

CHAPITRE 1

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE : INTRODUCTION À PARTIR DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX

Ce chapitre contient les éléments et les définitions indispensables à la compréhension des bases de la cristallographie et de la diffraction des rayons X par les cristaux. Il permet d'acquérir ces bases sans grandes difficultés et sans beaucoup de calculs. Le lecteur trouvera dans la partie II la présentation détaillée de la diffraction des rayons X par les cristaux, et notamment l'établissement mathématique détaillé de l'amplitude d'une onde diffractée.

1-1 L'ÉTAT CRISTALLIN IDÉAL

La figure 1-1-cadre a représente très schématiquement un polymère tel que le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Dans un tel matériau, il existe un arrangement très régulier le long d'une chaîne. Il y a un ordre de position assez marqué, à une dimension, sur une longue distance. La figure 1-1-cadre b représente un cristal liquide dans une phase nématique (affichage). Les molécules sont très allongées et leurs grands axes s'alignent à peu près parallèlement entre eux. Indiquons par exemple la molécule suivante :

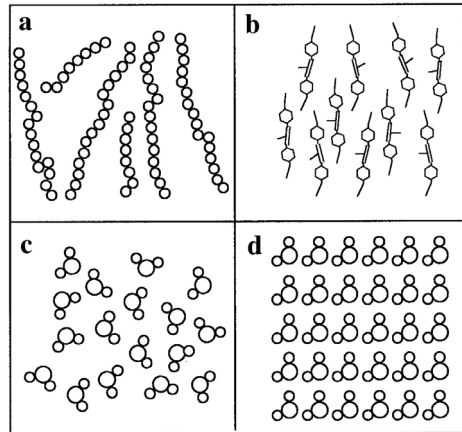
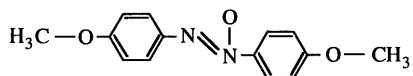


Figure 1-1



Il y a un ordre d'orientation, très anisotrope : la symétrie se rapproche d'une symétrie cylindrique.

La figure 1-1-cadre c représente un liquide. Il peut y avoir un ordre à courte distance et isotrope, du fait d'éventuelles interactions dipolaires, mais seulement en moyenne dans le temps ; en effet, dans un repère donné, les molécules changent d'orientation en permanence. En moyenne dans le temps, la symétrie est une symétrie sphérique. Un corps solide amorphe peut être représenté de manière analogue, mais le désordre est figé.

La figure 1-1-cadre d représente un cristal. Dans un tel matériau, il y a un arrangement rigoureusement périodique d'atomes, c'est à dire un ordre à très longue distance dans toutes les directions de l'espace. Seuls des défauts, comme la présence d'atomes étrangers, viennent perturber localement l'ordre : ce dernier est seulement presque parfait.

Un cristal présente un ordre de position *et* d'orientation à très longue distance. Un cristal liquide de type nématique présente seulement un ordre d'orientation à longue distance. Un liquide présente seulement un ordre à très courte distance. L'expression « cristal liquide » n'indique pas l'état de la matière, mais signifie seulement que le degré d'ordre est intermédiaire entre l'ordre parfait présent dans un cristal idéal et le désordre présent dans un liquide. Un gaz ne présente aucun ordre, même à courte distance, car deux molécules peuvent être en contact, puis très loin l'une de l'autre tout de suite après.

L'état cristallisé est l'état solide le plus fréquent. La matière cristallisée ne se présente pas nécessairement sous la forme d'un cristal parfait tel qu'il est dessiné à la figure 1-1-d. Un fil de fer, une plaque en acier ou en aluminium, une pierre ou un grain de sable sont constitués de très petits cristaux orientés au hasard les uns par rapport aux autres et « soudés » entre eux. Un tel ensemble de petits cristaux présente nécessairement des propriétés physiques isotropes, ce qui n'est généralement pas le cas d'un seul petit cristal pris isolément, et appelé monocristal. Un monocristal présente dans tout son volume le même ordre atomique tel que celui représenté à la figure 1-1-d.

