

## – Chapitre V –

# Interaction rayons X / Matière - Diffraction des rayons X

Les rayons X correspondent à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 0.1 et 100 Å. L'énergie  $E$  des photons associés à ce rayonnement, donnée par l'expression  $E = hc/\lambda$ , est comprise entre 0.1 et 100 keV. Le rayonnement X est particulièrement adapté à l'étude de la matière condensée (phases liquides et solides), d'une part parce que la longueur d'onde du rayonnement correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques, et d'autre part car l'énergie des photons correspond à l'énergie de liaison des électrons de cœur au sein des atomes. Ainsi, l'interaction des rayons X avec la matière se décline dans une grande variété de processus permettant de déterminer la composition chimique, les états électroniques et la structure atomique de l'échantillon.

Les photons peuvent être **absorbés** par les atomes (effet photoélectrique). Cet effet donne lieu à la fluorescence et à l'effet Auger (Figure 1), dont l'analyse en énergie permet d'identifier les éléments chimiques constituant le matériau<sup>1</sup>.

Les photons peuvent subir une **diffusion inélastique**. Il existe deux types de diffusion inélastique :

- Diffusion inélastique avec création/annihilation de phonons : dans ce cas, le transfert d'énergie  $\Delta E$  permet de modifier l'état vibratoire de la matière. L'énergie des modes propres de vibration étant de quelques meV, celle des photons X étant de quelques keV, on constate que le changement relatif en énergie  $\Delta E/E$  est très petit, de l'ordre de  $10^{-6}$ . Seules deux expériences dans le monde permettent d'étudier ce phénomène<sup>2</sup>.
- Diffusion Compton : dans ce cas, il y a un transfert d'énergie depuis le photon X vers un électron libre ou faiblement lié (Figure 2). L'étude de la diffusion Compton permet de caractériser les fonctions d'ondes électroniques.

Enfin, les photons peuvent être **diffusés élastiquement**, c'est-à-dire déviés de leur trajectoire initiale sans perte d'énergie (Figure 3a). Les ondes diffusées élastiquement ont toutes la même longueur d'onde, et peuvent donc **interférer** entre elles. La figure d'interférences dépend directement de la distribution des électrons dans l'échantillon, et donc de la structure atomique. **Nous introduirons dans ce chapitre le phénomène de diffraction, qui n'est autre que la manifestation des interférences à grande distance de l'échantillon, puis nous verrons comment l'étude de la diffraction des rayons X permet de remonter à la structure atomique de l'échantillon.**

---

<sup>1</sup> Ce point fait l'objet du TP « Interaction rayons X – matière, spectres de fluorescence » [UE « Ondes, Matière et Rayonnement »].

<sup>2</sup> Dans le cadre de ces expériences, l'analyse en énergie du rayonnement diffusé par l'échantillon se fait à l'aide d'un cristal analyseur, sur le même principe qu'exposé lors de votre TP « Spectre d'émission d'un tube à rayons X » [UE « Ondes, Matière et Rayonnement »]. La très haute résolution est obtenue en utilisant de très grands angles d'incidence sur le cristal analyseur ( $\sim 90^\circ$ ), ainsi qu'en régulant sa température à quelques millikelvins près de sorte que la valeur du paramètre de maille puisse être contrôlée à  $10^{-6}$  Å près.

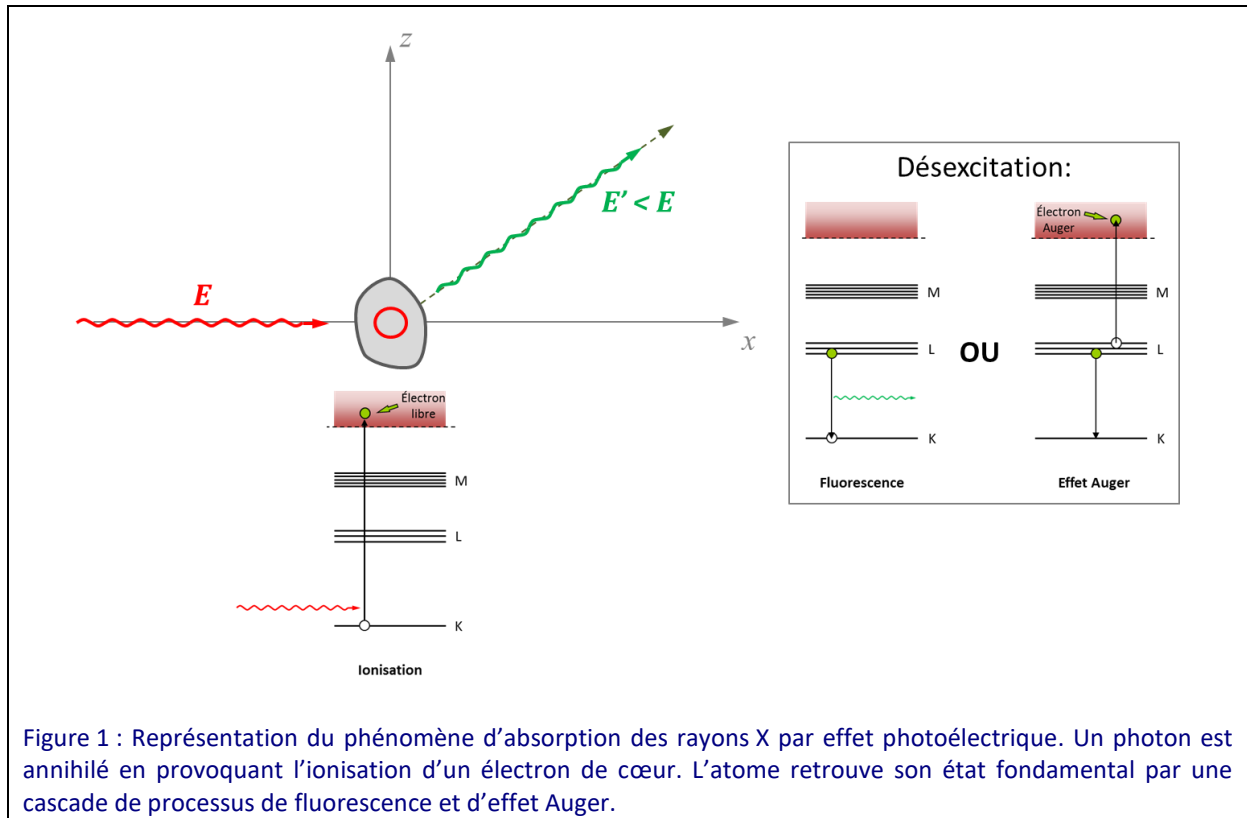


Figure 1 : Représentation du phénomène d'absorption des rayons X par effet photoélectrique. Un photon est annihilé en provoquant l'ionisation d'un électron de cœur. L'atome retrouve son état fondamental par une cascade de processus de fluorescence et d'effet Auger.

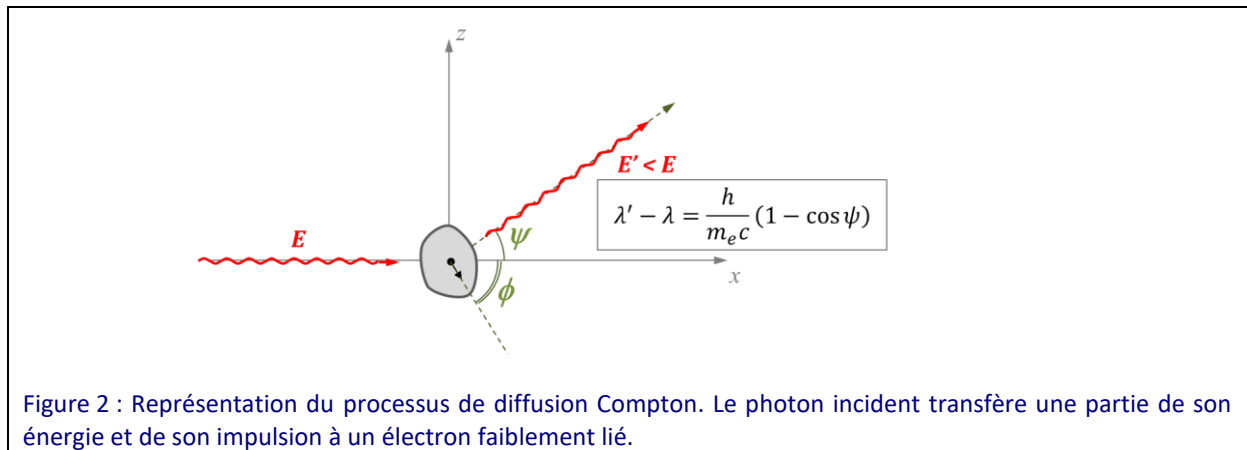


Figure 2 : Représentation du processus de diffusion Compton. Le photon incident transfère une partie de son énergie et de son impulsion à un électron faiblement lié.

