

I.1 Interaction des rayons X avec la matière

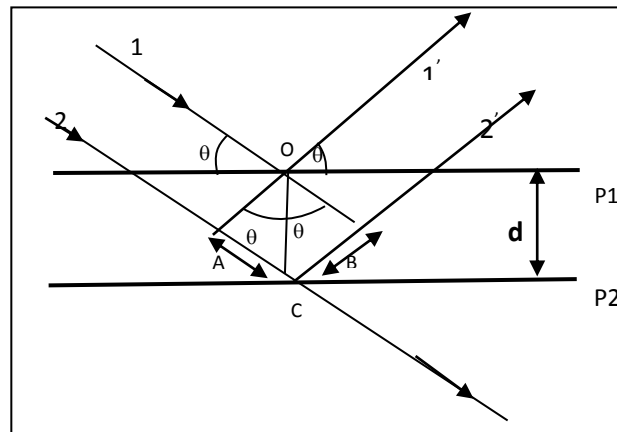
I.1.1 Amplitude et intensité de diffraction des rayons X :

Contrairement aux solides amorphes, aux liquides et aux gaz dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continu, les cristaux ont la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde.

Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées (figure I.1).

Figure I.1 : Loi de Bragg



Si on appelle \vec{k} et \vec{k}_0 , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident (figure I.2), l'intensité diffractée par un cristal de petites dimensions de telle sorte que la relation de Bragg soit vérifiée est exprimée par la formule suivante.

$$I(\vec{H}) = EW = I_0 a_e^2 LP |F(\vec{H})|^2 \quad [\text{I-1}]$$

E représente l'énergie reçue par le détecteur, W est la vitesse de rotation du cristal.

$\vec{H} = \frac{\vec{K} - \vec{K}_0}{\lambda}$ est le vecteur de diffusion, dont le module est $|\vec{H}| = \frac{2 \cdot \sin \vartheta}{\lambda}$.

I_0 est l'intensité de l'onde incidente, $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque, h , k et l sont les indices de Miller du plan réticulaire en position de diffraction de Bragg.

a_e : La longueur de diffusion de l'électron.

L : facteur de Lorentz.

P : facteur de polarisation.

$F(\vec{H})$: Facteur de structure.

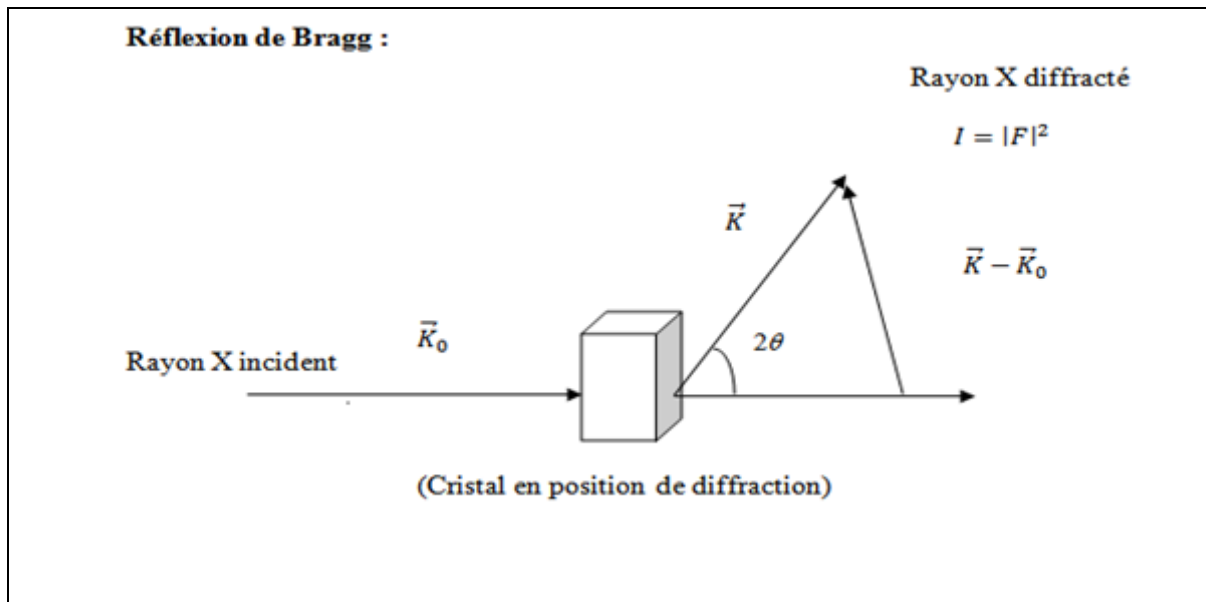


Figure I. 2 : diffraction des rayons x par un cristal

Rappelons que la figure de diffraction obtenue est fort éloignée d'une image de la densité électronique des atomes dans le cristal, en fait, c'est une image transformée par un opérateur mathématique qui est une transformée de fourrier tridimensionnelle.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r} (contribution de l'ensemble des atomes) du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique, est la transformée de Fourier inverse du facteur de structure et est une quantité positive par convention:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad [\text{I-2}]$$

Où v est le volume de la maille élémentaire. Cette fonction décrit la répartition de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans la maille.