⇒ *La cristallographie s'intéresse principalement aux cristaux pris séparément les uns des autres, c'est-à-dire aux monocristaux schématisés à la figure 1-1-d.*

1-2 DIFFUSION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES PAR UN ATOME

Soumis au champ électrique d'une onde électromagnétique, un électron entre en vibration forcée et, de ce fait, devient une source de rayonnement électromagnétique de même fréquence que le rayonnement incident. C'est pourquoi on dit que l'électron diffuse le rayonnement incident. Un atome est constitué par un noyau entouré d'électrons. En ce qui concerne la diffusion des ondes incidentes, la présence du noyau, plus précisément des protons, peut être négligée du fait que la masse d'un proton est largement supérieure à celle d'un électron (voir chapitre 6 § 6-6-1). Les électrons de l'atome diffusent les ondes incidentes dans toutes les directions de l'espace (Figure 1-2).

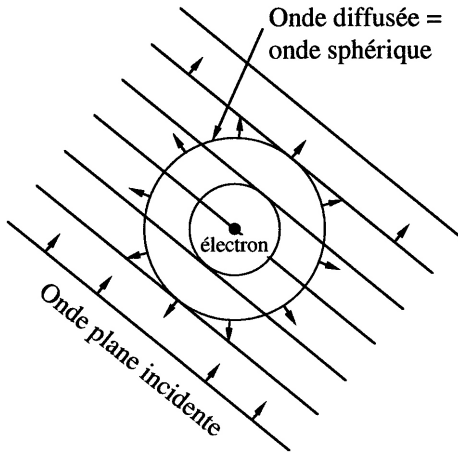


Figure 1-2

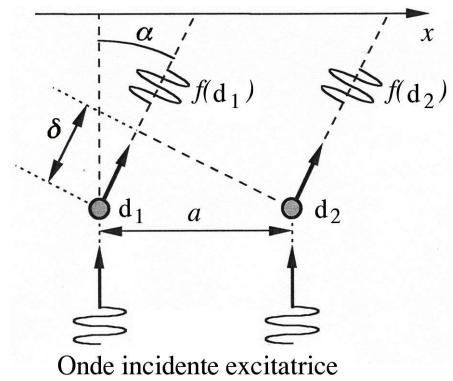


Figure 1-3

1-3 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UNE RANGÉE D'ATOMES

1-3-1 Interférences et diffraction

1-3-1-1 Interférences entre deux ondes issues de deux diffuseurs identiques

Considérons deux diffuseurs *identiques* d_1 et d_2 recevant une onde excitatrice de longueur d'onde λ . Pour simplifier, supposons que cette onde arrive perpendiculairement à la droite joignant les deux diffuseurs (Figure 1-3). Étudions les interférences à l'infini entre les ondes issues de d_1 et d_2 .

Les diffuseurs auront le même pouvoir de diffusion f puisqu'ils sont identiques et l'amplitude de l'onde issue d'un diffuseur sera proportionnelle au pouvoir de diffusion f de celui-ci. On peut noter $f e^{j\varphi_1}$ et $f e^{j\varphi_2}$ les amplitudes complexes des ondes issues de d_1 et d_2 , où f est l'amplitude de l'onde issue de d_1 ou d_2 . La différence $\varphi_2 - \varphi_1$ représente le déphasage entre les deux ondes. On peut donc représenter ces ondes par des vecteurs dans le plan complexe : le module d'un vecteur représentera l'amplitude d'une onde diffusée et l'angle de ce vecteur avec l'axe des réels représentera le déphasage de l'onde par rapport à une origine arbitraire.

Lorsqu'il y a interférences, l'amplitude résultante F sera représentée dans le plan complexe par la somme des vecteurs représentant les deux ondes (construction de Augustin Fresnel, 1788-1827, physicien français) : $f e^{j\varphi_1}$ et $f e^{j\varphi_2}$. Le déphasage $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ entre ces deux ondes diffusées est proportionnel à la différence de marche δ : une différence de marche d'une longueur d'onde λ correspond à un déphasage de 2π (Figure 1-3). On a donc :

$$\frac{\varphi}{2\pi} = \frac{\delta}{\lambda} = \frac{a \sin \alpha}{\lambda}$$

