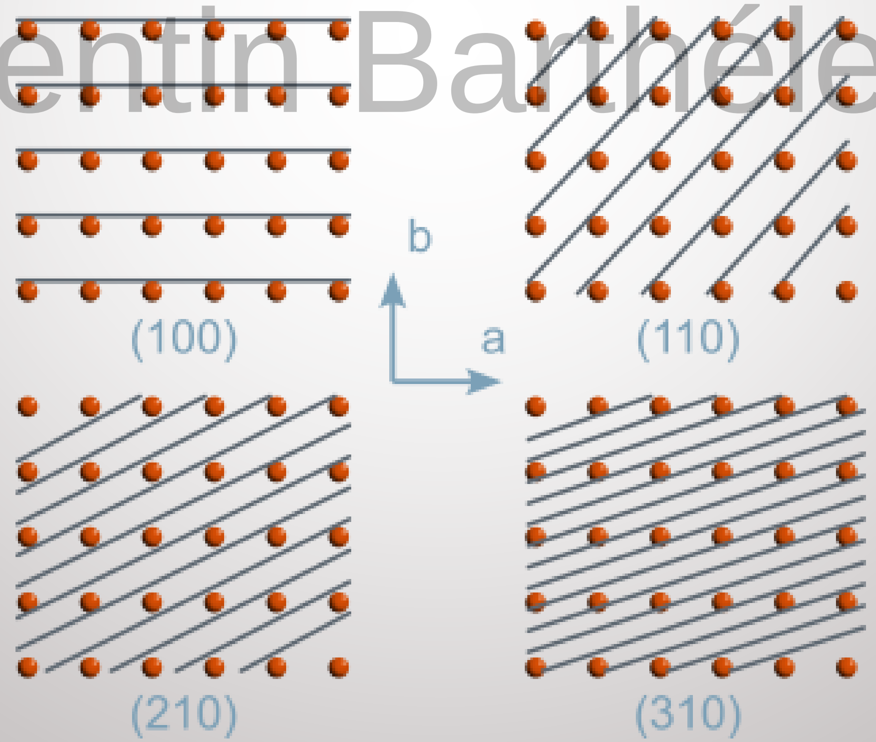




Plans réticulaires

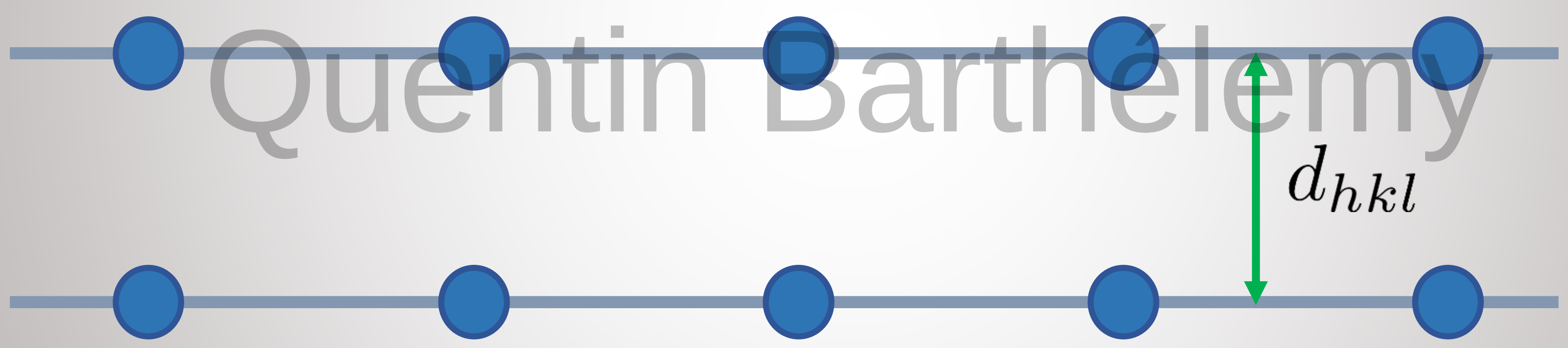
Les plans d'une famille sont équidistants. Cette équidistance ou distance inter-réticulaire notée d_{hkl} diminue lorsque les indices de Miller augmentent. Simultanément la densité des noeuds dans ces plans diminue. Dans le cas du système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$



