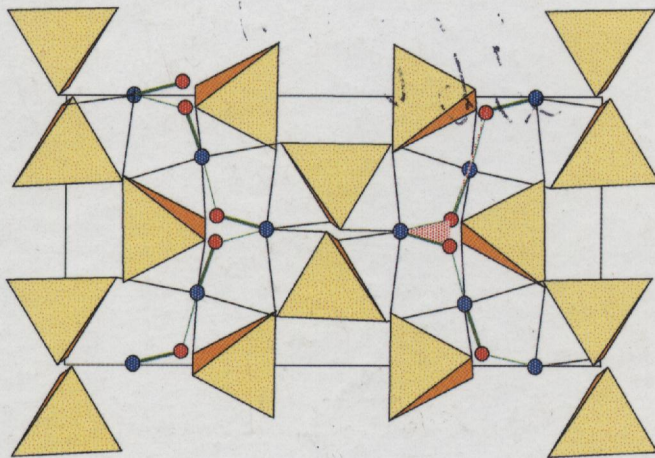


**Jean Protas**

2<sup>e</sup> CYCLE • DEA • ÉCOLES D'INGÉNIEURS

# **Diffraction des rayonnements**

**Introduction aux concepts et méthodes**



**Préface de Hubert Curien**

**DUNOD**



# Table des matières

## Avant-propos

## CHAPITRE 1 • Introduction

- 1.1 Rayonnements et particules ; rayons X, électrons, neutrons
- 1.2 Généralités sur les interactions particules-matière
- 1.3 Sections efficaces de diffusion
- 1.4 Propriétés comparatives des rayons X, électrons et neutrons
  - 1.4.1 Rayons X
  - 1.4.2 Électrons
  - 1.4.3 Neutrons
- 1.5 Importance des rayons X

## CHAPITRE 2 • Production, mécanismes d'émission et détection des rayons X.

### Mesure des intensités diffractées

- 2.1 Production des rayons X
  - 2.1.1 Les tubes à rayons X
- 2.2 Mécanismes de production des rayons X
  - 2.2.1 Spectre continu
  - 2.2.2 Spectre de raies
- 2.3 Le rayonnement synchrotron. Synchrotron à rayons X
- 2.4 Détection des rayons X. Mesure de l'intensité des faisceaux
  - 2.4.1 Écrans fluorescents
  - 2.4.2 Films photographiques
  - 2.4.3 Détecteurs ponctuels d'impulsions
  - 2.4.4 Compteurs à localisation d'impulsion
  - 2.4.5 Traitement des mesures. Évaluation des erreurs statistiques

## CHAPITRE 3 • Interaction des rayons X avec la matière

- 3.1 Introduction
- 3.2 Absorption des rayons X
  - 3.2.1 Phénomène macroscopique – Coefficient d'absorption
  - 3.2.2 Variation de  $\mu$  avec la longueur d'onde
  - 3.2.3 Rayonnement de fluorescence
  - 3.2.4 Variation de  $\mu$  avec le numéro atomique
  - 3.2.5 Applications de l'absorption en cristallographie
  - 3.2.6 Calcul du coefficient d'absorption massique d'une substance

