Le siècle de la cristallographie : de la diffraction des rayons X à la cristallographie (1/2)

Publié le 28.11.17 | Par Gauthier Roisine, Natan Capobianco

Troisième opus du dossier consacré à la cristallographie, cet article traite de la diffraction des rayons X par un cristal, en proposant des rappels théoriques et le calcul de facteurs de structure.

1. Les rayons X et la matière

Lors de la propagation à travers un milieu matériel, les rayons X peuvent être déviés par les atomes du milieu (diffusion) ou bien absorbés. C'est ce dernier phénomène qui est mis en jeu dans les applications médicales de la radiographie.

Le lecteur est invité à se reporter à l'article intitulé « Qu'est-ce-qu'un rayon X ? Comment en produire ? Quel mécanisme permet d'obtenir une radiographie ? » pour avoir des notions de bases concernant les rayons X, leur production et leur absorption par la matière. Dans la suite de cet article, nous nous intéressons à la **diffusion** des rayons X par les atomes.

1.1. Diffusion des rayons X par un atome

Pour simplifier, on considère un rayonnement monochromatique. Le rayonnement de longueur d'onde λ peut être décrit par sa fonction d'onde ψ en tout point de l'espace (repéré par le vecteur position $\vec{r}$) et à chaque instant t :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left[j(\omega t - 2\pi \vec{k}.\vec{r} + \Psi_0\right]$$

où j désigne le nombre imaginaire pur tel que $j^2 = -1$, Ψ_0 est la phase à l'origine spatiale et temporelle, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde tel que $||\vec{k}|| = 1/\lambda$ et $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est la pulsation (c étant la vitesse de la lumière).

Sous l'effet d'une onde électromagnétique, de vecteur d'onde $\vec{k}_0$, par exemple un rayon X, un électron se met à osciller. En tant que particule chargée accélérée, il rayonne une nouvelle onde électromagnétique de même longueur d'onde (donc de même énergie), de vecteur d'onde $\vec{k}_1$. Ce phénomène est de la diffusion élastique dite diffusion de Rayleigh (**Figure 1**).

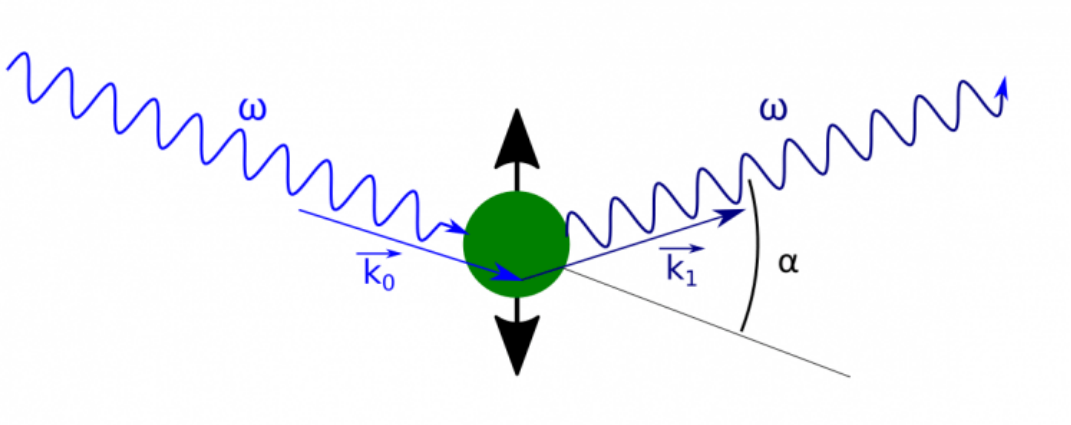

Figure 1 - Schéma de la diffusion de Rayleigh par un électron

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

Chaque électron du nuage électronique d'un atome subit le même phénomène.