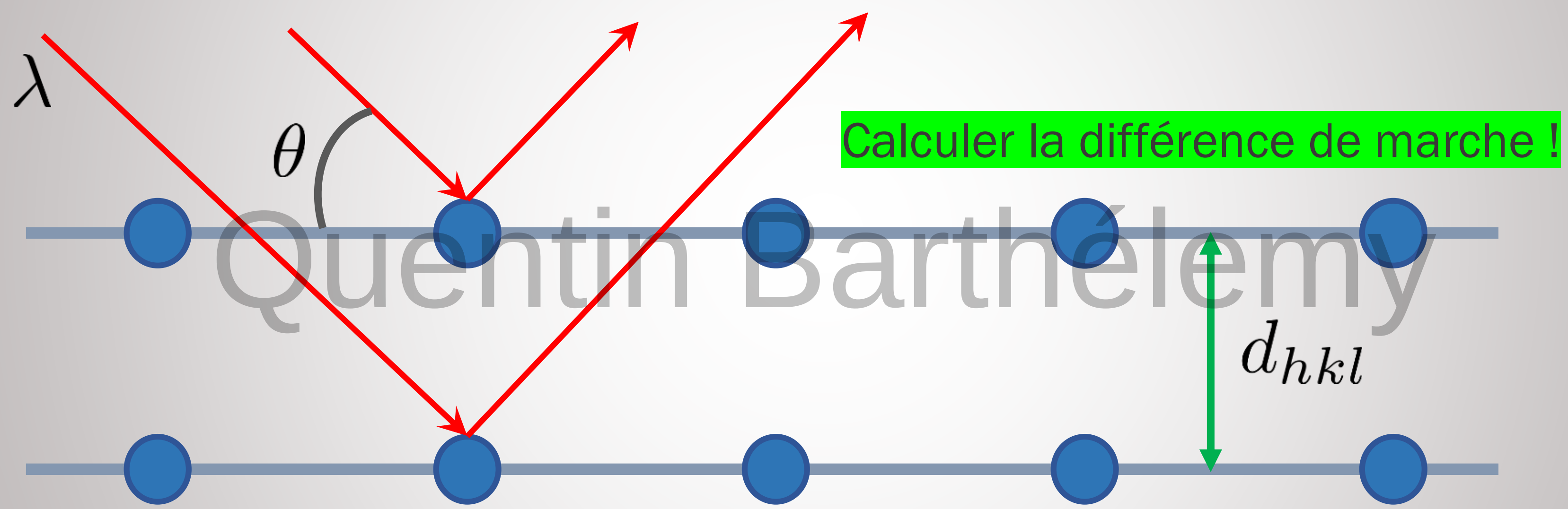
Loi de Brägg

On considère un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ arrivant avec un angle d'incidence θ sur une famille de plans réticulaires distants de d_{hkl}.