On remarque immédiatement que φ sera nettement différent de 0 si λ et δ sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire si λ est de l'ordre de grandeur de la distance entre diffuseurs. Les distances interatomiques étant de quelques Å, il faut que λ soit de l'ordre de 1 ou 2 Å. Pour fixer de manière simple l'origine arbitraire des phases, prenons $\varphi_1 = 0$, et donc $\varphi_2 = \varphi$. Une construction de Fresnel est indiquée à la figure 1-4. Lorsque la direction d'observation α varie de 0 à 90°, le déphasage $\varphi = (2\pi a/\lambda)\sin\alpha$ augmente progressivement, l'amplitude résultante varie suivant la loi $F = 2f \cos(\varphi/2)$, et l'intensité suivant la loi $I = 4f^2 \cos^2(\varphi/2)$. Par exemple, sur la figure 1-4, F prend successivement les valeurs suivantes :

F_0 avec un déphasage $\varphi = 0$	F_1 avec un déphasage $\varphi \approx 30^\circ$
F_2 avec un déphasage $\varphi \approx 70^\circ$	F_3 avec un déphasage $\varphi \approx 150^\circ$
F_4 avec un déphasage $\varphi = 180^\circ$... etc

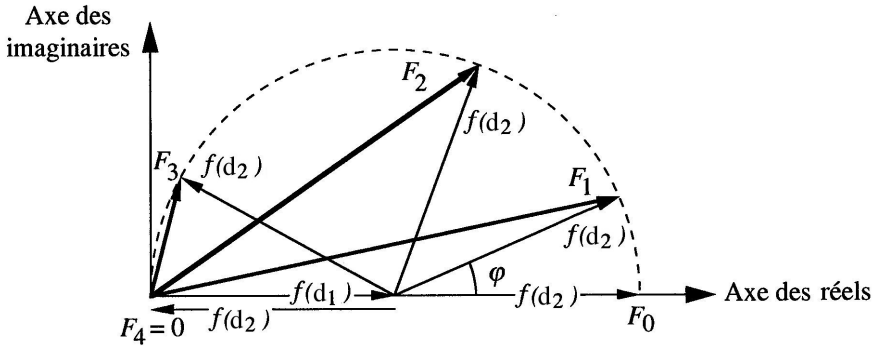


Figure 1-4

On remarque que l'amplitude F de l'onde résultante, ainsi que son intensité, diminuent de manière continue entre un maximum F_0 (F_0^2 pour l'intensité) et un minimum qui vaut 0 (en F_4 sur la figure 1-4).

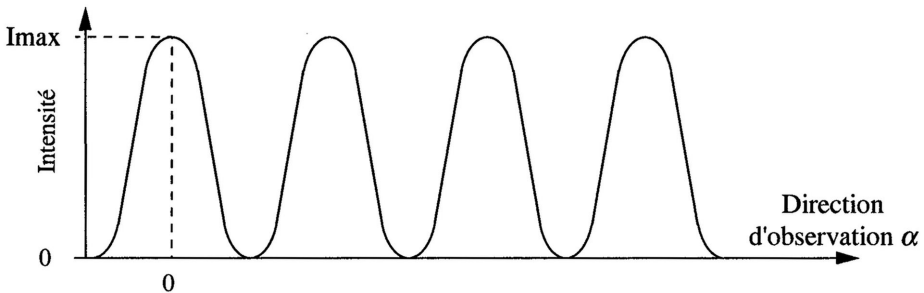


Figure 1-5

Il n'y a donc que dans les directions correspondant à un déphasage $\varphi = (2k+1)\pi$, où k est un nombre entier, que l'intensité résultante sera rigoureusement nulle. Dans toutes les autres directions l'intensité résultante ne sera pas nulle. En fonction de la direction d'observation α la variation d'intensité est représentée à la figure 1-5.

1-3-1-2 Diffraction par des diffuseurs identiques espacés périodiquement

Considérons maintenant un ensemble d'atomes identiques situés sur une droite, et régulièrement espacés de a , c'est-à-dire disposés de manière périodique (Figure 1-6). Ces atomes constituent un ensemble de diffuseurs identiques.

Pour simplifier, supposons que l'onde excitatrice incidente arrive perpendiculairement à la rangée de diffuseurs. Pour établir comment varie l'intensité avec la direction d'observation α , reprenons la construction de Fresnel avec, par exemple, 100 diffuseurs identiques d_i . Appelons φ la différence de phase entre les ondes émises par deux diffuseurs successifs d_n et d_{n+1} . Appelons f l'amplitude de l'onde émise par chaque diffuseur.