xv

1

1

2

3

4

5

6

6

7

8

8

8

11

12

14

22

25

25

25

27

30

34

38

38

38

38

39

40

40

41

43



3.3	Diffusion des rayons X	46
3.3.1	Diffusion incohérente ou diffusion Compton	46
3.3.2	Diffusion cohérente des rayons X (diffusion Thomson)	48
<b>CHAPITRE 4 • Théorie géométrique de la diffraction des rayons X par les substances cristallines et techniques de mise en œuvre</b>		<b>73</b>
4.1	Introduction	73
4.2	Théorie géométrique de la diffraction par les milieux périodiques tridimensionnels	73
4.2.1	Diffraction par un réseau unidimensionnel	73
4.2.2	Diffraction par un réseau bidimensionnel	74
4.2.3	Diffraction par un réseau tridimensionnel	75
4.2.4	Seconde interprétation des phénomènes de diffraction	75
4.2.5	Construction d'Ewald	76
4.2.6	Relation de Bragg	77
4.3	Détermination des paramètres et étude de la symétrie du réseau réciproque par diffraction des rayons X sur monocristal	79
4.3.1	Méthode du cristal tournant	79
4.3.2	Méthode du rétigraphe de de Jong – Bouman	84
4.3.3	Autres techniques d'enregistrement du réseau réciproque sur film	89
4.3.4	Diffractomètres automatiques à monocristaux	93
4.4	La méthode de Laue	96
4.4.1	Principe	96
4.4.2	Construction géométrique et interprétation du diagramme de Laue	97
4.4.3	Zones d'un cliché de Laue	97
4.4.4	Étude de la symétrie cristalline par la méthode de Laue	98
4.4.5	Applications	99
4.5	Diffraction par une poudre cristalline	99
4.5.1	Théorie du phénomène	99
4.5.2	Méthode de Debye-Scherrer	100
4.5.3	Méthode de Seeman-Bohlin	100
4.5.4	Montage Debye-Scherrer à focalisation	102
4.5.5	Diffractomètre à poudre et à compteur	102
4.5.6	Détermination du système cristallin et indexation des raies d'un diagramme de poudres	103
4.6	Isolement d'une radiation monochromatique à l'aide d'un monochromateur	106
4.6.1	Spectrométrie des rayons X	106
4.6.2	Monochromateur à monocristal	107
4.6.3	Application des monochromateurs	109
<b>CHAPITRE 5 • Théorie physique de la diffraction des rayons X par les cristaux</b>		<b>111</b>
5.1	Intensité diffractée par un petit cristal	111
5.1.1	Cadre dans lequel est développée la théorie	111
5.1.2	Modélisation	111
5.1.3	Étude de la fonction d'interférence	114
5.1.4	Détermination de la dimension moyenne des domaines de cohérence par la méthode des poudres	116



5.1.5	Fonction d'interférence et domaine de cohérence	118
5.1.6	Facteur de forme des domaines de diffraction	118
5.1.7	Exemples de domaines de diffraction	119
5.1.8	Facteur de structure	119
5.1.9	Formulation mathématique de la diffraction à partir de la transformée de Fourier	122
5.1.10	Intensité diffractée. Loi de Friedel	124
5.1.11	Les onze classes de symétrie de diffraction des rayons X	125
5.1.12	Exception à la loi de Friedel : le cas des atomes diffuseurs anormaux	125
5.1.13	Phase des facteurs de structure de réflexions équivalentes par symétrie	127
5.2	Recherche des groupes spatiaux à partir des diagrammes de diffraction des rayons X	129
5.2.1	Extinctions systématiques provoquées par un mode de réseau non primitif	129
5.2.2	Extinctions systématiques provoquées par la présence d'opérateurs de symétrie translatatoire	132
5.2.3	Extinctions provoquées par la présence simultanée de modes de réseau et d'opérateurs de symétrie translatatoire	136
5.2.4	Unicité de la détermination des groupes spatiaux à partir des diagrammes de diffraction X	137
5.2.5	Tables de Cristallographie et extinctions systématiques	137
5.3	Pouvoir réflecteur d'un cristal en théorie cinématique. Intensité intégrée cinématique	139
5.3.1	Étude de l'intensité diffractée par un petit cristal unique passant à la condition de Bragg	140
5.3.2	Signification du facteur de Lorentz	144
5.3.3	Le facteur de Lorentz dans le cas général du cristal tournant	145
5.4	Facteur de Lorentz dans le cas d'un montage de diffraction par une poudre	146
5.5	Quelques éléments sur la diffraction des rayons X par les cristaux parfaits. Théorie dynamique. Extinction	148
5.5.1	Diffraction par un cristal idéalement parfait. Extinction primaire	148
5.5.2	Diffraction par un cristal idéalement imparfait. Extinction secondaire	150
<b>CHAPITRE 6 • Diffraction par les solides imparfaits : cristaux et solides amorphes. Quelques exemples</b>		<b>152</b>
6.1	Effet des vibrations thermiques sur les intensités diffractées par un petit cristal	152
6.1.1	Variation de l'amplitude de vibration avec la température	157
6.1.2	Détermination du facteur d'agitation thermique isotrope par la méthode de Wilson	158
6.1.3	Détermination approchée de $B$ et $K$ par la méthode des zones de Wilson	159
6.1.4	Modélisation de l'agitation thermique anisotrope	159
6.1.5	Expressions diverses utilisées pour représenter les coefficients d'agitation thermique anisotrope	161
6.1.6	Passage du modèle isotrope au modèle anisotrope	161
6.1.7	Introduction des vibrations anharmoniques. Développement de Gram-Charlier	162
6.1.8	Symétrie de site et symétrie des tenseurs	166
6.2	Diffraction par les solides amorphes	167
6.2.1	Applications simples de la formule de Debye	169
6.2.2	Cas général	170
<b>CHAPITRE 7 • Transformée de Fourier du facteur de structure. Densité électronique</b>		<b>172</b>
7.1	Expression générale de la densité électronique	172
7.2	Calcul de la densité électronique	173