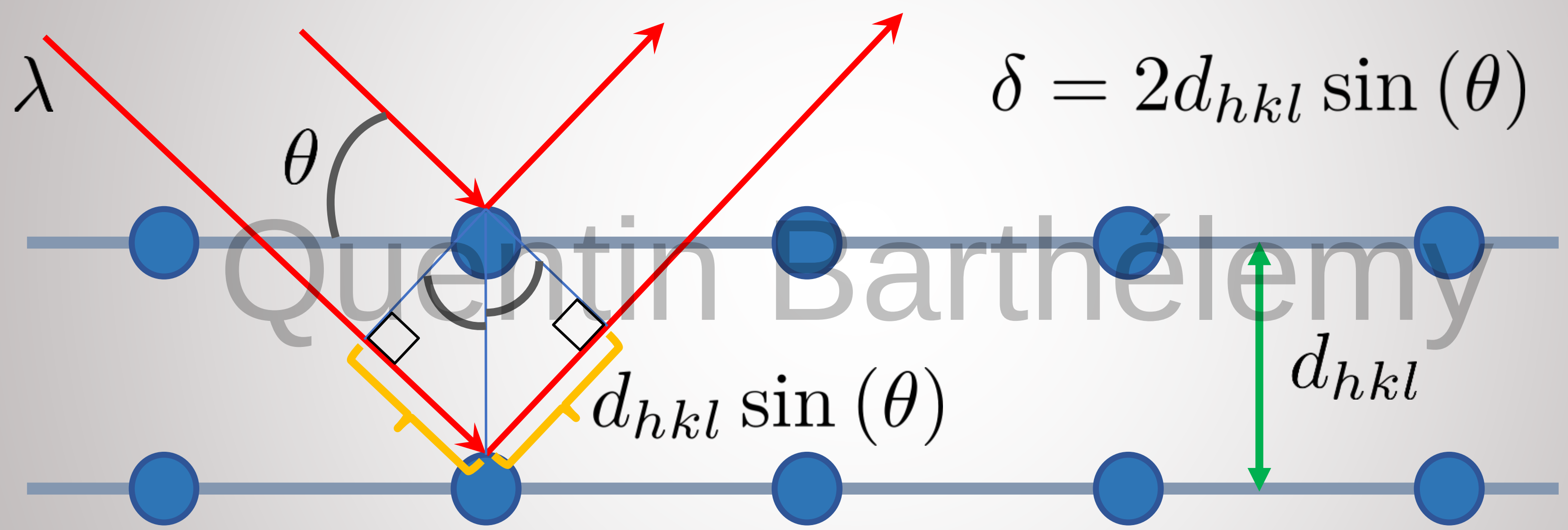
Loi de Brägg

On considère un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ arrivant avec un angle d'incidence θ sur une famille de plans réticulaires distants de d_{hkl}.



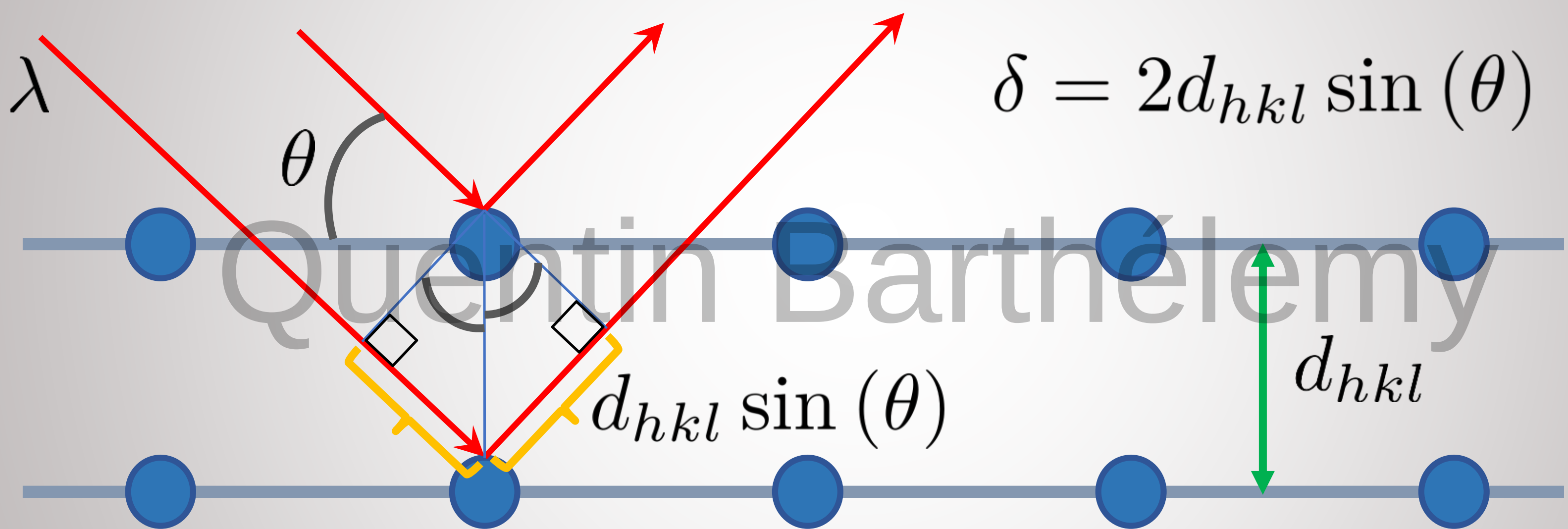
Loi de Brägg

On considère un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ arrivant avec un angle d'incidence θ sur une famille de plans réticulaires distants de d_{hkl}.



Loi de Brägg

On considère un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ arrivant avec un angle d'incidence θ sur une famille de plans réticulaires distants de d_{hkl}.