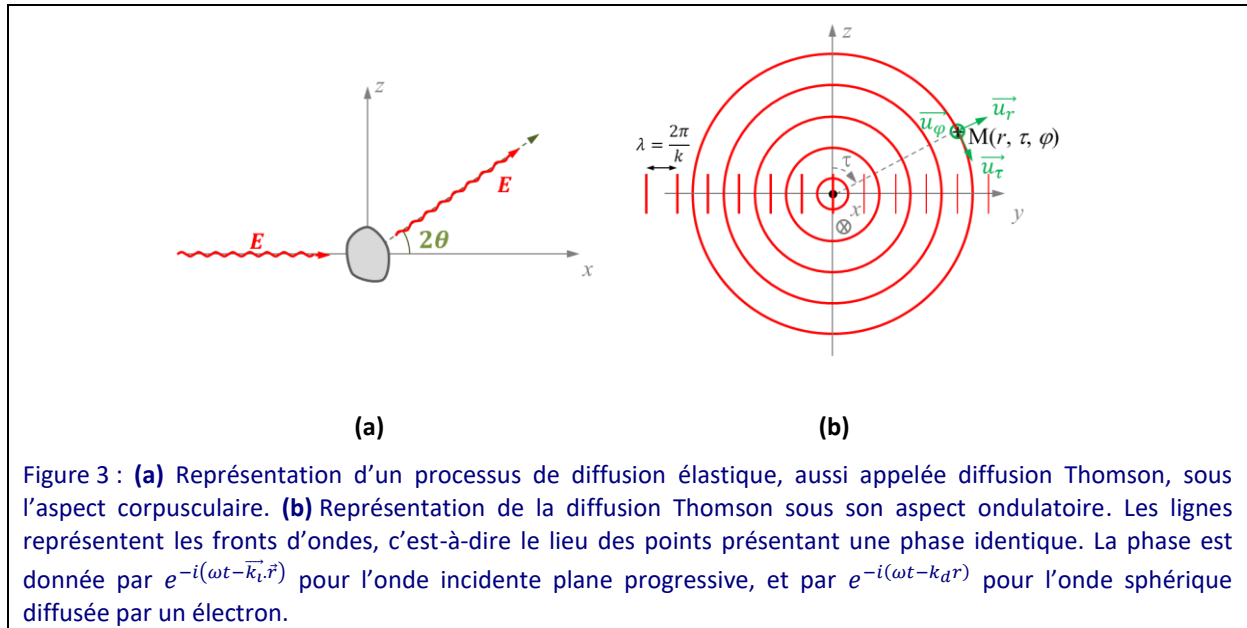


Figure 3 : **(a)** Représentation d'un processus de diffusion élastique, aussi appelée diffusion Thomson, sous l'aspect corpusculaire. **(b)** Représentation de la diffusion Thomson sous son aspect ondulatoire. Les lignes représentent les fronts d'ondes, c'est-à-dire le lieu des points présentant une phase identique. La phase est donnée par  $e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})}$  pour l'onde incidente plane progressive, et par  $e^{-i(\omega t - k_d r)}$  pour l'onde sphérique diffusée par un électron.

## I. Mécanisme de la diffusion élastique : cas d'un électron isolé

Le processus de diffusion élastique peut se comprendre dans le cadre de la théorie classique de l'électromagnétisme. Le faisceau incident est assimilé à une onde électromagnétique plane progressive. Sous l'influence du champ électrique de l'onde, les électrons s'animent d'un mouvement oscillatoire de fréquence  $\nu = E/h$  où  $E$  est l'énergie des photons incidents. Ceux-ci peuvent alors être assimilés à des dipôles oscillants, qui génèrent à leur tour un rayonnement sous la forme d'une onde sphérique de fréquence  $\nu$  : les photons diffusés ont alors la même énergie  $E = h\nu$  que les photons incidents. Nous donnons dans la suite de ce paragraphe les étapes du raisonnement permettant d'aboutir à cette description de la diffusion Thomson.

On suppose que l'onde incidente se propage suivant  $y$ , les champs électrique et magnétique étant dirigés suivant  $z$  et  $x$ , respectivement (Figure 3b) :

$$\begin{cases} \vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_i^0 \vec{u}_z e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \\ \vec{B}_i(\vec{r}, t) = B_i^0 \vec{u}_x e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \end{cases} \quad \vec{k}_i \parallel \vec{u}_y$$

Les champs  $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}_i(\vec{r}, t)$  exercent une action mécanique sur les électrons présents dans le milieu<sup>3</sup>, via la force de Lorentz. L'accélération subie par un électron s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{a}_e &= \frac{-e}{m_e} \left( \vec{E}_i(\vec{r}, t) + \vec{v}_e \wedge \vec{B}_i(\vec{r}, t) \right) \\ \vec{a}_e &= \frac{-e}{m_e} e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \left( E_i^0 \vec{u}_z + B_i^0 \vec{v}_e \wedge \vec{u}_x \right) \end{aligned}$$

<sup>3</sup> On suppose ici que les équations des champs  $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}_i(\vec{r}, t)$ , valables dans le vide, le sont aussi à l'intérieur de l'échantillon. Cette approximation est raisonnable dans la mesure où l'on peut démontrer que les indices optiques des rayons X dans la matière sont toujours très proches de 1.

A ce stade, il est intéressant de comparer les ordres de grandeur des termes  $E_i^0 \vec{u}_z$  et  $B_i^0 \vec{v}_e \wedge \vec{u}_x$ . La résolution des équations de Maxwell dans le vide<sup>3</sup> nous donne tout d'abord la relation  $B_i^0 = E_i^0/c$ . Reste à estimer la vitesse des électrons au sein des cortèges électroniques des atomes. Ceux-ci sont soumis aux forces électrostatiques exercées par les protons du noyau, qui sont des forces conservatives. Le théorème du Viriel peut donc s'appliquer : l'énergie cinétique moyenne de l'électron égale l'opposé de la moitié de son énergie de liaison  $e_l$ . En prenant une énergie de liaison typique de -1 keV, on obtient  $v_e = \sqrt{-e_l/m_e} = 1.3 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . On obtient finalement :

$$B_i^0 v_e = \frac{E_i^0 v_e}{c} \sim E_i^0 \frac{1.3 \cdot 10^7}{3 \cdot 10^8} = 4 \cdot 10^{-2} E_i^0$$

On en conclut que  $B_i^0 v_e$  est petit devant  $E_i^0$ , et que l'on peut réduire le problème à l'interaction de l'électron avec le champ électrique de l'onde incidente.

Le principe fondamental de la dynamique laisse alors apparaître très facilement l'équation du mouvement de l'électron suivant  $z$  :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{eE_i^0}{m_e} e^{-i\omega t} = 0$$

On cherche les solutions  $z(t)$  correspondant au régime des oscillations forcées. On pose donc  $z(t) = z_0 e^{-i\omega t}$ , et l'équation du mouvement devient :

$$-\omega^2 z_0 e^{-i\omega t} + \frac{eE_i^0}{m_e} e^{-i\omega t} = 0, \quad \text{d'où} \quad z_0 = \frac{eE_i^0}{m_e \omega^2}$$

Le moment dipolaire  $\vec{p}$  associé à l'électron se calcule comme le produit de sa charge par le vecteur le liant à l'origine :

$$\vec{p}(t) = -e z(t) \vec{u}_z = \frac{-e^2 E_i^0}{m_e \omega^2} e^{-i\omega t} \vec{u}_z$$

**L'onde diffusée élastiquement par un électron correspond au champ rayonné par le dipôle  $\vec{p}$ .** On peut montrer qu'à une distance suffisamment grande de l'échantillon ( $r \gg 2z_0$ ) l'onde diffusée peut être considérée comme sphérique. L'expression du champ électrique dans le repère de coordonnées sphériques  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\tau, \vec{u}_\varphi)$  [Figure 3] est alors :

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} p k_d^2 \frac{e^{ik_d r}}{r} \sin \tau \vec{u}_\tau = \frac{e^2 E_i^0}{4\pi\epsilon_0 m_e} \frac{k_d^2}{\omega^2} \frac{e^{-i(\omega t - k_d r)}}{r} \sin \tau \vec{u}_\tau$$

En remarquant que  $k_d/\omega = 1/c$ , on obtient l'expression finale de l'onde diffusée par un électron de la matière :

$$\vec{E}_d(r, \tau, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} E_i^0 \frac{e^{-i(\omega t - k_d r)}}{r} \sin \tau \vec{u}_\tau$$

L'amplitude de l'onde diffusée élastiquement est directement proportionnelle à l'amplitude de l'onde incidente. Le terme  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ , homogène à une longueur, est appelé « **rayon classique de l'électron** » et indique la probabilité de diffusion élastique d'un photon par l'électron.

L'amplitude de diffusion dépend fortement de l'angle d'émission. En effet, le vecteur amplitude du champ électrique incident  $E_i^0 \vec{u}_z$  se projette dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, réduisant l'amplitude de l'onde diffusée d'un facteur  $\sin \tau$ , où  $\tau$  est l'angle entre le champ électrique incident et la direction de propagation de l'onde diffusée.  $\sin \tau$  est appelé **facteur de polarisation** de l'onde diffusée.

Il est à noter que les protons, autres particules chargées de la matière, sont également à l'origine d'une onde diffusée élastiquement. Le développement calculatoire est exactement le même que pour les électrons, pour peu que l'on remplace la charge  $-e$  par une charge  $e$  et la masse  $m_e$  par la masse  $m_p$ . En remarquant que la masse du proton ( $1.6 \cdot 10^{-27}$  kg) est environ 1000 fois supérieure à la masse de l'électron ( $9.1 \cdot 10^{-31}$  kg), on peut cependant se convaincre que la contribution des protons à l'onde diffusée élastiquement est négligeable devant celle des électrons.

Dans la suite, nous nous intéresserons à la manière dont les ondes diffusées élastiquement par les électrons interfèrent pour former la figure de diffraction d'un échantillon.