Cependant, comme la taille d'un atome est voisine de la longueur d'onde des rayons X, le champ électrique excitateur n'est pas uniforme à l'échelle de l'atome. Deux électrons d'un même atome rayonnent donc des ondes déphasées, qui interfèrent. Pour calculer l'amplitude du champ électrique total rayonné par l'atome, on ne peut pas simplement sommer les contributions de chaque électron pris indépendamment. On a recours à l'intégrale de Fraunhofer, qui permet de calculer pour chaque atome un facteur de forme f intimement lié à la distribution radiale de sa densité électronique et qui caractérise la capacité de l'atome à diffuser un champ électromagnétique. Le facteur de forme dépend naturellement de la nature de l'atome, de son nombre d'électrons, mais aussi de l'angle incident du faisceau.

1.2. Diffusion des rayons X par un cristal

De même qu'au sein d'un atome les électrons diffusent des ondes déphasées, au sein d'une maille cristalline, les atomes rayonnent des ondes déphasées. On définit alors un *facteur de structure F* qui caractérise la diffusion des rayons X par la maille. On somme les contributions (notées f_i) de chaque atome de la maille en les corrigeant par un facteur de déphasage, fonction de leur position dans la maille, position caractérisée par le vecteur $\vec{r_i} = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}$ (où $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont les vecteurs de base définissant la maille, voir le premier article du dossier). On obtient, par sommation sur l'indice *i* repérant les atomes de la maille :

$$F = \sum_i f_i \exp\left[2\pi j \vec{k}.\vec{r_i}\right]$$

où $\vec{k} = \vec{k_1} - \vec{k_0}$ est le *vecteur de diffusion*, différence entre les vecteurs d'onde de l'onde diffusée et de l'onde incidente.

L'amplitude totale de l'onde diffusée par le cristal est alors la somme des amplitudes des ondes diffusées par les mailles en prenant en compte le déphasage des unes par rapport aux autres : un terme $\exp\left[2\pi j\vec{k}.(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})\right]$ traduisant ce déphasage apparaît dans l'expression de l'amplitude totale diffusée *A* :

$$A = \sum_{u,v,w} F \exp\left[2\pi j \vec{k}.(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})\right]$$

u, *v* et *w* sont des entiers naturels. Parcourir les triplets (*u*,*v*,*w*) revient à parcourir l'ensemble des mailles d'un cristal.

En reprenant l'expression de *F* précédente, l'amplitude totale diffusée *A* s'exprime ainsi (l'indice *i* repérant les atomes d'une maille) :

$$A = \sum_{u,v,w}(\sum_i f_i \exp\,[2\pi j\vec{k}.\vec{r_i}])\exp\,[2\pi j\vec{k}.(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})]$$

1.3. Conditions d'observation de la figure de diffraction

On parle de *diffraction* lorsque les phénomènes d'interférence deviennent prépondérants et modulent significativement l'intensité diffusée. Pour cela, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de la distance interatomique. En effet, dans l'expression précédente, si λ est grand devant $1/||\vec{r_i}||$, $\vec{k}.\vec{r_i}$ et $\vec{k}.(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})$ tendent vers zéro, les exponentielles tendent vers 1 et l'amplitude de l'onde diffusée (et donc son intensité) varie peu.

Rappel : l'intensité de l'onde diffusée est proportionnelle au carré du module de son amplitude : $I \propto A^2$

Un cristal est généralement constitué d'un très grand nombre de mailles.