7.3	Ensemble complet minimal d'observations pour le calcul de $\rho(\mathbf{r})$	174
7.4	Effet de la limitation des termes de la série de Fourier. Résolution	174
7.5	Estimation de la précision d'une carte de densité électronique	176
7.6	Projection de la densité électronique sur un plan	178
7.7	Projection de la densité électronique sur un axe	179
7.8	Sections planes de la densité électronique	179
7.9	Utilisations particulières des séries de Fourier pour la mise en évidence de la densité électronique. Séries « différence »	180
<b>CHAPITRE 8 • Notions sur la détermination des structures cristallines par diffraction X</b>		<b>182</b>
8.1	Introduction. Position du problème	182
8.2	Méthodes indirectes	182
8.2.1	Méthode d'essais et erreurs	182
8.2.2	Méthode de la fonction de Patterson	183
8.2.3	Méthode de l'atome lourd	195
8.3	Méthodes visant la détermination directe des phases dans l'espace de diffraction	201
8.3.1	Méthode des substitutions isomorphes	201
8.3.2	Méthode utilisant la diffusion anormale	202
8.3.3	Méthodes mettant en jeu des relations entre facteurs de structure	205
8.4	Amélioration d'une structure approchée. Méthode des moindres carrés	229
8.4.1	Calcul des dérivées	232
8.4.2	Les critères de convergence du modèle	233
8.4.3	Précision des résultats	233
<b>CHAPITRE 9 • Diffraction des électrons</b>		<b>236</b>
9.1	Longueur d'onde associée à un électron	236
9.2	Caractéristiques de la diffraction des électrons par les matériaux cristallins	237
9.2.1	Interaction des électrons avec la matière, facteur de diffusion atomique pour les électrons	237
9.2.2	Absorption des électrons par la matière	239
9.2.3	Détection des électrons	239
9.2.4	Diffraction des électrons et sphère d'Ewald	240
9.2.5	Interactions dynamiques	241
9.3	Mise en œuvre de la diffraction électronique	242
9.3.1	Lames minces de surface étendue	242
9.3.2	Cristallites de très faibles dimensions. Microdiffraction	242
<b>CHAPITRE 10 • Diffraction des neutrons par les cristaux</b>		<b>247</b>
10.1	Production des neutrons thermiques	247
10.2	Propriétés de base des neutrons	249



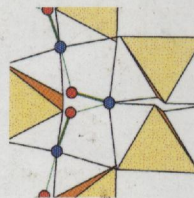
10.3	Propriétés du neutron en tant que particule utilisée en diffraction ou diffusion	249
10.4	Détection des neutrons	250
10.5	Diffusion du neutron par un noyau	251
10.6	Diffusion et absorption des neutrons	252
10.7	Effet du spin nucléaire. Diffusion cohérente et incohérente	253
10.8	Effet isotopique	255
10.9	Analogie avec les rayons X	255
10.10	Diffraction magnétique des neutrons	255
10.11	Intensité diffractée nucléaire et magnétique	256
<b>CHAPITRE 11 • Aperçu sur les apports récents de la diffraction X à l'étude de la densité électronique précise dans les matériaux</b>		<b>260</b>
11.1	Modélisation de la densité électronique	260
11.2	Modèle multipolaire de la déformation de la densité de valence	262
11.3	Cartographie de la densité de déformation	264
11.4	Relations entre populations multipolaires et populations des orbitales atomiques	266
11.5	Topologie de la densité électronique. Traitement de la densité totale	267
11.6	Potentiel électrostatique	271
11.7	Autres propriétés déductibles de la connaissance de la densité électronique	272
<b>ANNEXE A • Rappels de cristallographie</b>		<b>275</b>
A.1	Cristal, réseau, motif	275
A.2	Nœud, rangée, plan réticulaire, maille	275
A.3	Réseau réciproque	277
A.4	Homothéties du réseau réciproque	279
A.5	Équation d'un plan réticulaire	280
A.6	Indices d'une rangée intersection de deux plans réticulaires	280
A.7	Indices d'un plan réticulaire défini par deux rangées du plan	280
A.8	Indices de la rangée intersection de plusieurs plans réticulaires	280
A.9	Changements de repère dans les réseaux	281
A.9.1	Matrice de changement de repère dans le réseau direct	281
A.9.2	Transformation des indices des plans ( <i>hkl</i> )	281
A.9.3	Changements de repères successifs	282
A.9.4	Matrice de changement de repère dans le réseau réciproque	282
A.9.5	Transformation des indices d'une rangée [ <i>uvw</i> ] du réseau direct	282
A.9.6	Relation entre [ <i>M</i> ] et [ <i>M*</i> ]	282