## II. Diffraction par une assemblée quelconque d'atomes

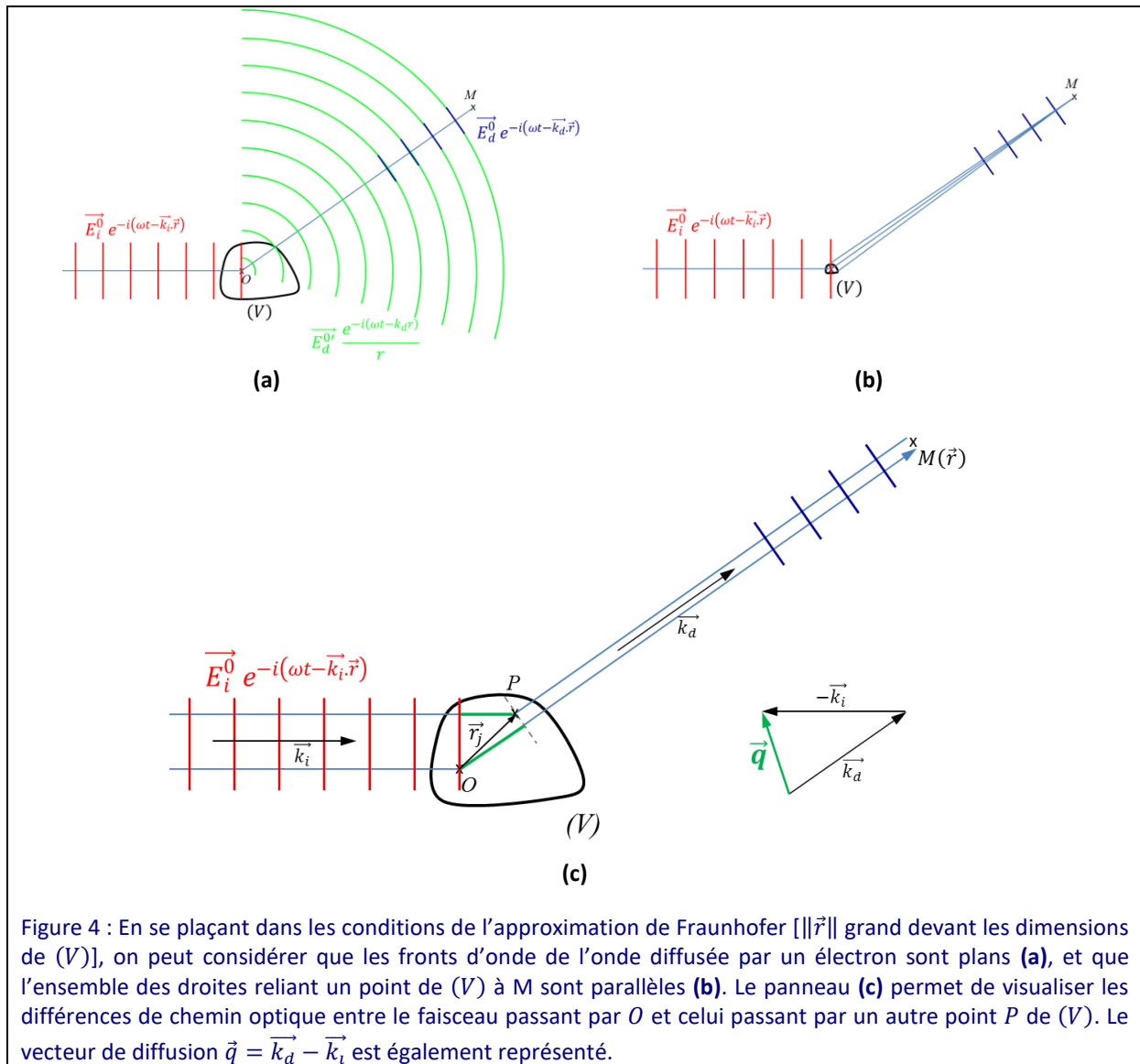
### II-1. Diffusion Thomson : une TF de la densité électronique

Soit ( $V$ ) un volume quelconque contenant  $N$  atomes et leurs  $NZ$  électrons, chaque électron étant repéré par un vecteur  $\vec{r}_j$ . Ce volume est soumis à un faisceau de rayons X incident de vecteur d'onde associé  $\vec{k}_i$ , modélisé par l'onde plane  $\vec{E}_i^0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})}$ . Dans ce paragraphe, nous cherchons à déterminer l'expression de l'onde diffusée par l'ensemble des électrons de ( $V$ ) au point  $M$  [Figure 4], lors du processus de diffusion Thomson ( $k_i = k_d = 2\pi/\lambda = \omega/c$ ).

Lors du processus de diffusion élastique, chaque électron de la matière émet une onde sphérique de rayonnement X. On suppose que le point  $M$  se situe à une distance du volume ( $V$ ) très grande devant ses dimensions caractéristiques. Cette approximation dite **approximation de Fraunhofer** permet les simplifications suivantes [Figure 4ab] :

- 1- Les fronts d'ondes interceptés dans la direction  $(\tau, \varphi)$  sont considérés comme plans.
- 2- L'ensemble des droites liant un point de ( $V$ ) à  $M$  sont considérées comme parallèles.

La première simplification permet d'écrire l'expression de l'onde diffusée par l'électron situé à l'origine  $O$  sous la forme  $\vec{E}_d(r, \tau, t) \approx \vec{E}_d^0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})}$ . La deuxième simplification permet de considérer que les ondes émises par chacun des électrons de ( $V$ ) au point  $M$  ont toutes le même vecteur de diffusion  $\vec{k}_d$ .



Pour calculer la contribution de l'onde diffusée à partir de l'électron placé en  $P$  et repéré par  $\vec{r}_j$ , il faut tenir compte des déphasages accumulés par l'onde incidente et l'onde diffusée [Figure 4c] :

- $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_j}$  est le déphasage de l'onde incidente accumulé en  $P$  par rapport au point  $O$ .
- $e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_j}$  est le déphasage de l'onde diffusée à partir de  $P$  par rapport à l'onde diffusée à partir de  $O$ .

L'onde diffusée par l'électron repéré par  $\vec{r}_j$  s'écrit finalement :  $\vec{E}_d^0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r} - \vec{k}_i \cdot \vec{r}_j + \vec{k}_d \cdot \vec{r}_j)}$

L'expression de l'onde diffusée par le volume  $(V)$  s'obtient en sommant les contributions de tous les électrons :

$$\vec{E}_d^{(V)}(\vec{r}, \tau, t) = \vec{E}_d^0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})} \times \sum_j e^{-i[\vec{k}_d - \vec{k}_i] \cdot \vec{r}_j}$$

L'onde diffusée est le produit de l'onde diffusée par un électron seul et d'un terme d'interférences dépendant de la répartition des électrons et, par suite, des positions atomiques dans le volume ( $V$ ). Le terme d'interférences est appelé **amplitude de diffusion** et noté  $A(\vec{q})$ , où  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  est le **vecteur de diffusion**. L'**intensité diffusée**  $I(\vec{q})$  est donnée par le module au carré de l'amplitude de diffusion.

$$A(\vec{q}) = \sum_j e^{-i[\vec{k}_d - \vec{k}_i] \cdot \vec{r}_j} = \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 = A^*(\vec{q}) A(\vec{q})$$

On introduit à présent la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  de l'échantillon. Le volume élémentaire  $dV$  centré autour d'un point  $P$  repéré par  $\vec{r}$  contient  $\rho(\vec{r})dV$  électrons. Ceux-ci émettent des ondes portant le déphasage  $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ . Ces considérations permettent d'écrire  $A(\vec{q})$  sous la forme d'une intégrale :

$$A(\vec{q}) = \int_{(V)} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV$$

On constate que l'amplitude de diffusion se calcule comme la **transformée de Fourier de la densité électronique**.

## II-2. Facteur de diffusion atomique

Dans cette partie, on cherche à écrire  $A(\vec{q})$  en fonction des positions atomiques. On introduit pour cela les vecteurs  $\vec{r}_n$  repérant les atomes d'indice  $n$ , et  $\rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n)$ , la densité électronique de l'atome  $n$  placé en  $\vec{r}_n$ . L'expression de  $A(\vec{q})$  devient :

$$A(\vec{q}) = \int_{(V)} \sum_{n=1}^N \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV$$

$$A(\vec{q}) = \int_{(V)} \sum_{n=1}^N \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_n)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} dV = \sum_{n=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \int_{(V)} \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_n)} dV$$

$$A(\vec{q}) = \sum_{n=1}^N f_n(q) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$$

Le facteur  $f_n(q)$  n'est autre chose que la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome  $n$  : on l'appelle **facteur de diffusion atomique**. On le trouve tabulé dans les tables internationales de cristallographie en fonction du numéro atomique et du degré d'ionisation. Dans l'hypothèse d'une répartition sphérique des électrons autour de l'atome, il ne dépend que du module du vecteur de diffusion  $q$ . Il correspond à l'amplitude de diffusion par l'atome  $n$ . Le facteur  $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$  permet de prendre en compte les déphasages entre les ondes diffusées par les différents atomes de la structure.

### III. Diffraction par un cristal

Nous commençons par considérer le cas simple d'un cristal unidimensionnel formé par une succession de motifs atomiques également espacés de la distance  $a$  (Figure 5a). Nous introduisons la fonction  $\rho^m(x)$  décrivant la densité électronique d'un motif atomique centré sur l'origine. La densité électronique dans le cristal s'écrit alors :

$$\rho(x) = \sum_n \rho^m(x - na)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme d'un produit de convolution entre  $\rho^m(x)$  et un peigne de Dirac de période  $a$  (Figure 5b) :

$$\rho(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^m(x - x') \sum_n \delta(x' - na) dx' = \rho^m(x) * R(x)$$

Le terme dans l'intégrale n'est non nul que pour  $x' = na$ , rendant effectivement les deux expressions ci-dessus équivalentes. **Le peigne de Dirac  $R(x) = \sum_n \delta(x - na)$  représente ici le réseau cristallin, valant 0 partout sauf sur les nœuds du réseau.**

L'amplitude de diffusion du cristal se calcule comme la transformée de Fourier de  $\rho(x)$  et sera donc donnée par le produit de la transformée de Fourier de  $\rho^m(x)$  par la transformée de Fourier de  $R(x)$ <sup>4</sup>.

Intéressons-nous maintenant à la transformée de Fourier de la fonction réseau  $R(x)$  :

$$R_F(q_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_n \delta(x - na) e^{-iq_x x} dx = \sum_n e^{-iq_x na}$$

Cette expression peut être simplifiée en utilisant la relation  $\sum_n e^{-i2\pi qn} = \sum_h \delta(q - h)$ <sup>5</sup>. Posons  $q_x = \frac{2\pi}{a} q'_x$ . On vérifie alors :

$$R_F(q'_x) = \sum_n e^{-i2\pi q'_x n} = \sum_h \delta(q'_x - h)$$

<sup>4</sup> On utilise ici le fait que la transformée de Fourier d'un produit de convolution s'obtient par multiplication des transformées de Fourier des fonctions.

<sup>5</sup> Cette expression se démontre dans le cadre de la théorie des décompositions en séries de Fourier.

Soit la fonction  $f(q) = \sum_h \delta(q - h)$ . Il s'agit d'une fonction de période 1, développable en série de Fourier :  $f(q) = \sum_{u'} C_{u'}(f) e^{i2\pi u' q}$  avec  $C_{u'}(f) = \int_{-0.5}^{0.5} \sum_h \delta(q - h) e^{-i2\pi u' q} dq = \sum_h \int_{-0.5}^{0.5} \delta(q - h) e^{-i2\pi u' q} dq$ .