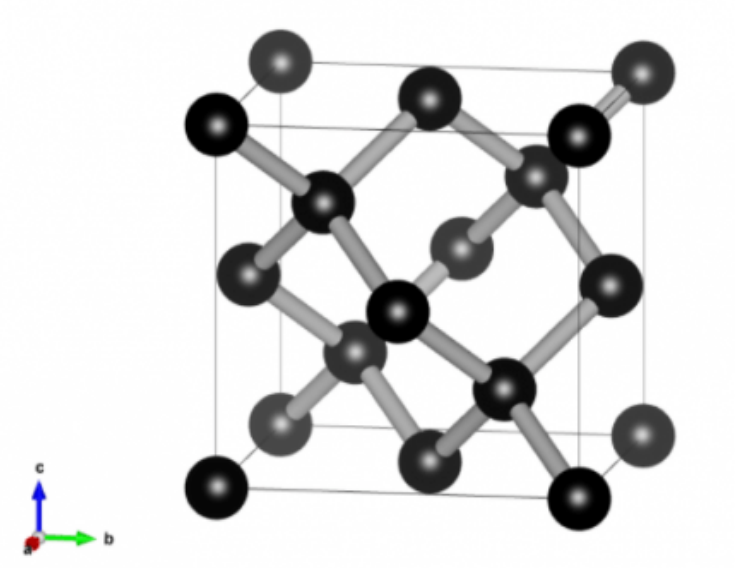

Figure 2 - Maille du diamant

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

Pour s'en convaincre, considérons un cristal de diamant en forme de cube de côté a = 1 mm **(Figure 2)** :

Le volume de ce cube vaut : $V = a^3 = 1 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}^3$.

Comme la masse volumique du diamant vaut ρ = 3,5 × 103 kg.m^{-3}, la masse de ce cristal vaut : $m_{\mathrm{cristal}} = \rho V$ = 3,5 × 10^{-6} kg.

Comme le diamant n'est constitué que d'atomes de carbone, le nombre de moles de carbone dans ce cristal vaut : $n_C = \frac{m_{cristal}}{M_C}$ = 2,9 × 10^{-7} mol, où M_C = 12 g.mol^{-1} est la masse molaire du carbone.

On en déduit que le nombre d'atomes de carbone dans ce cristal est :

$N_C = \frac{n_C}{N_A}$ où N_A = 6,02 × 1023 mol^{-1} désigne le nombre d'Avogadro

Les atomes de carbone sont situés : aux 4 sommets de la maille (ils sont alors partagés entre 8 mailles), aux centres des 6 faces (ils sont alors partagés entre 2 mailles) et dans 4 sites tétraédriques de la maille (ils appartiennent alors en propre à la maille).

Le nombre d'atomes de carbone par maille vaut :

$N_{atomes/maille}$ = 8×1/8 + 6×1/2 + 4 = 8

On en déduit que le nombre de mailles dans le cristal en forme de cube de côté a = 1 mm vaut :

$$N_{mailles} = \frac{N_C}{N_{atomes/maille}} = 2{,}1 \times 10^{16}\ \text{mailles.}$$

1.3.1. Condition de Laue

Du fait du grand nombre de mailles dans un cristal, on admet que l'amplitude de l'onde diffusée *A* n'est non nulle que si le terme de déphasage entre mailles $\exp\,[2\pi j\vec{k}.(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})]$ vaut exactement 1 (autrement, les contributions des différentes mailles s'annulent). Cela implique $\vec{k}.(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})=n$, avec n un entier.

Pour expliciter autrement cette condition, on définit des vecteurs notés $\vec{a^*}$, $\vec{b^*}$ et $\vec{c^*}$ *via* les relations ci-dessous, dans lesquelles V_{maille} désigne le volume de la maille :

$$\vec{a^*}=\frac{\vec{b}\wedge\vec{c}}{V_{maille}};\qquad \vec{b^*}=\frac{\vec{c}\wedge\vec{a}}{V_{maille}}\quad\text{et}\quad \vec{c^*}=\frac{\vec{a}\wedge\vec{b}}{V_{maille}}$$

Le volume de la maille s'exprime par le produit mixte :

$$V_{maille}=\vec{a}.(\vec{b}\wedge\vec{c})=\vec{b}.(\vec{c}\wedge\vec{a})=\vec{c}.(\vec{a}\wedge\vec{b})$$

Les vecteurs $\vec{a^*}$, $\vec{b^*}$ et $\vec{c^*}$ vérifient donc les relations : $\vec{a}.\vec{a^*}=1$, $\vec{b}.\vec{b^*}=1$ et $\vec{c}.\vec{c^*}=1$.