<b>A.10</b>	<b>Symétrie dans les réseaux et dans les cristaux</b>	283
A.10.1	Représentation matricielle des opérateurs de symétrie	283
A.10.2	Combinaisons des opérateurs de symétrie. Groupes ponctuels ou classes de symétrie	284
A.10.3	Degré de symétrie	284
A.10.4	Contraintes dans les différentes mailles élémentaires des sept systèmes cristallins	284
A.10.5	Modes de réseau à maille multiple	284
<b>A.11</b>	<b>Symétrie de position dans les cristaux</b>	285
A.11.1	Opérateurs directs	285
A.11.2	Opérateurs inverses	285
<b>A.12</b>	<b>Association des opérateurs de symétrie de position. Groupes spatiaux</b>	286
A.12.1	Notation des groupes spatiaux	286
A.12.2	Unité asymétrique, positions équivalentes, positions générales, symétrie d'un site, positions spéciales	286
<b>ANNEXE B • Fonction de Dirac. Produit de convolution</b>		<b>288</b>
<b>B.1</b>	<b>Fonction de Dirac</b>	288
B.1.1	Définition	288
B.1.2	Transformée de Fourier de la fonction de Dirac	288
B.1.3	Fonction de Dirac translaturée $\delta(r - a)$	289
B.1.4	Transformée de Fourier de $\delta(r - a)$	289
B.1.5	Réseau infini unidimensionnel de fonctions $\delta$ d'espacement $a$	289
B.1.6	Transformée de Fourier d'un réseau infini unidimensionnel de fonctions $\delta$ d'espacement $a$	290
B.1.7	Étude de la fonction $F(R) = \sum_u e^{2\pi i u a R}$	290
B.1.8	Variations de $P$	291
B.1.9	Intensité des maximums-maximorum	292
<b>B.2</b>	<b>Produit de convolution</b>	292
B.2.1	Définition	292
B.2.2	Commutativité	292
B.2.3	Transformée de Fourier du produit de convolution	293
B.2.4	Convolution d'une fonction par une fonction pointue de petite largeur. Cas de la fonction de Dirac	294
B.2.5	Convolution d'une fonction par une fonction de Dirac translaturée $\delta(r - a)$	294
B.2.6	Convolution d'une fonction par une distribution unidimensionnelle périodique de fonctions $\delta$ d'espacement $a$	294
<b>ANNEXE C • Liste non exhaustive de logiciels utilisés en cristallographie et diffraction des rayonnements par les cristaux</b>		<b>295</b>
<b>ANNEXE D • Constantes Physiques</b>		<b>303</b>
<b>Index</b>		<b>305</b>



SCIENCES SUP



Jean Protas

# DIFFRACTION DES RAYONNEMENTS

## Introduction aux concepts et méthodes

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de deuxième et troisième cycles de physique du solide, chimie du solide et sciences des matériaux, aux élèves des écoles d'ingénieurs, ainsi qu'aux chercheurs de ces disciplines.

Dans le vaste domaine de la cristallographie, la diffraction des rayonnements par les cristaux occupe une place importante. Cet ouvrage rassemble les bases et les acquis des dernières décennies qui ont contribué à son spectaculaire développement dans la résolution des structures cristallines, l'analyse fine des propriétés physico-chimiques des matériaux cristallins à l'échelle atomique et la conquête du monde de la biologie.

À mi-chemin entre théorie et applications, il privilégie la compréhension des phénomènes liés aux applications de la diffraction par les cristaux de manière à en exposer les bases aussi simplement que possible. De nombreuses démonstrations accompagnent l'exposé des concepts fondamentaux.

JEAN PROTAS

est professeur émérite  
de la faculté des  
Sciences de l'université  
Henri Poincaré-Nancy I.

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA NATURE  
ET DE LA VIE



ISBN 2 10 004144 4  
Code 044144



DUNOD