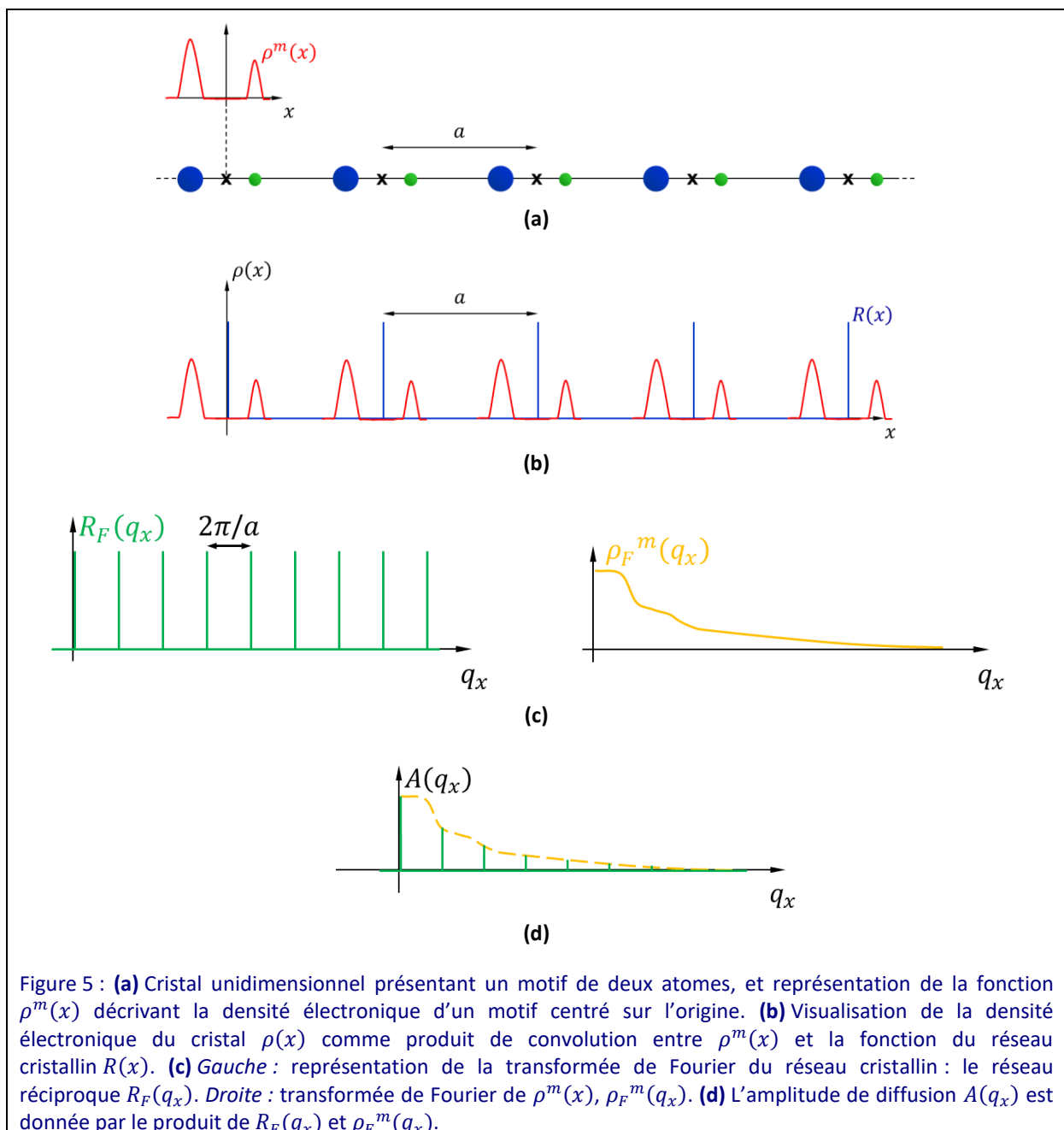
L'intégrale ne peut prendre de valeur non nulle que dans le cas où  $h = 0$ . On a alors  $C_{u'}(f) = e^{-i2\pi u' \times 0} = 1$ .

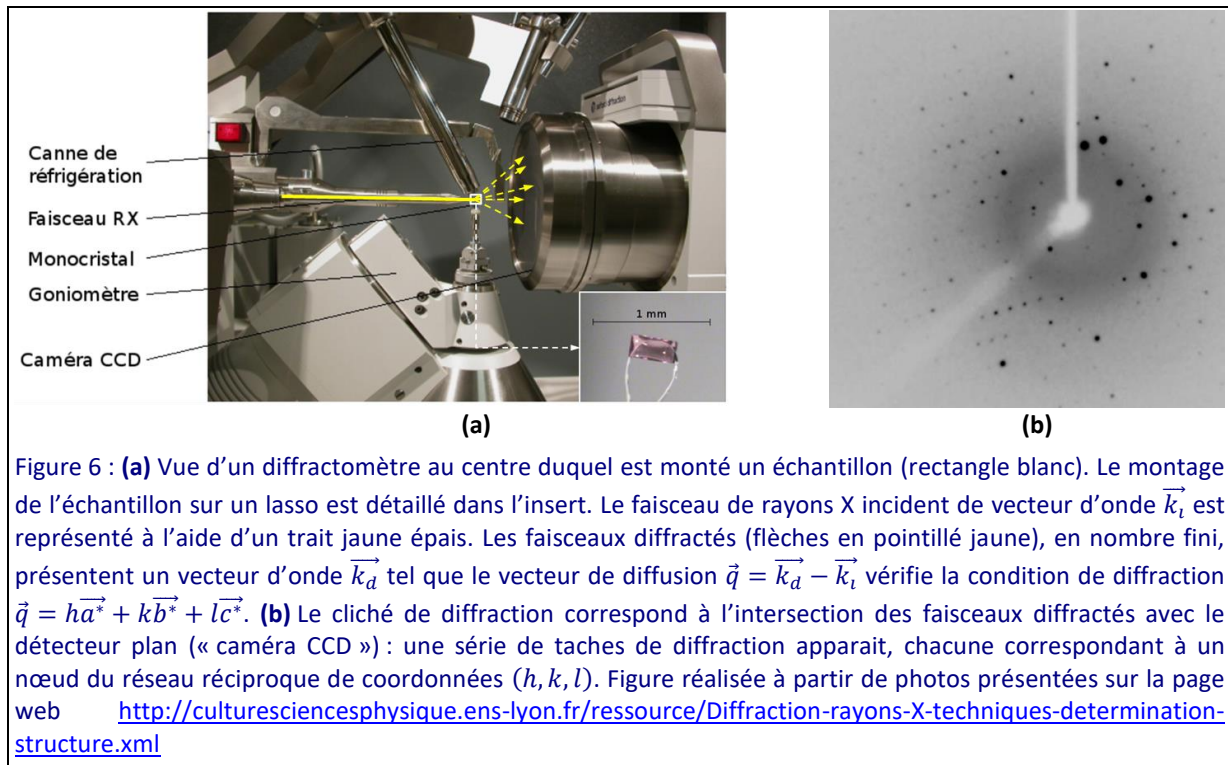
D'où finalement :  $f(q) = \sum_h \delta(q - h) = \sum_{u'} e^{i2\pi u' q} = \sum_u e^{-i2\pi u q}$  (On a posé  $u = -u'$ ).



On s'aperçoit que  $R_F(q'_x)$  n'est non nulle que pour des valeurs entières de  $q'_x$ . Ainsi,  $R_F(q_x)$  est non nulle aux points tels que  $q_x = h \times \frac{2\pi}{a}$ , et vaut 0 sinon. La transformée de Fourier du réseau cristallin  $R(x)$  est donc un autre réseau dans l'espace des vecteurs de diffusion,  $R_F(q_x)$ , appelé **réseau réciproque** (Figure 5c). Comme transformée de Fourier du réseau cristallin, le réseau réciproque donne l'ensemble des fréquences de répétition spatiales du motif atomique dans le cristal.

On peut d'ores et déjà conclure que l'amplitude de diffusion, produit de  $R_F(q_x)$  par la transformée de Fourier de  $\rho^m(x)$ , n'est non nulle que pour les vecteurs de diffusion  $q_x = h \times \frac{2\pi}{a}$  correspondant au réseau réciproque. La figure de diffraction d'un cristal est donc formée de points distincts correspondant chacun à un nœud du réseau réciproque (Figure 6).





### III-1. Le réseau réciproque, transformée de Fourier du réseau cristallin

#### III-1-a. Définitions mathématiques

Soit un réseau cristallin (réseau direct) et les vecteurs de base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  de la maille associée. On définit les vecteurs de base  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  de la maille du réseau réciproque par<sup>6</sup> :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Dans ces expressions,  $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$  est le volume de la maille cristalline.

Une autre définition du réseau réciproque peut être donnée comme suit :

$$\begin{array}{lll} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{array}$$

Cette définition se révèle utile pour le calcul des réseaux réciproques à deux dimensions.

Réseau réciproque et réseau direct sont duals : le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct. La dimension des vecteurs du réseau réciproque est l'inverse d'une longueur. On utilise habituellement l'unité  $\text{\AA}^{-1}$ . Les volumes des mailles directe et réciproque  $V$  et  $V^*$  se déduisent l'un de l'autre par la relation  $V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$ .

<sup>6</sup> Il existe une autre convention, dite du cristallographe, qui définit le réseau réciproque sans le facteur  $2\pi$ .

### III-1-b. Propriétés géométriques du réseau réciproque

A toute rangée du réseau réciproque caractérisée par son vecteur  $\vec{G}_{hkl}$ , est associée la famille de plans réticulaires  $(hkl)$  perpendiculaire à cette rangée. La distance entre deux plans successifs, dite distance réticulaire, vaut  $d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$ .