On peut remarquer également que :

$$\vec{b}.\vec{a^*}=0$$

$$\vec{c}.\vec{a^*}=0$$

$$\vec{a}.\vec{b^*}=0$$

$$\vec{c}.\vec{b^*}=0$$

$$\vec{a}.\vec{c^*}=0$$

$$\vec{b}.\vec{c^*}=0$$

Les vecteurs $\vec{a^*}$, $\vec{b^*}$ et $\vec{c^*}$ forment une base d'un réseau que l'on appelle *réseau réciproque*. Ce réseau réciproque est un réseau fictif, sans signification physique réelle, mais « pratique » mathématiquement. En effet, la condition $\vec{k}.(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})=n$, avec *u*, *v*, *w* et *n* des entiers, devient :

$\vec{k}=h\vec{a^*}+k\vec{b^*}+l\vec{c^*}$ avec *h*, *k*, *l* des entiers.

Ainsi, pour que la diffraction ait lieu, le vecteur de diffusion $\vec{k}=\vec{k_1}-\vec{k_0}$ doit être un vecteur du réseau réciproque à coordonnées entières : c'est la *condition de Laue*. Notons que c'est un vecteur normal (perpendiculaire) aux plans d'indices de Miller (*h k l*) !

Cette condition implique que le rayon incident est diffracté dans la même direction que s'il avait été réfléchi par un plan réticulaire d'indice (*h k l*) (**Figure 3**).

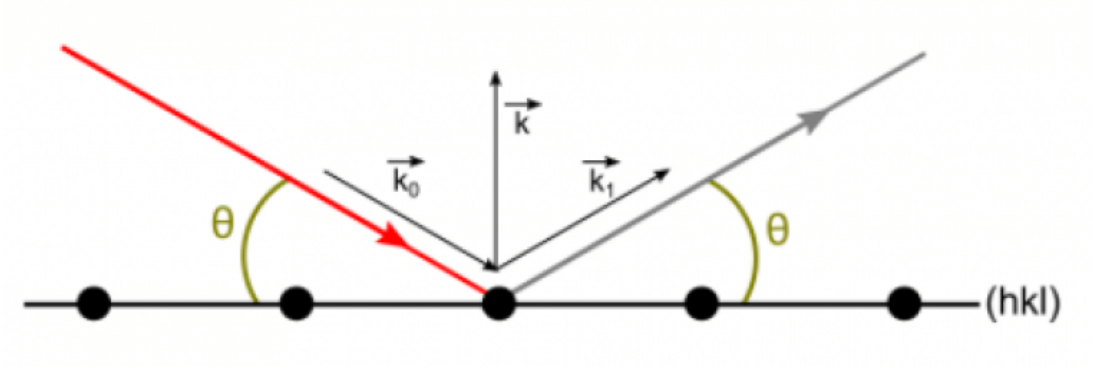

Figure 3 - Géométrie des rayons incidents et diffractés d'après la condition de Laue

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

Ainsi l'angle entre le faisceau diffracté par un plan réticulaire d'indice (*h k l*) et le faisceau incident faisant un angle θ avec ce plan vaut 2 θ.

1.3.2. Loi de Bragg

D'après ce qui précède, on peut considérer que chaque plan réticulaire se comporte comme un miroir vis-à-vis du faisceau incident. Par analogie avec un réseau par réflexion, le fait que les miroirs d'une même famille sont ordonnés provoque l'apparition d'un phénomène de diffraction.

En effet, les plans d'une même famille renvoient le faisceau dans la même direction mais déphasés, ce qui provoque des interférences. Celles-ci sont le plus souvent destructives, mais pour certaines directions, elles sont constructives et un faisceau diffracté peut effectivement être détecté : il s'agit du même type d'interférences que celles générées par un CD (**Figure 4**).

La loi de Bragg relie la distance entre les plans réticulaires d'une même famille à la direction dans laquelle le faisceau diffracté est observé et sa longueur d'onde :

$$2d_{h,k,l}\sin(\theta) \ = \ n\lambda \text{ où } n \text{ est un entier}$$

$d_{h,k,l}$ est la distance entre deux plans consécutifs de la famille d'indices de Miller *h*, *k* et *l*.