Condition nécessaire pour des interférences constructives (IC) :

$$\exists n \in \mathbb{N}^* \text{ tq. } \delta = n\lambda \implies \text{IC.}$$

Loi de Brägg et facteur de structure

On en déduit loi de Brägg, qui est donc une condition nécessaire pour que la diffraction se produise :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda.$$

Mais, attention, ce n'est pas une condition suffisante pour que l'intensité diffractée soit non nulle : selon le mode de réseau, des règles d'extinction vont apparaître.
L'intensité diffractée par la famille de plans (h, k, l) s'exprime en fonction des entiers $h' = nh, k' = nk$ et $l' = nl$. On l'écrit : $I_{h'k'l'} \propto |S_{h'k'l'}|^2$.
C'est donc quand le facteur de structure est non nul qu'il y a une intensité : un pic dans le spectre de diffraction (pic de Brägg) correspond à un triplet (hkl) qui vérifie les bonnes conditions. Le facteur de structure s'écrit :

$$S_{hkl} = \sum_{j\in\text{motif}} f_j \exp\left[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right].$$

Les coefficients f_j sont des facteurs de diffusion, proportionnels aux numéros atomiques Z_j des atomes considérés.

Application à quelques réseaux

Réécriture de la loi de Brägg dans les réseaux cubiques

Comme $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ dans les réseaux cubiques, alors la loi de Brägg se réécrit :

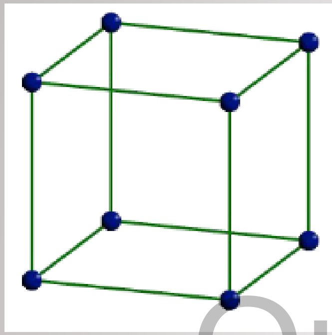
$$\lambda = \frac{2a\sin(\theta)}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}.$$

Ou encore :

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin(\theta)}.$$

Application à quelques réseaux

Réseau cubique primitif : règles d’extinction

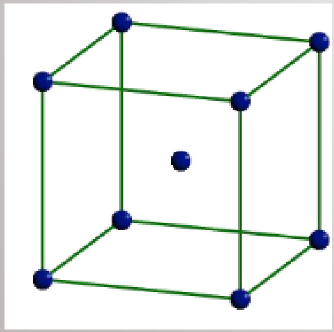


Motif : 1 atome en $(0,0,0)$.

$S_{hkl} = f \exp\left[2i\pi(0h+0k+0l)\right] = f.$

$\Longrightarrow$ Jamais d’extinction !

Réseau cubique centré : règles d’extinction



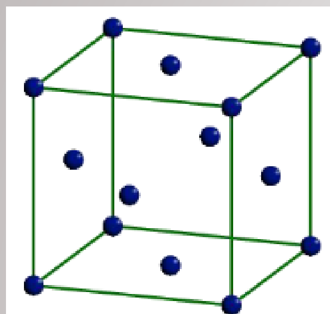
Motif : 1 atome en $(0,0,0)$ et 1 atome en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$.

$S_{hkl} = f\left(1+\exp\left[i\pi(h+k+l)\right]\right) = f\left(1+(-1)^{(h+k+l)}\right).$

$\Longrightarrow$ Extinction si $h+k+l$ est impair.

Application à quelques réseaux

Réseau cubique faces centrées : règles d'extinction

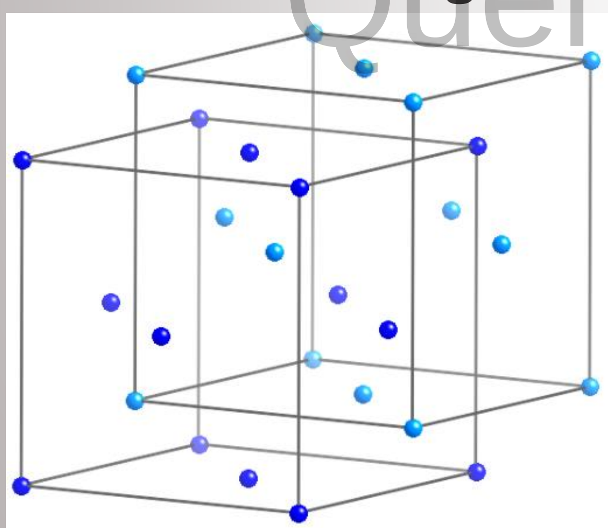


Motif : 1 atome en $(0,0,0)$, 1 atome en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, 1 atome en $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et 1 atome en $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$.

$$S_{hkl} = f\left(1 + (-1)^{(h+k)} + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)}\right).$$

$\Longrightarrow$ Extinction si h, k et l sont de parité différente.