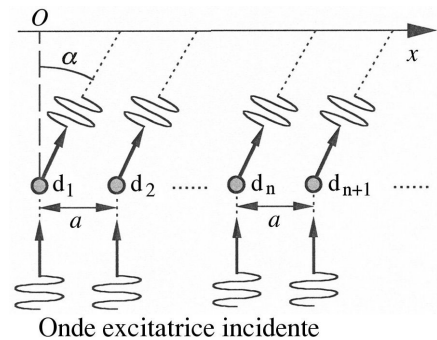


Figure 1-6

Si $\varphi = 2k\pi$, k entier, tous les diffuseurs émettent en phase. L'intensité résultante vaudra $(100f)^2$. Dans la construction de Fresnel, tous les vecteurs élémentaires représentant les amplitudes des ondes diffusées seront alignés (Figure 1-7).

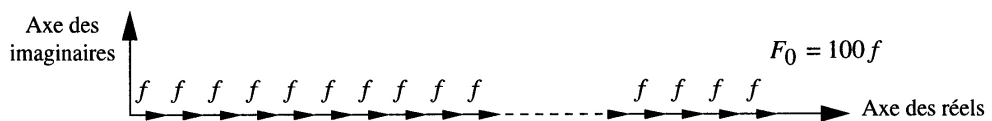


Figure 1-7

Si φ s'écarte de $\Delta\varphi$ de la valeur $2k\pi$, les vecteurs ne seront plus alignés, mais vont « s'enrouler sur un cercle » comme sur les figures 1-8 et 1-9. La figure 1-8 représente le cas où, pour 100 diffuseurs, φ s'écarte de $\Delta\varphi = \pi/100$ ($= 1,8^\circ$) de la valeur $2k\pi$ correspondant à un maximum. Si on augmente cet écart jusqu'à la valeur $2\pi/100$ ($= 3,6^\circ$), la somme vectorielle sera nulle puisque les 100 vecteurs élémentaires « seront sur le pourtour d'un cercle complet » (figure 1-9). On voit donc que l'intensité résultante décroît extrêmement rapidement dès que l'on s'écarte légèrement d'une direction où tous les diffuseurs émettent en phase. Cette décroissance est d'autant plus rapide que le nombre de diffuseurs est grand : dans un cristal, sur une distance de 1 mm, on a environ 10^7 atomes c'est à dire 10^7

diffuseurs, en prenant 1\AA comme distance interatomique. Dans ce cas, on imagine sans peine la vitesse de décroissance avec l'écart $\Delta\varphi$ à $2k\pi$.