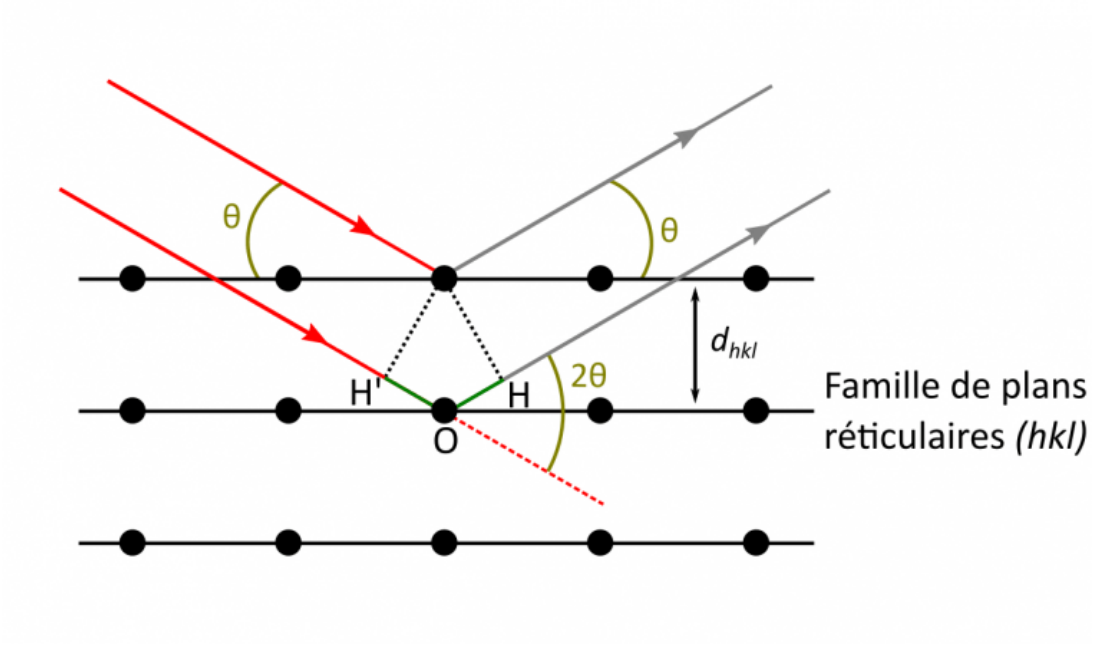

Figure 4 - Le faisceau incident rouge est diffracté par les nœuds de la famille de plans noirs
Le faisceau diffracté est en gris. La différence de marche entre deux rayons du même faisceau incident, diffusés par deux plans successifs, est indiquée en vert. Notons que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel utilisé en optique.

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

La loi de Bragg se démontre géométriquement, en s'assurant que deux rayons parallèles frappant deux plans consécutifs d'une même famille soient en interférence constructive : la différence de chemin optique entre les deux rayons doit ainsi être un multiple entier de la longueur d'onde.

D'après la figure 27, la différence de chemin optique entre les deux rayons frappant deux plans réticulaires consécutifs vaut $\delta = OH' + OH = 2OH = 2d_{h,k,l}\sin(\theta)$.

L'interférence est donc constructive si $\delta = n\lambda \Leftrightarrow 2d_{h,k,l}\sin(\theta) = n\lambda$.

Ceci dit, la loi de Bragg n'en reste pas moins qu'une reformulation de la condition de Laue.

La condition de Laue étant vérifiée, les ondes diffusées par les mailles sont alors en phase : les interférences sont donc constructives, et l'amplitude de l'onde diffusée par le cristal est égale à la l'amplitude de l'onde diffusée par une maille, multipliée par le nombre de mailles. On ne s'intéresse donc, dès lors, qu'au facteur de structure *F* qui caractérise la diffusion par la maille.

1.4. Exemples de calculs de facteurs de structure

Pour un vecteur $\vec{k}$ satisfaisant la condition de Laue, le terme $\vec{k}.\vec{r_i}$ du facteur de structure devient:

$$\vec{k}.\vec{r_i} = (h\vec{a^*} + k\vec{b^*} + l\vec{c^*}).(x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}) = hx_i + ky_i + lz_i.$$

Le facteur de structure de la maille s'écrit alors :

$$F_{h,k,l} = \sum_i f_i \exp\left[2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)\right]$$

Le triplet (x_i, y_i, z_i) correspond aux coordonnées réduites de l'atome, coordonnées dans la base $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$. Ces coordonnées réduites sont comprises entre 0 et 1.