Réseau diamant : règles d'extinction



2 CFC décalés de $\frac{1}{4}(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$.

Motif équivalent : 1 atome en $(0,0,0)$ et 1 atome en $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$.

$$S_{hkl} = \text{Motif équivalent} \otimes \text{Réseau CFC}$$

$$= f\left(1 + \exp\left[\frac{i\pi}{2}(h+k+l)\right]\right)(1+\dots)$$

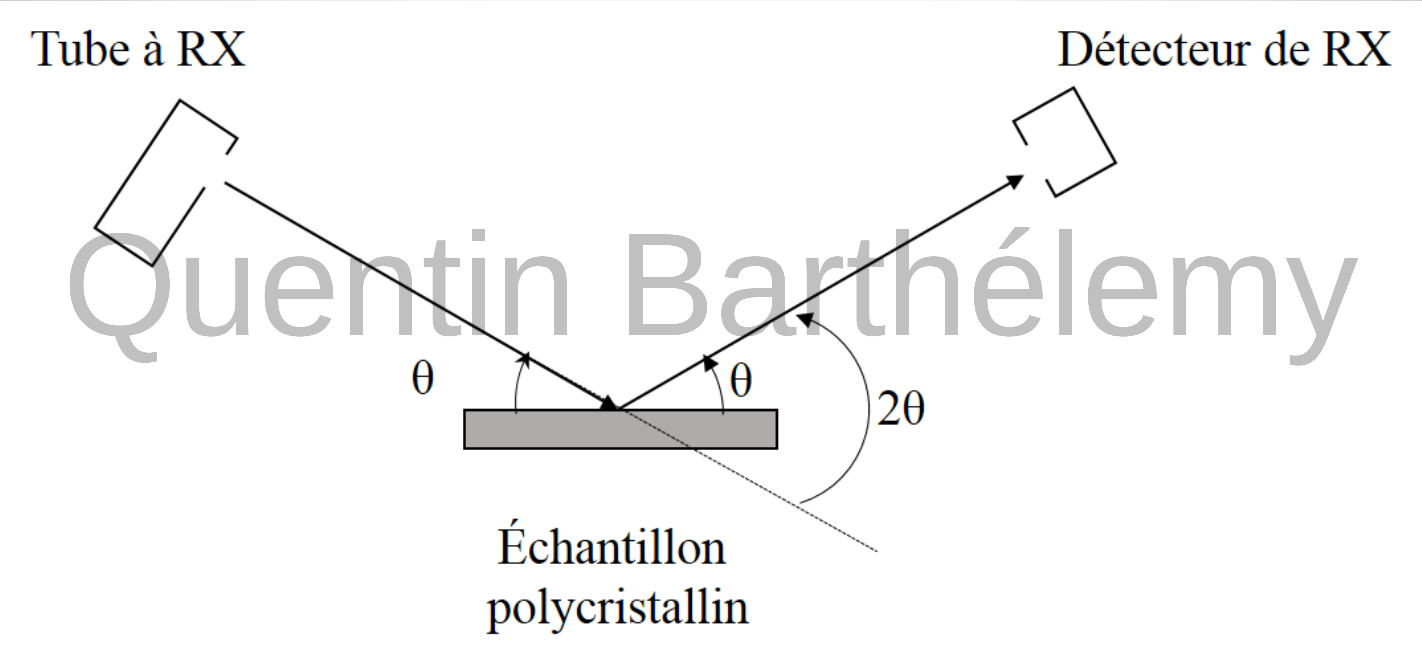
$\Longrightarrow$ Extinction si h, k et l sont de parité différente et si $h+k+l \equiv 2[4]$.

Application à quelques réseaux : résumé

hkl	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	P	I	F	Diamant
100	1	√			
110	2	√	√		
111	3	√		√	√
200	4	√	√	√	
210	5	√			
211	6	√	√		
220	8	√	√	√	√
221 300	9	√			
310	10	√	√		
311	11	√		√	√
222	12	√	√	√	
320	13	√			
321	14	√	√		
400	16	√	√	√	√
410 322	17	√			