Démonstration :

Le plan  $(hkl)$  le plus proche de l'origine (d'ordre 1) contient par construction les points  $A$ ,  $B$  et  $C$  situés en  $\vec{a}/h$ ,  $\vec{b}/k$  et  $\vec{c}/l$ , respectivement. Si  $\vec{G}_{hkl}$  est normal aux plans  $(hkl)$ , il est par construction normal aux vecteurs  $\vec{AB}$  et  $\vec{AC}$ . Vérifions cette hypothèse :

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{AB} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (\vec{OB} - \vec{OA}) = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \left( \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = -2\pi + 2\pi = 0$$

$\vec{G}_{hkl}$  et  $\vec{AB}$  sont donc orthogonaux.

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{AC} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (\vec{OC} - \vec{OA}) = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \left( \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = -2\pi + 2\pi = 0$$

$\vec{G}_{hkl}$  et  $\vec{AC}$  sont donc également orthogonaux. CQFD.

Calcul de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  - Soit  $\vec{G}_{hkl}$  un vecteur du réseau réciproque normal aux plans  $(hkl)$  et  $\vec{R}_{uvw}$  le vecteur liant l'origine à un nœud de coordonnées  $(u, v, w)$  du plan d'ordre 1 dans la famille. On a alors  $hu + kv + lw = 1$ . La distance inter-réticulaire vaut :

$$d_{hkl} = \frac{\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_{uvw}}{\|\vec{G}_{hkl}\|} = \frac{(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})}{\|\vec{G}_{hkl}\|} = \frac{2\pi(hu + kv + lw)}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$$

D'où  $d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$ . CQFD.

Pour être complet, signalons que toute rangée du réseau direct est perpendiculaire à une famille de plans du réseau réciproque. La distance entre plans vaut  $d_{uvw} = \frac{2\pi}{\|\vec{R}_{uvw}\|}$ , où  $\vec{R}_{uvw}$  est le vecteur de la rangée.

Les propriétés du réseau réciproque évoquées ci-dessus permettent un calcul rapide de l'angle  $\varphi$  entre les normales des faces  $(h_1 k_1 l_1)$  et  $(h_2 k_2 l_2)$  :

$$\varphi = \cos^{-1} \left( \frac{\vec{G}_{k_1 k_1 l_1} \cdot \vec{G}_{k_2 k_2 l_2}}{\|\vec{G}_{k_1 k_1 l_1}\| \cdot \|\vec{G}_{k_2 k_2 l_2}\|} \right)$$

### III-1-c. Distances inter-réticulaires

Le formalisme de l'espace réciproque permet de calculer n'importe quelle **distance réticulaire** [écartement entre plans d'une même famille( $hkl$ )] connaissant la métrique de la maille dans le réseau direct. On donne les expressions de  $d_{hkl}$  pour les 7 types de mailles conventionnelles dans le

Tableau 1.

Maille	Expression de $d_{hkl}$
Triclinique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{13}hl}}}$ <p>Avec :</p> $s_{11} = \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} \quad s_{12} = \frac{(\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{ab}$ $s_{22} = \frac{\sin^2 \beta}{b^2} \quad s_{23} = \frac{(\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc}$ $s_{33} = \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \quad s_{13} = \frac{(\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta)}{ac}$
Monoclinique	$d_{hkl} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac}}}$
Orthorhombique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Quadratique	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{a^2}{c^2}}$
Rhomboédrique	$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}}{\sqrt{\sin^2 \alpha (h^2 + k^2 + l^2) + 2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)(hk + kl + hl)}}$
Hexagonale	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2} \frac{a^2}{c^2}}$
Cubique	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Tableau 1 : Distances interréticulaires des plans ( $hkl$ ) dans les différents types de maille.

### III-1-d. Mailles multiples – Conditions d'existence pour les nœuds ( $h, k, l$ )

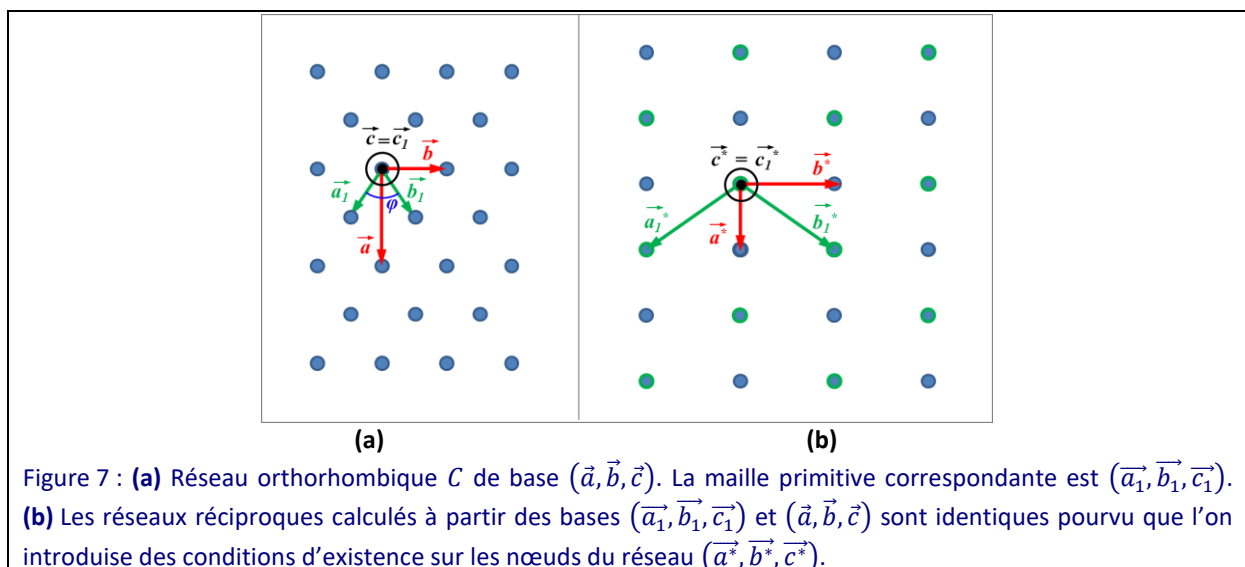
Nous avons vu au [Chap III](#) que les indices de Miller ( $hkl$ ) sont soumis à des conditions d'existence dans les mailles multiples. Etant donnée la correspondance entre une rangée du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  et la famille de plans ( $hkl$ ), les mêmes conditions d'existence doivent s'appliquer aux nœuds ( $h, k, l$ ) du réseau réciproque. Lorsqu'on calcule le réseau réciproque d'une maille multiple  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , on ne prend pas en compte les nœuds de coordonnées demi-entières. Il s'ensuit que les plus petites périodes du réseau sont « oubliées », conduisant à des nœuds en surnombre dans l'espace réciproque. Les conditions d'existence sur  $h, k$  et  $l$  permettent alors d'éliminer ces nœuds en surnombre.

Prenons l'exemple d'une maille orthorhombique centrée C (multiplicité 2) de base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  et de volume  $V$ . Dans le même réseau, on peut définir une maille primitive  $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$  de volume 2 fois inférieur (Figure 7a).

- La maille du réseau réciproque  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  calculée à partir de la maille  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  présente un volume de  $(2\pi)^3/V$ .
- En calculant le réseau réciproque à partir de la maille primitive du réseau  $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$ , on prend en compte toutes les périodes cristallines y compris les plus courtes : tous les nœuds  $(h_1, k_1, l_1)$  du réseau réciproque  $(\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*)$  sont donc valides et représentent une période cristalline. On trouve pour la maille  $(\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*)$  un volume de  $2 \times (2\pi)^3/V$  : la densité de nœuds est deux fois inférieure à celle du réseau porté par la maille  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ .

La Figure 7b représente les réseaux réciproques de mailles  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  et  $(\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*)$ . On observe que ces derniers sont équivalents à condition d'éliminer un nœud sur deux dans le réseau de base  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ . On peut se convaincre que la condition d'existence des nœuds  $(h, k, l)$  porte sur les indices  $h$  et  $k$ , qui doivent être de même parité.

On peut répéter cet exercice pour chaque mode de centrage des mailles cristallographiques, et retrouver les conditions d'existence des plans réticulaires ( $hkl$ ) et des nœuds du réseau réciproque ( $h, k, l$ ) mentionnées à la dernière page du [Chap. III](#).



### III-2. Géométrie du processus de diffraction par un cristal

#### III-2-a. Loi de Bragg

La Figure 8 représente un processus de diffusion élastique, avec les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffusée,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ , ainsi que le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ . On vérifie :  $k_i = k_d = 2\pi/\lambda$ . Le triangle  $ABC$  formé par les vecteurs  $\vec{k}_d$ ,  $-\vec{k}_i$  et  $\vec{q}$  est donc un triangle isocèle. Ce triangle admet une hauteur perpendiculaire à la base formée par le vecteur  $\vec{q}$ , que l'on nomme  $IC$ .

Nous avons montré au début de ce paragraphe III que l'amplitude de diffusion n'est non nulle qu'aux nœuds du réseau réciproque. **La condition de diffraction s'écrit donc  $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$ .** Supposons cette condition réalisée. Nous pouvons représenter les plans réticulaires de la famille  $(hkl)$  comme étant perpendiculaires à  $\vec{G}_{hkl}$ . L'angle d'incidence sur les plans, que l'on appellera l'**angle de Bragg**  $\theta$ , est égal au demi-angle au sommet  $C$  du triangle isocèle. L'angle d'émergence du faisceau diffracté est lui aussi égal au demi-angle au sommet  $C$ .

→ **Ainsi, lorsqu'on est en condition de diffraction sur le noeud  $\vec{G}_{hkl}$  du réseau réciproque, le faisceau incident et le faisceau diffracté sont en géométrie de réflexion par rapport aux plans de la famille  $(hkl)$ .**

On peut calculer l'angle  $\theta$  de la manière suivante :

$$\|\vec{q}\| = 2 \times k_d \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \|\vec{G}_{hkl}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

D'où la relation  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ , appelée **loi de Bragg**<sup>7</sup>.

L'**angle de diffraction** est défini comme l'angle entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffracté. Il vaut  $2\theta$ .