Considérons quelques exemples :

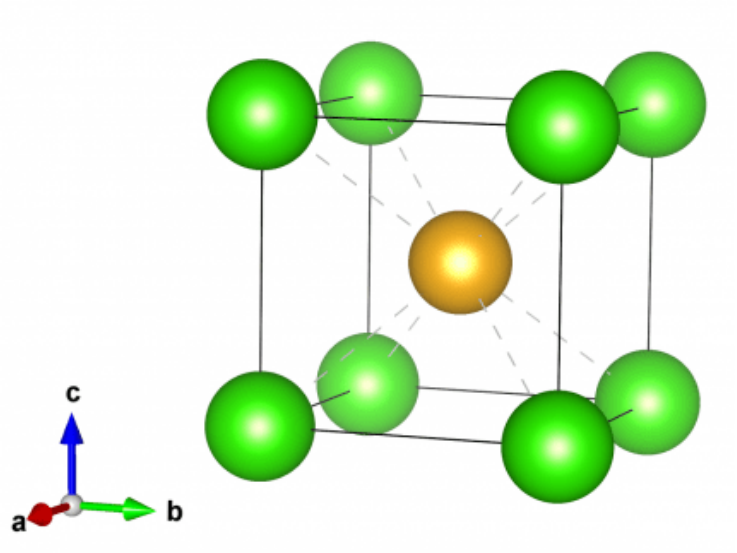

Figure 5 - Maille conventionnelle du chlorure de césium CsCl

Les anions Cl^-, en vert, occupent les sommets du cube et le cation Cs^+, en jaune, occupe le centre du cube).

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

- Dans une maille primitive monoatomique, il n'y a qu'un atome par maille, donc : $F_{h,k,l} = f$. Toutes les familles de plans diffractent donc avec la même intensité.
- Dans une maille de chlorure de césium CsCl (**Figure 5**), les ions Cs^+ et Cl^- forment deux réseaux cubiques primitifs P décalés de (½,½,½)

Il y a un seul ion Cs^+ et un seul ion Cl^- (8 × 1/8 = 1) par maille.

Les coordonnées réduites de l'ion Cl^- sont (0,0,0) et celles de l'ion Cs^+ sont (½,½,½). Alors :

$$F_{h,k,l} = f_{Cl} + f_{Cs}\exp\,[2\pi j(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})] = f_{Cl} + f_{Cs}\exp\,[\pi j(h + k + l)]$$

On remarque que ce facteur de structure est maximal (et donc que les intensités des ondes diffractées seront fortes) si $h + k + l = 2n$, avec n entier ; les deux atomes diffusent alors en phase. Si si $h + k + l = 2n+1$ (avec n entier), les deux atomes diffusent en opposition de phase et le facteur de structure est minimal.

Remarque : Si l'on remplace Cs^+ et Cl^- par deux atomes identiques, comme dans la structure du fer α (cubique centrée), le facteur de structure s'annule dans le second cas, on parle alors d'extinction liée au mode de réseau non primitif.