Dispositif expérimental

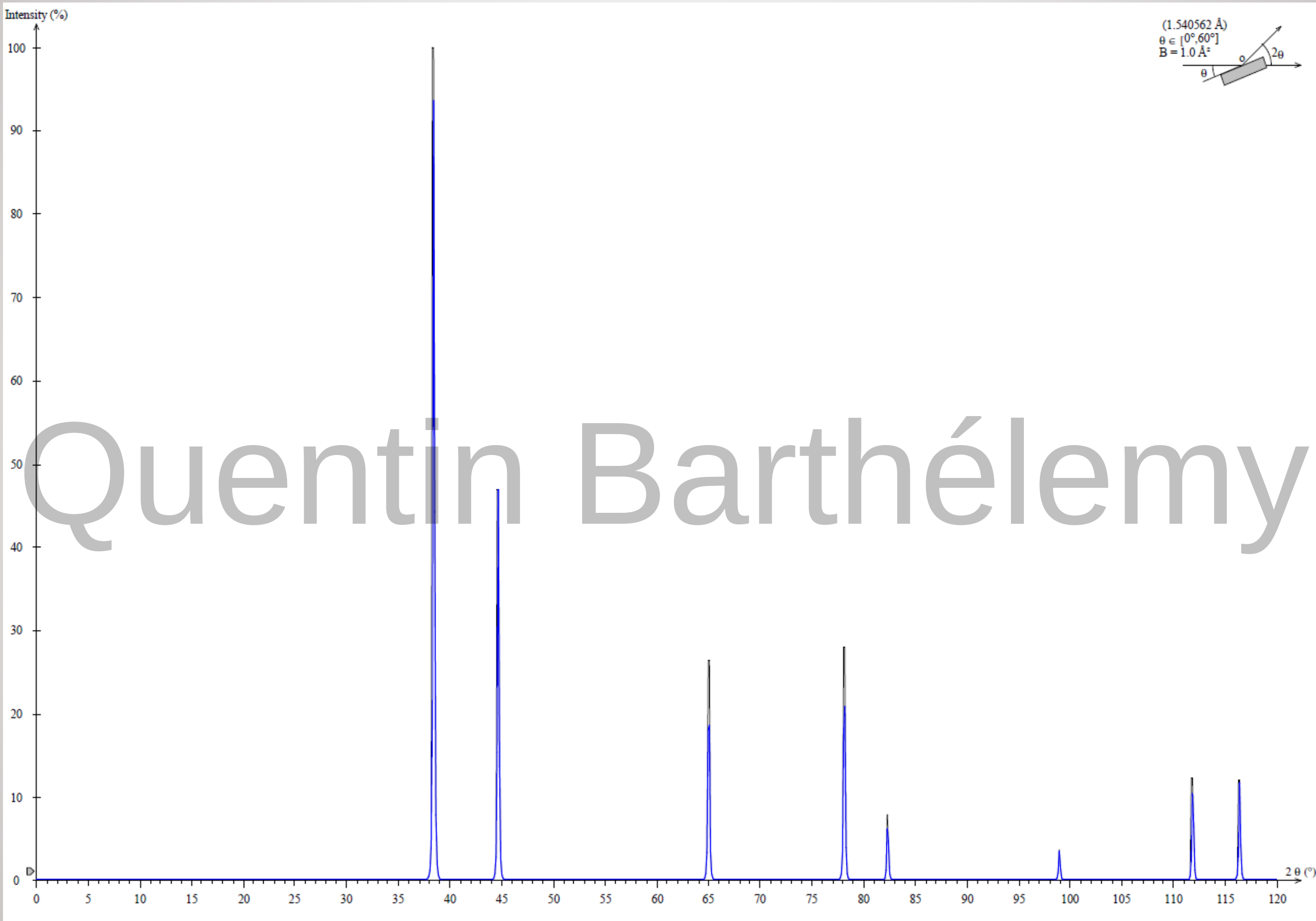
Plutôt que de déplacer le tube de production (lourd et fragile),
on déplace l'échantillon (on fait varier l'angle θ) et le détecteur (placé à 2θ).