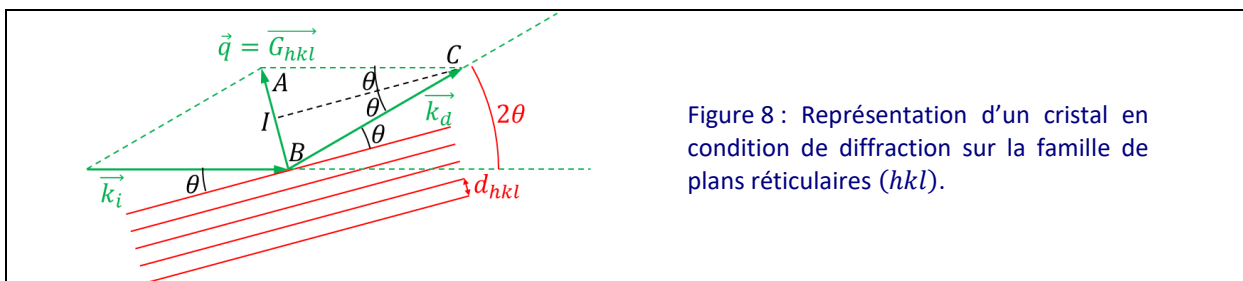


Figure 8 : Représentation d'un cristal en condition de diffraction sur la famille de plans réticulaires  $(hkl)$ .

<sup>7</sup> La loi de Bragg permet de justifier l'usage de rayons X pour déterminer les structures atomiques. En effet, le terme  $\sin \theta$  ne peut être supérieur à 1. On peut donc écrire la relation  $(\lambda/2d_{hkl}) \leq 1$ . Il s'ensuit que la longueur d'onde du rayonnement utilisé doit être de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires ou inférieures, ce qui est bien le cas pour les rayons X.

### III-2-b. Construction d'Ewald

La construction d'Ewald (Figure 9) permet de visualiser les conditions de diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  pour chaque nœud du réseau réciproque, en fonction de l'orientation du cristal.

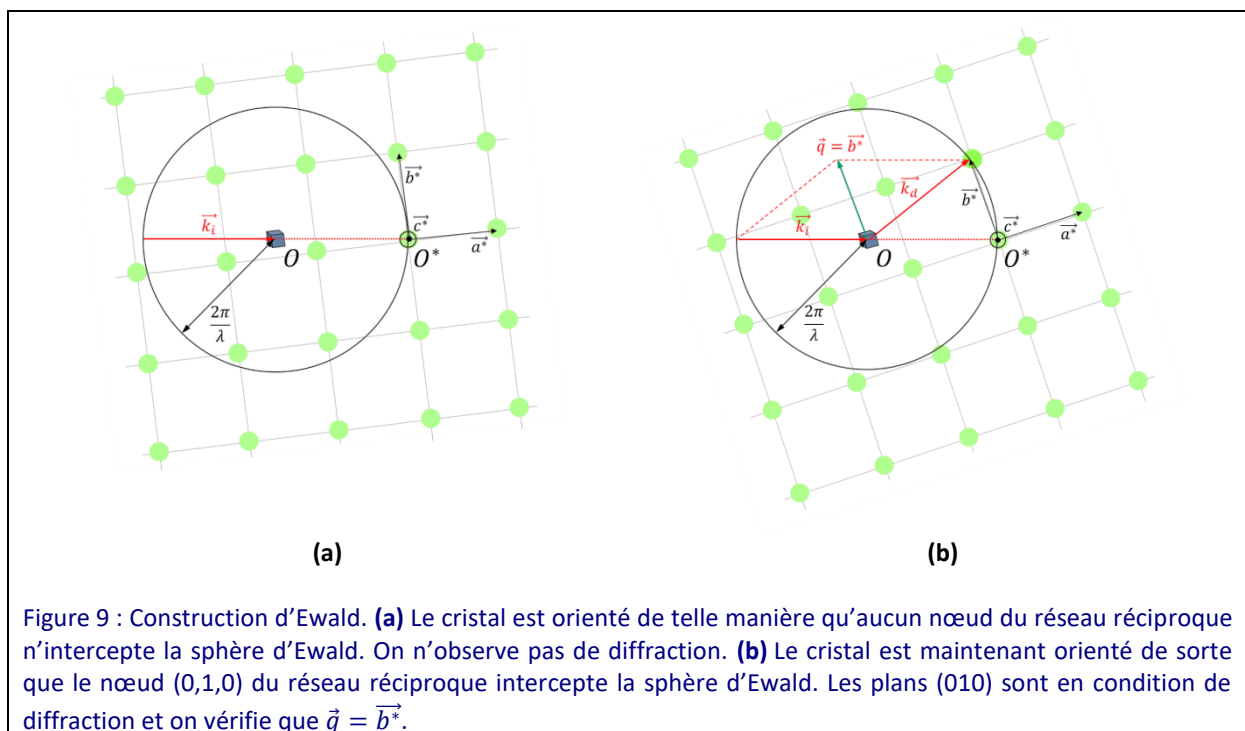
On se donne pour commencer une sphère de centre  $O$  et de rayon  $2\pi/\lambda$  : il s'agit de la **sphère d'Ewald**. L'échantillon est placé au point origine  $O$ .

Le vecteur d'onde de l'onde incidente  $\vec{k}_i$  est représenté de sorte que son extrémité coïncide avec  $O$ . Celui-ci correspond à un rayon de la sphère d'Ewald, puisque sa norme vaut  $2\pi/\lambda$ .

Le vecteur d'onde de l'onde diffractée  $\vec{k}_d$  est représenté de sorte que son origine coïncide avec  $O$ . Dans l'hypothèse d'une diffusion élastique,  $k_d = k_i = 2\pi/\lambda$ . Le vecteur  $\vec{k}_d$  correspond donc lui aussi à un rayon de la sphère d'Ewald. **Ainsi, la sphère d'Ewald constitue le lieu des points possibles pour l'extrémité du vecteur  $\vec{k}_d$ .**

Lorsqu'on prolonge la droite de vecteur directeur  $\vec{k}_i$  à partir de  $O$ , on intercepte la sphère d'Ewald en un point  $O^*$  qui sera l'origine du réseau réciproque. Reste alors à représenter le réseau réciproque, calculé à partir des vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  de la maille cristallographique.

Le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  peut être facilement représenté en partant du point  $O$ , puis en partant du point  $O^*$ . Pour qu'il y ait effectivement diffraction, le vecteur  $\vec{q}$  d'origine  $O^*$  doit correspondre à un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$ . **Pour une orientation donnée du cristal, il y a diffraction si et seulement si un nœud du réseau réciproque intercepte la sphère d'Ewald en un point  $D$ . Le rayonnement diffracté est alors observé à partir du cristal placé en  $O$ , dans la direction  $(OD)$ .**



### III-3. Valeur de l'intensité diffractée : facteurs de structure

Dans cette partie, nous cherchons à calculer l'intensité diffractée dans la direction  $\vec{k}_d$ . Celle-ci nous est donnée par le module au carré de l'amplitude de diffusion  $A(\vec{q})$ . Nous repartons de l'expression de  $A(\vec{q})$  démontrée au paragraphe II-2 :

$$A(\vec{q}) = \sum_{n=1}^N f_n(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}$$

Dans un cristal,  $\vec{r}_n$  peut s'écrire sous la forme  $\vec{r}_n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} + x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c}$

- $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  est un vecteur pointant l'origine d'une maille dans le cristal.
- $\vec{r}_s = x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c}$  est un vecteur pointant vers le  $s^{\text{ème}}$  atome de la maille.

L'expression de  $A(\vec{q})$  devient alors :

$$A(\vec{q}) = \sum_{uvw} \sum_{s=1}^{N_{at/maille}} f_s(q) e^{-i\vec{q}\cdot(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_s}$$

Soient  $(q_x, q_y, q_z)$  les coordonnées de  $\vec{q}$  dans la base réciproque  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ . On obtient<sup>8</sup> :

$$A(\vec{q}) = \sum_{uvw} e^{-i2\pi(q_x u + q_y v + q_z w)} \sum_{s=1}^{N_{at/maille}} f_s(q) e^{-i2\pi(q_x x_s + q_y y_s + q_z z_s)}$$

$$A(\vec{q}) = \sum_{hkl} \delta(q_x - h)\delta(q_y - k)\delta(q_z - l) \sum_{s=1}^{N_{at/maille}} f_s(q) e^{-i2\pi(q_x x_s + q_y y_s + q_z z_s)}$$

Dans cette expression de  $A(\vec{q})$ , le terme  $R_F(\vec{q}) = \sum_{hkl} \delta(q_x - h)\delta(q_y - k)\delta(q_z - l)$  n'est autre que le réseau réciproque du cristal. En effet,  $R_F(\vec{q})$  n'est non nulle que pour des valeurs entières de  $q_x$ ,  $q_y$  et  $q_z$ , c'est-à-dire aux nœuds du réseau réciproque repérés par  $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . Le terme de droite est la transformée de Fourier de la densité électronique au sein d'une seule maille cristallographique.

<sup>8</sup> Pour parvenir au résultat, on utilise l'égalité  $f(q) = \sum_h \delta(q - h) = \sum_u e^{-i2\pi u q}$  déjà démontrée au début du paragraphe III.



L'intensité diffractée au nœud  $(h, k, l)$  du réseau réciproque est donnée par :

$$I_{hkl} \propto |A(\vec{G}_{hkl})|^2 = \left| \sum_{s=1}^{N_{at/maille}} f_s(G_{hkl}) e^{-i2\pi(hx_s+ky_s+lz_s)} \right|^2$$

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$$

On a introduit le **facteur de structure**  $F_{hkl}$ , qui dépend des positions atomiques dans la maille et dont le module au carré donne l'intensité diffractée au nœud  $(h, k, l)$  du réseau réciproque.

Ainsi, la direction du rayonnement diffracté par l'échantillon nous informe sur le réseau cristallin de l'échantillon (paramètres de maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), tandis que l'intensité diffractée permet de déterminer les positions atomiques à l'intérieur de la maille.