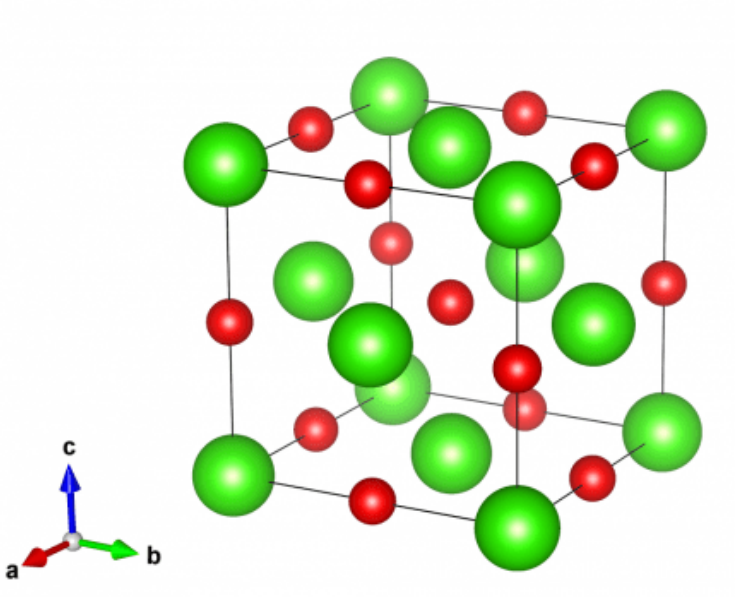

Figure 6 - Maille conventionnelle du chlorure de sodium NaCl

Les ions chlorure Cl^- sont en vert et les ions sodium Na^+ en rouge.

Auteur(s)/Autrice(s) : Gauthier Roisine et Natan Capobianco – Licence : CC-BY-NC-ND

Dans une maille de chlorure de sodium NaCl (**Figure 6**), les ions Na^+ et Cl^- forment deux réseaux cubiques faces centrées F

décalés de (½,½,½).

Il y a 8 × 1/8 + 6 × 1/2 = 4 ions Cl^- par maille et 1 + 12 × 1/4 = 4 ions Na^+ par maille. Les coordonnées réduites des ions Cl^- sont (0,0,0), (½,½,0), (½,0,½), (0,½,½). Les coordonnées réduites des ions Na^+ sont (½,½,½), (0,0,½), (0, ½,0) et (½,0,0).

Le facteur de structure est :

$$F_{h,k,l} = f_{Cl}(1 + \exp\left[2\pi j\frac{h+k}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{h+l}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{k+l}{2}\right]) +$$
$$f_{Na}(\exp\left[2\pi j\frac{h+k+l}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{l}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{k}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{h}{2}\right])$$

On peut reformuler le deuxième terme en le factorisant par $\exp\left[2\pi j\frac{h+k+l}{2}\right] = \exp\left[\pi j(h+k+l)\right]$ et en utilisant le fait que les coordonnées -½ et ½ sont équivalentes par périodicité du réseau. On met ainsi en évidence le décalage de (½,½,½) entre les ions sodium et chlorure :

$$F_{h,k,l} = f_{Cl}(1 + \exp\left[2\pi j\frac{h+k}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{h+l}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{k+l}{2}\right]) +$$
$$f_{Na}(1 + \exp\left[2\pi j\frac{h+k}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{h+l}{2}\right] + \exp\left[2\pi j\frac{k+l}{2}\right])\exp\left[2\pi j\frac{h+k+l}{2}\right]$$

On obtient finalement :

$$F_{h,k,l} = (1 + \exp\left[j\pi(h+k)\right] + \exp\left[j\pi(h+l)\right] + \exp\left[j\pi(k+l)\right])(f_{Cl} + f_{Na}\exp\left[\pi j(h+k+l)\right])$$

Les formidables conséquences de cette dernière formule seront explorées dans le quatrième article !

2. Bibliographie (commune aux quatre articles du dossier)

- *Cours de cristallographie Livre III Première Partie Radiocristallographie Théorique*, R. Gay, Gauthier-Villars et Cie, 1961.
- *Symétrie et Structure*, J. Angenault, Vuibert, 2001.
- *Propriétés physiques des cristaux, leur représentation par des tenseurs et des matrices*, J.F. Nye, Dunod, Paris, 1961.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

Gauthier Roisine

Ancien élève du département de chimie de l'École Normale Supérieure, enseignant à Institut franco-chinois Chimie Pékin

Natan Capobianco

Professeur agrégé de physique-chimie en BCPST au Lycée Albert Schweitzer (Le Raincy)

RELECTURE SCIENTIFIQUE

Gilles Wallez

Professeur de chimie du solide à Chimie ParisTech

MISE EN LIGNE

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE



Creative Commons - Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modifications