Montage $\theta/2\theta$

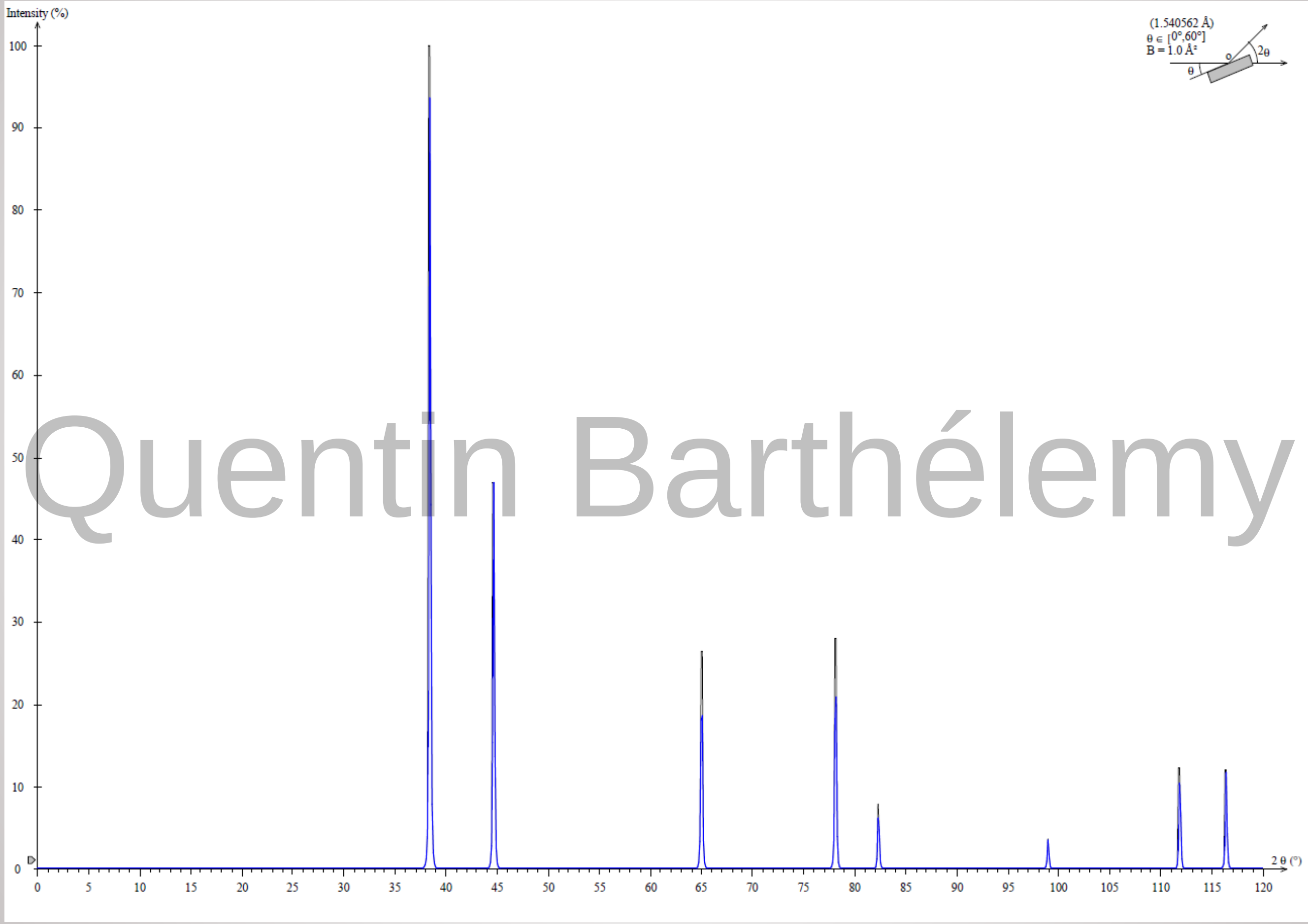
Spectre de DRX

Intensité normalisée



! Angle 2θ !

Spectre de DRX



Si l’échantillon est composé d’un seul matériau et d’une seule phase, toutes les raies d’un même spectre doivent permettre de calculer un paramètre de maille a constant.

Méthode d'analyse d'un spectre de DRX

- Relever les différents angles 2θ associés aux pics de Brägg.
- Calculer le paramètre de maille a pour les 4 premiers pics de Brägg pour tous les cas de réseaux cubiques dont nous avons parlé (P, I, F et Diamant). La structure cristalline de l'élément étudié est celle qui permet d'avoir un résultat constant. Si une incertitude persiste, utiliser les raies suivantes.
- Une fois la structure cristalline déterminée, on fait la même analyse pour toutes les raies pour confirmer le résultat. On a alors déterminé le paramètre de maille.
- Connaissant la structure cristalline et le paramètre de maille, on peut déterminer la nature chimique de l'échantillon.