### III-3-a. Extraction de la contribution liée au motif

Dans une maille primitive, l'ensemble des positions atomiques  $\vec{r}_s$  au sein d'une maille correspond également à l'ensemble des positions atomiques constituant le motif. Ce n'est pas le cas des mailles multiples qui contiennent plusieurs nœuds et donc plusieurs motifs atomiques.

Réécrivons  $\vec{r}_s$  en fonction des positions des nœuds au sein de la maille cristallographique,  $\vec{r}_N$ , et des positions au sein du motif atomique,  $\vec{r}_m$ . On obtient :

$$\vec{r}_s = \vec{r}_N + \vec{r}_m$$

D'où cette nouvelle écriture du facteur de structure:

$$F_{hkl} = \sum_{s=1}^{N_{at/maille}} f_s \times e^{-i2\pi(hx_s+ky_s+lz_s)}$$

$$= \sum_N \sum_m^{N_{at/motif}} f_m \times e^{-i2\pi(hx_N+ky_N+lz_N+hx_m+ky_m+lz_m)}$$

$$F_{hkl} = \underbrace{\sum_N e^{-i2\pi(hx_N+ky_N+lz_N)}}_{T_R} \underbrace{\sum_m^{N_{at/motif}} f_m \times e^{-i2\pi(hx_m+ky_m+lz_m)}}_{T_m}$$

Le facteur de structure est le produit d'un terme lié au réseau,  $T_R$ , et d'un terme lié au motif,  $T_m$ . **Nous allons démontrer que l'analyse de  $T_R$  permet de retrouver simplement les conditions d'existence des familles de plans  $(hkl)$ . Nous verrons également que  $T_m$  peut s'annuler pour certaines valeurs de  $h, k$  et  $l$ , du fait de la présence de symétries avec translation (réflexions avec glissement et translations hélicoïdales).**

### III-3-b. Analyse du terme lié au réseau

Le terme lié au réseau  $T_R$  est une somme de termes de déphasage sur l'ensemble des nœuds de la maille cristallographique. Sa valeur dépend donc du mode de réseau ( $P$ ,  $I$ ,  $C$  ou  $F$ ).

- Les mailles primitives  $P$  ne contiennent qu'un seul nœud de coordonnées  $(0,0,0)$ . Dans ce cas,  $T_R$  vaut  $e^{-i0} = 1$ .

- Les mailles corps centré  $I$  contiennent deux nœuds de coordonnées  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Ecrivons  $T_R$  dans ce cas :

$$T_R = e^{-i0} + e^{-i\pi(h+k+l)} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} = \begin{cases} 2 & \text{si } h+k+l = 2n \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Les mailles à une face centrée  $C$  contiennent deux nœuds de coordonnées  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .  $T_R$  s'écrit dans ce cas :

$$T_R = e^{-i0} + e^{-i\pi(h+k)} = 1 + e^{-i\pi(h+k)} = \begin{cases} 2 & \text{si } h+k = 2n \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Les mailles à faces centrées  $F$  contiennent quatre nœuds de coordonnées  $(0,0,0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .  $T_R$  devient alors :

$$T_R = e^{-i0} + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}$$

Analysons  $T_R$  en fonction de la parité des indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  :

$h$	$k$	$l$	$T_R$
impair	impair	impair	4
impair	impair	pair	0
impair	pair	impair	0
impair	pair	pair	0
pair	impair	impair	0
pair	impair	pair	0
pair	pair	impair	0
pair	pair	pair	4

Le terme lié au réseau vaut 4 lorsque  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont de même parité, 0 sinon.

On constate que dans les mailles centrées, certains nœuds  $(h, k, l)$  du réseau réciproque et plans réticulaires  $(hkl)$  associés ne génèrent pas de diffraction. Cela est simplement dû au fait que les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  ne vérifient pas les **conditions d'existence** d'une famille de plan (cf. [Chap. III](#)) ou d'un nœud du réseau réciproque (cf. [§III-1-d](#)). Nous venons de démontrer simplement ces conditions d'existence pour chaque mode de réseau.

### III-3-c. Analyse du terme lié au motif : extinctions systématiques

Le terme lié au motif  $T_m$  est une somme de termes de déphasage sur l'ensemble des atomes du motif. Celui-ci peut s'annuler pour certaines valeurs de  $h$ ,  $k$  et  $l$  si le cristal admet une opération de symétrie avec translation (translation hélicoïdale ou réflexion avec glissement). On parle dans ce cas d'une **extinction systématique** de l'intensité diffractée.

Prenons l'exemple d'un cristal de maille  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  admettant un axe  $2_1$  parallèle à  $\vec{c}$  et passant par l'origine (Figure 10). L'application de la translation hélicoïdale  $[R(\pi), \frac{\vec{c}}{2}]$  transforme le point  $M(x, y, z)$  au point  $M'(-x, -y, z + \frac{1}{2})$ . Par suite, tout atome  $m$  de coordonnées  $(x_m, y_m, z_m)$  admet un atome équivalent  $m'$  de coordonnées  $(-x_m, -y_m, z_m + \frac{1}{2})$ . Le terme lié au motif peut donc s'écrire sous la forme :

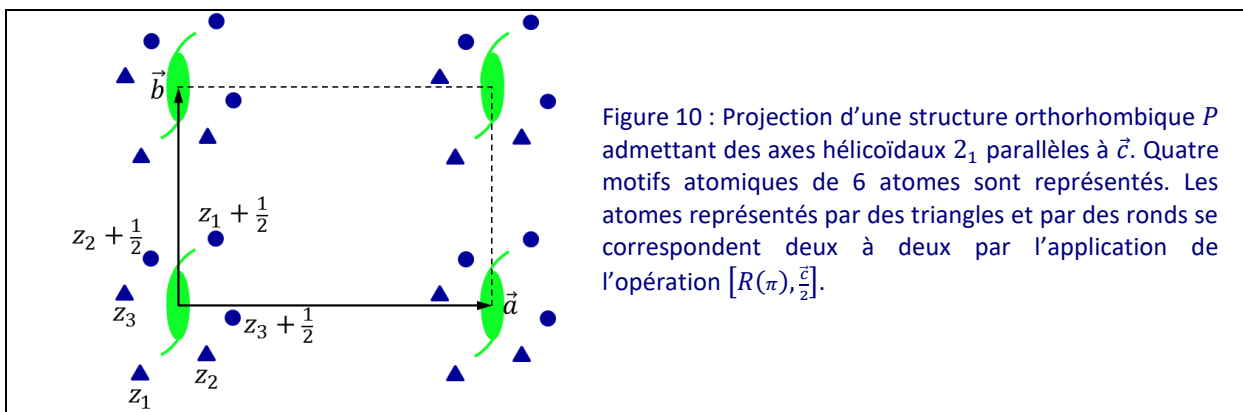
$$T_R = \sum_{m=1}^{N_{\text{motif}}/2} f_m \left[ e^{-i2\pi(hx_m + ky_m + lz_m)} + e^{-i2\pi(-hx_m - ky_m + l[z_m + \frac{1}{2}])} \right]$$

$$T_R = \sum_{m=1}^{N_{\text{motif}}/2} f_m \left[ e^{-i2\pi lz_m} (e^{-i2\pi[hx_m + ky_m]} + e^{-i\pi l} e^{-i2\pi[-hx_m - ky_m]}) \right]$$

La somme court sur les indices  $m$  de la moitié des atomes du motif (représentés par des triangles sur la Figure 10). On choisit ces derniers de sorte qu'ils ne soient pas équivalents entre eux par application de l'opération  $[R(\pi), \frac{\vec{c}}{2}]$ . Intéressons-nous maintenant aux valeurs de  $T_R$  pour les processus de diffraction d'indices  $(00l)$ . L'expression de  $T_R$  devient :

$$T_R = \sum_{m=1}^{N_{\text{motif}}/2} f_m \left[ e^{-i2\pi lz_m} (1 + e^{-i\pi l}) \right]$$

Le terme  $T_R$  s'annule pour toutes les valeurs de  $l$  impaires. La translation hélicoïdale  $2_1$  génère ainsi une extinction systématique des tâches de diffraction d'indices  $(00l)$  lorsque  $l$  est impair.



Les Tableau 2 et Tableau 3 indiquent les conditions d'extinction / d'existence des taches de diffraction ( $hkl$ ) générées par chacune des opérations de symétrie avec translation.

Axe hélicoïdal	Direction	Composante de translation	Réflexions concernées	Condition d'extinction	Condition d'existence
$2_1, 4_2, 6_3$	[100]	$\frac{\vec{a}}{2}$	( $h00$ )	$h = 2n + 1$	$h = 2n$
	[010]	$\frac{\vec{b}}{2}$	( $0k0$ )	$k = 2n + 1$	$k = 2n$
	[001]	$\frac{\vec{c}}{2}$	( $00l$ )	$l = 2n + 1$	$l = 2n$
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	[100]	$\frac{\vec{a}}{3}$ ou $\frac{2\vec{a}}{3}$	( $h00$ )	$h \neq 3n$	$h = 3n$
	[010]	$\frac{\vec{b}}{3}$ ou $\frac{2\vec{b}}{3}$	( $0k0$ )	$k \neq 3n$	$k = 3n$
	[001]	$\frac{\vec{c}}{3}$ ou $\frac{2\vec{c}}{3}$	( $00l$ )	$l \neq 3n$	$l = 3n$
$4_1, 4_3$	[100]	$\frac{\vec{a}}{4}$ ou $\frac{3\vec{a}}{4}$	( $h00$ )	$h \neq 4n$	$h = 4n$
	[010]	$\frac{\vec{b}}{4}$ ou $\frac{3\vec{b}}{4}$	( $0k0$ )	$k \neq 4n$	$k = 4n$
	[001]	$\frac{\vec{c}}{4}$ ou $\frac{3\vec{c}}{4}$	( $00l$ )	$l \neq 4n$	$l = 4n$
$6_1, 6_5$	[100]	$\frac{\vec{a}}{6}$ ou $\frac{5\vec{a}}{6}$	( $h00$ )	$h \neq 6n$	$h = 6n$
	[010]	$\frac{\vec{b}}{6}$ ou $\frac{5\vec{b}}{6}$	( $0k0$ )	$k \neq 6n$	$k = 6n$
	[001]	$\frac{\vec{c}}{6}$ ou $\frac{5\vec{c}}{6}$	( $00l$ )	$l \neq 6n$	$l = 6n$

Tableau 2 : Conditions d'extinction et conditions d'existence des taches de diffraction associées aux axes hélicoïdaux.