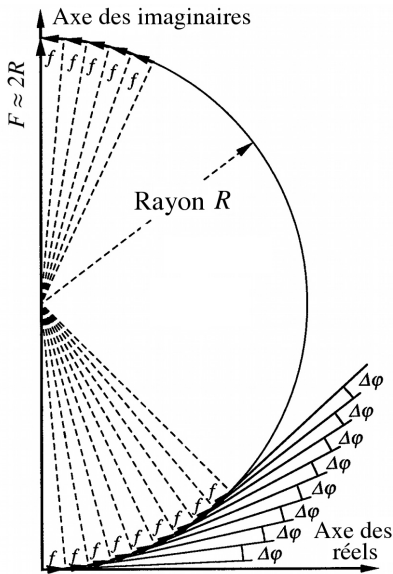


Figure 1-8

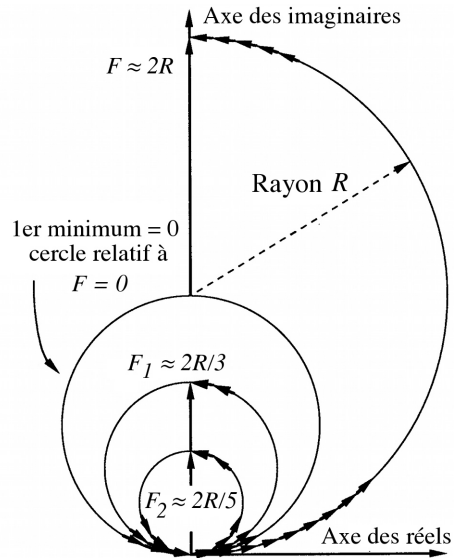


Figure 1-9

En augmentant encore l'écart $\Delta\varphi$ à la valeur $2k\pi$, les vecteurs élémentaires vont « s'enrouler » sur des cercles de plus en plus petits, puisque la longueur curviligne totale de tous les vecteurs élémentaires est constante. Après un premier minimum égal à 0, chaque fois que la somme vectorielle F correspondra à un diamètre de cercle, on aura un maximum appelé maximum secondaire : F_1, F_2 sur la figure 1-9. Appelons R le rayon du demi-cercle engendré lorsque φ s'écarte de $\pi/100$ de $2k\pi$. L'amplitude résultante est représentée dans ce cas par $2R$.

$$\text{si } \varphi = 2k\pi + \pi/100 \qquad F \propto 2R \quad \text{et} \quad I \propto 4R^2$$

On peut facilement, et avec une excellente approximation, calculer les intensités des maxima secondaires par rapport à l'intensité du maximum principal (Figure 1-10). Du fait du nombre très élevé de diffuseurs, on peut égaler l'amplitude du maximum principal au demi-périmètre du cercle de rayon R de la figure 9. Nous aurons donc :

$$F_0 \propto \pi R \qquad \text{et} \qquad I_0 \propto \pi^2 R^2$$

La somme vectorielle sera nulle lorsque les vecteurs élémentaires seront sur un cercle complet, c'est à dire « feront un tour ». Le premier maximum secondaire sera obtenu lorsque les vecteurs élémentaires « feront un tour et demi », c'est à dire pour une somme vectorielle proportionnelle à $2R/3$; en effet, en appelant F_1 le diamètre du cercle correspondant au premier maximum secondaire, on aura : $\pi R = 3/2\pi F_1$.

On a donc : $F_1 \propto 2R/3$ et $I_1 \propto 4R^2/9$

Le second maximum secondaire sera obtenu lorsque les vecteurs élémentaires « feront deux tours et demi », c'est à dire pour une somme vectorielle F_2 telle que $\pi R = 5/2\pi F_2$:

$$F_2 \propto 2R/5 \quad \text{et} \quad I_2 \propto 4R^2/25$$

Le troisième maximum secondaire sera associé à la valeur $2R/7$:

$$F_3 \propto 2R/7 \quad \text{et} \quad I_3 \propto 4R^2/49 \quad \text{etc.}$$

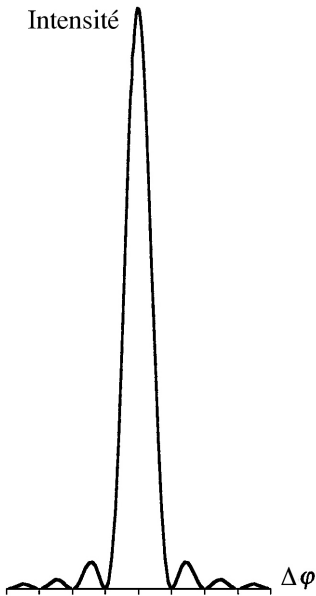


Figure 1-10

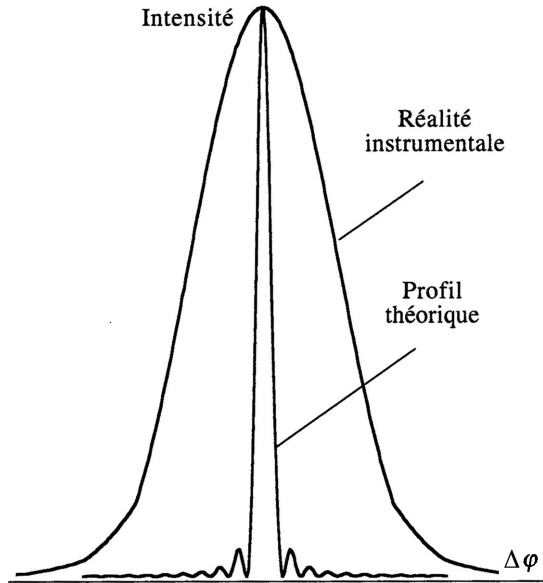


Figure 1-11

Enfin, chaque fois que les vecteurs élémentaires « feront un nombre entier de tours », l'intensité sera nulle. Les intensités des différents maxima secondaires, rapportées au maximum principal, valent :