Miroir avec glissement	Composante de translation	Direction	Réflexions concernées	Condition d'extinction	Condition d'existence
$a$	$\frac{\vec{a}}{2}$	[010]	( $h0l$ )	$h = 2n + 1$	$h = 2n$
		[001]	( $hk0$ )		
$b$	$\frac{\vec{b}}{2}$	[100]	( $0kl$ )	$k = 2n + 1$	$k = 2n$
		[001]	( $hk0$ )		
$c$	$\frac{\vec{c}}{2}$	[100]	( $0kl$ )	$l = 2n + 1$	$l = 2n$
		[010]	( $h0l$ )		
$n$	$\frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}$	[100]	( $0kl$ )	$k + l = 2n + 1$	$k + l = 2n$
	$\frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$	[010]	( $h0l$ )	$h + l = 2n + 1$	$h + l = 2n$
	$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$	[001]	( $hk0$ )	$h + k = 2n + 1$	$h + k = 2n$
$d$	$\frac{\vec{b}\pm\vec{c}}{4}$	[100]	( $0kl$ )	$k + l \neq 4n$	$k + l = 4n$
	$\frac{\vec{a}\pm\vec{c}}{4}$	[010]	( $h0l$ )	$h + l \neq 4n$	$h + l = 4n$
	$\frac{\vec{a}\pm\vec{b}}{4}$	[001]	( $hk0$ )	$h + k \neq 4n$	$h + k = 4n$

Tableau 3 : Conditions d'extinction et conditions d'existence des taches de diffraction associées aux miroirs avec glissement. Seuls les miroirs d'axe [100], [010] ou [001] sont mentionnés.

## IV. Diffraction par les matériaux ordonnés à courte portée

### IV-1. Intensité diffractée : formule de Debye

Nous cherchons ici à calculer l'intensité diffractée par un ensemble de  $N$  atomes sans faire appel à l'hypothèse de la périodicité cristalline. Nous repartons de l'expression de l'amplitude de diffusion démontrée au §II-2 :  $A(\vec{q}) = \sum_{n=1}^N f_n(q) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$ .

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \sum_{k=1}^N f_k(q) e^{+i\vec{q} \cdot \vec{r}_k}$$

$$I(\vec{q}) = \sum_{jk} f_j f_k e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} = \sum_{jk} f_j f_k e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}}$$

On a introduit le vecteur  $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$ . On peut également exprimer  $I(q, \theta, \varphi)$  dans le repère de coordonnées sphériques :

$$I(q, \theta, \varphi) = \sum_{jk} f_j f_k e^{-iqr_{jk} \cos \theta}$$

Les matériaux ordonnés à courte portée sont généralement isotropes : la répartition angulaire des atomes dans une couche de voisins est en effet aléatoire. Par suite, la densité électronique ne dépend que du module de  $\vec{r}$  et est notée  $\rho(r)$ . L'amplitude de diffusion obtenue par transformée de Fourier de  $\rho(r)$  ne dépend donc que de  $q$ , ainsi que l'intensité diffractée  $I(q)$ . Nous pouvons obtenir l'expression de  $I(q)$  en faisant une moyenne de  $I(q, \theta, \varphi)$  sur toutes les orientations possibles  $(\theta, \varphi)$  :

$$I(q) = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(q, \theta, \varphi) q^2 \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} q^2 \sin \theta d\theta d\varphi}$$

$$I(q) = \frac{1}{4\pi q^2} 2\pi q^2 \int_0^\pi \sum_{jk} f_j f_k e^{-iqr_{jk} \cos \theta} \sin \theta d\theta$$

$$I(q) = \frac{1}{2} \sum_{jk} f_j f_k \int_0^\pi e^{-iqr_{jk} \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \sum_{jk} f_j f_k \left[ \frac{e^{-iqr_{jk} \cos \theta}}{-iqr_{jk}} \right]_0^\pi$$

$$I(q) = \frac{1}{2} \sum_{jk} f_j f_k \left[ \frac{e^{iqr_{jk}} - e^{-iqr_{jk}}}{iqr_{jk}} \right]$$

$$I(q) = \sum_{jk} f_j f_k \frac{\sin qr_{jk}}{qr_{jk}}$$

Cette expression de l'intensité diffractée par un système isotrope est appelée **formule de Debye**.

## IV-2. Géométrie du processus de diffraction par un matériau isotrope

D'une façon similaire au §III-2-a, on considère un processus de diffusion élastique caractérisé par les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  des ondes incidente et diffusée ainsi que le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ . Etant donné que  $k_i = k_d = 2\pi/\lambda$ , le triangle  $ABC$  formé par les vecteurs  $\vec{k}_d$ ,  $-\vec{k}_i$  et  $\vec{q}$  est un triangle isocèle (Figure 11a). Ce triangle admet une hauteur perpendiculaire à la base formée par le vecteur  $\vec{q}$ , que l'on nomme  $IC$  et qui définit deux demi-angles égaux au sommet  $C$ .

L'angle de diffraction  $2\theta$  est l'angle entre la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffracté. Par construction, il coïncide également avec l'angle au sommet  $C$  du triangle  $ABC$ . Les deux demi-angles au sommet  $C$  sont donc égaux à  $\theta$ .

On peut se convaincre à partir de la figure que le module de  $\vec{q}$  est donné par  $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ . Celui-ci ne dépend que de l'angle de diffraction : ainsi, tous les vecteurs  $\vec{k}_d$  répartis sur le cône d'axe  $\vec{k}_i$  et d'angle de demi-ouverture  $2\theta$  correspondent à la même valeur de  $q$ . **Dans le cas de milieux diffractants isotropes, l'intensité diffractée  $I(q)$  possède donc une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau incident.**

La Figure 11b montre l'intensité diffractée par un échantillon de dodécane ( $C_{12}H_{26}$ ) liquide, telle qu'interceptée par un imageur bidimensionnel. L'intensité diffractée se concentre sur un anneau correspondant à un angle de diffusion  $2\theta_0 = 19.6^\circ$  et une valeur de  $q$  égale à  $q_0 = 1.39 \text{ \AA}^{-1}$ . Cet anneau reflète la formation d'une couche de premiers voisins à la distance  $r_0$  autour de chacun des atomes de la structure. Dans ce cas en effet, la somme  $I(q) = \sum_{jk} f_j f_k \frac{\sin qr_{jk}}{qr_{jk}}$  est dominée par les termes  $f_j f_k \frac{\sin qr_0}{qr_0}$  : l'anneau correspond simplement au premier maximum secondaire de la fonction sinus cardinal  $\frac{\sin qr_0}{qr_0}$ . L'étude de la fonction  $\frac{\sin x}{x}$  permet de localiser ce premier maximum secondaire en  $x_0 = 7.73$ . On peut ainsi donner la distance entre molécules voisines à partir de la valeur mesurée de  $q_0$  :  $r_0 \sim \frac{7.73}{q_0} = 5.6 \text{ \AA}$ .

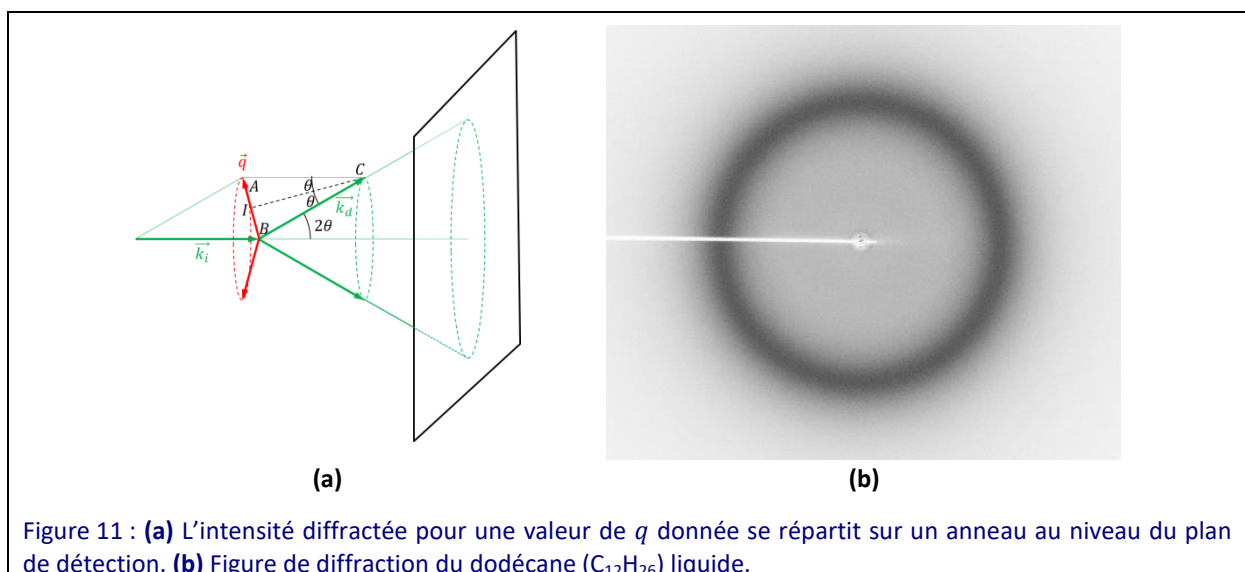


Figure 11 : (a) L'intensité diffractée pour une valeur de  $q$  donnée se répartit sur un anneau au niveau du plan de détection. (b) Figure de diffraction du dodécane ( $C_{12}H_{26}$ ) liquide.

Notons enfin que l'intensité diffractée  $I(q)$  est liée à la transformée de Fourier en sinus de la fonction de distribution de paires  $g(r)$  introduite au [Chap. I](#). Ainsi, la diffraction permet d'étudier non seulement les cristaux périodiques, mais aussi la matière ordonnée à courte portée...