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{4R^2}{9\pi^2 R^2} = 0,0450 \quad \frac{I_2}{I_0} = \frac{4R^2}{25\pi^2 R^2} = 0,0162 \quad \frac{I_3}{I_0} = \frac{4R^2}{49\pi^2 R^2} = 0,0083 \quad \text{etc.}$$

Le calcul exact de ces rapports sera fait au chapitre 8 annexe 8-A1. Nous verrons que nous retrouverons, à quelques % près, ces mêmes chiffres. On voit que les maxima secondaires sont très faibles par rapport au maximum principal. *Ces maxima secondaires sont toujours négligeables, car ils sont totalement « intégrés » dans la largeur instrumentale d'une raie et donc invisibles* (Figure 1-11), *sauf dans des cas très particuliers* (voir le calcul ci-après). En effet, à titre d'exemple, on peut calculer la variation angulaire de direction de diffraction

$\Delta\alpha$ entre un maximum principal situé dans la direction α_0 et le premier maximum secondaire, pour montrer que les maxima secondaires sont « collés » au maximum principal.

La relation entre l'angle α donnant la direction de diffraction et le déphasage φ entre les ondes issues de deux diffuseurs s'écrit :

$$\sin\alpha = \frac{\delta}{a} = \frac{\varphi}{2\pi} \frac{\lambda}{a} \quad (\text{Figure 1-12})$$

Le maximum principal sera obtenu pour $\varphi = 2\pi$, donc pour :

$$\sin\alpha_0 = \frac{\lambda}{a}$$

Pour 100 diffuseurs, le premier maximum secondaire sera situé à α_{01} . Calculons cet angle. Dans ce cas le déphasage entre deux diffuseurs consécutifs vaudra $\varphi = 2\pi + 3\pi/100$.

Nous aurons donc :

$$\sin\alpha_{01} = \frac{2\pi + \frac{3\pi}{100}}{2\pi} \left(\frac{\lambda}{a} \right) = \left(1 + \frac{3}{200} \right) \left(\frac{\lambda}{a} \right)$$

Calculons numériquement l'écart angulaire $\Delta\alpha = \alpha_{01} - \alpha_0$, avec $\lambda/a = 1/10$.

$$\sin\alpha_0 \text{ et } \sin\alpha_{01} \text{ valent : } \quad \sin\alpha_0 = \frac{1}{10} \quad \text{et} \quad \sin\alpha_{01} = \frac{1}{10} + \frac{3}{2000}.$$

Le calcul numérique donne $\Delta\alpha = \alpha_{01} - \alpha_0 = 0,086^\circ$

Conclusions :

1- Les maxima secondaires ne seront visibles que lorsque le nombre de diffuseurs sera très faible. On s'éloigne donc très nettement d'un vrai cristal.

2- Au contraire, dans le cas d'un cristal ayant un grand nombre de diffuseurs, on imagine sans peine le résultat pour $\Delta\alpha$ correspondant, par exemple, à 10^7 diffuseurs ! Contrairement aux interférences entre deux ondes diffusées, l'intensité, que l'on appelle *diffractée*, résultant des interférences entre un très grand nombre d'ondes issues de diffuseurs espacés avec toujours le même intervalle, est nulle sauf dans quelques directions privilégiées comme cela est indiqué à la figure 1-13. C'est ce que l'on appelle la *diffraction par un ensemble périodique*. Chaque direction de diffraction correspond à un déphasage de $\varphi = 2k\pi$ entre deux diffuseurs successifs, avec k entier.

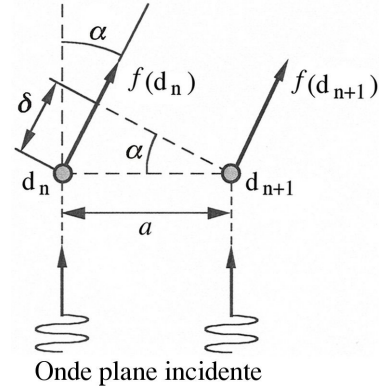


Figure 1-12