I.1.2 Facteur de Structure :

Le facteur de structure d'un cristal constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{H}) \exp \varphi_j \quad [\text{I-3}]$$

Où N est le nombre d'atomes dans la maille cristalline, $f_j(\vec{H})$ est le facteur de diffusion de l'atome j placé en \vec{r}_j . φ_j est le déphasage entre les différents atomes de la maille en écrit par la relation suivante :

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad [\text{I-4}]$$

Où (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées de l'atome j .

Dans le cas général c 'est une quantité complexe que l'on peut exprimer sous la forme :

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp(i\varphi(\vec{H})) \quad [\text{I-5}]$$

Donc le facteur de structure est :

$$F(\vec{H}) = F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad [\text{I-6}]$$

Ou encore :

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sin 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)] \quad [I-7]$$

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad [I-8]$$

On à alors:

$$\tan \varphi_j = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad [I-9]$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \quad [I-10]$$

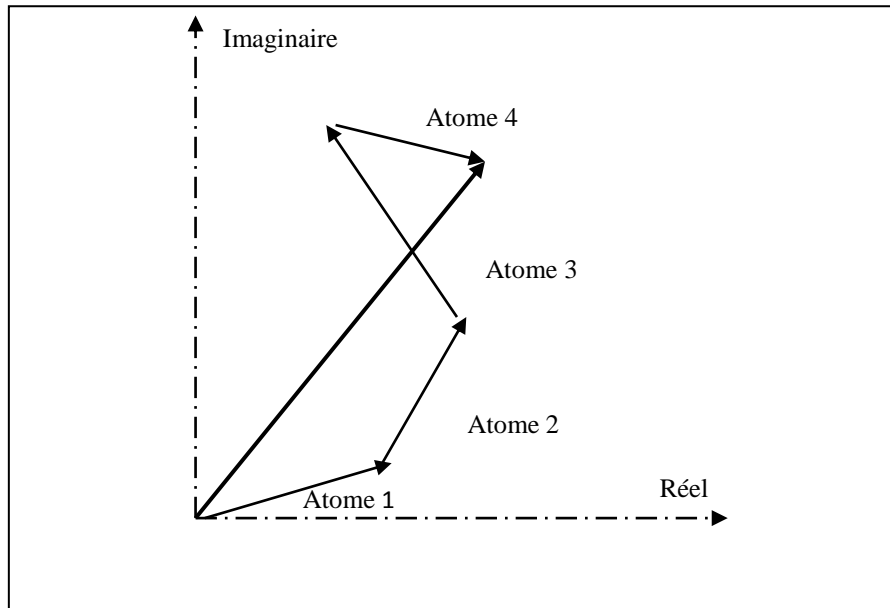


Figure I. 3 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes

I.1.3 Facteur de diffusion atomique :

Le facteur de diffusion atomique (d'un atome j) noté f_j est la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent.

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique ont fait l'objet de nombreuses études et calculs. Des valeurs fiables sont tabulées dans les « Tables Internationales de Cristallographie ».

Dans un cristal, on admet que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la superposition des densités électroniques individuelles $\rho_j(\vec{r})$, centrées sur les points \vec{r}_j , des atomes constituant le cristal :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^{\text{cristal}} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad [\text{I-11}]$$

Cette forme attribuée à la densité électronique constitue l'approximation du pseudo atome rigides qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats expérimentaux, en particulier au cours des affinements des structures par la méthode des moindres carrés. Pour chaque pseudo atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée en un point \vec{r} , pour une position donnée des noyaux atomiques par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_{j,l}) \quad [\text{I-12}]$$

Où $\vec{R}_{j,l}$ représente le vecteur de position du noyau atomique j dans la maille l .

Le facteur de structure relatif au pseudo atome j défini par :

$$f_j(\vec{H}) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{H}\vec{r}} dV \quad [\text{I-13}]$$

I.1.4 Facteur de température des atomes :

Facteur de température des atomes (l'agitation thermique des atomes) joue un rôle essentiel dans la résolution d'une structure cristalline.

En réalité, dans un cristal, les atomes vibrent continuellement avec des amplitudes moyennes de vibration d'autant plus grandes que la température est élevée.

Une perturbation se traduit par une vibration de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille, ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure (figure I.4). En particulier, l'agitation thermique modifie le pouvoir diffractant de l'atome.

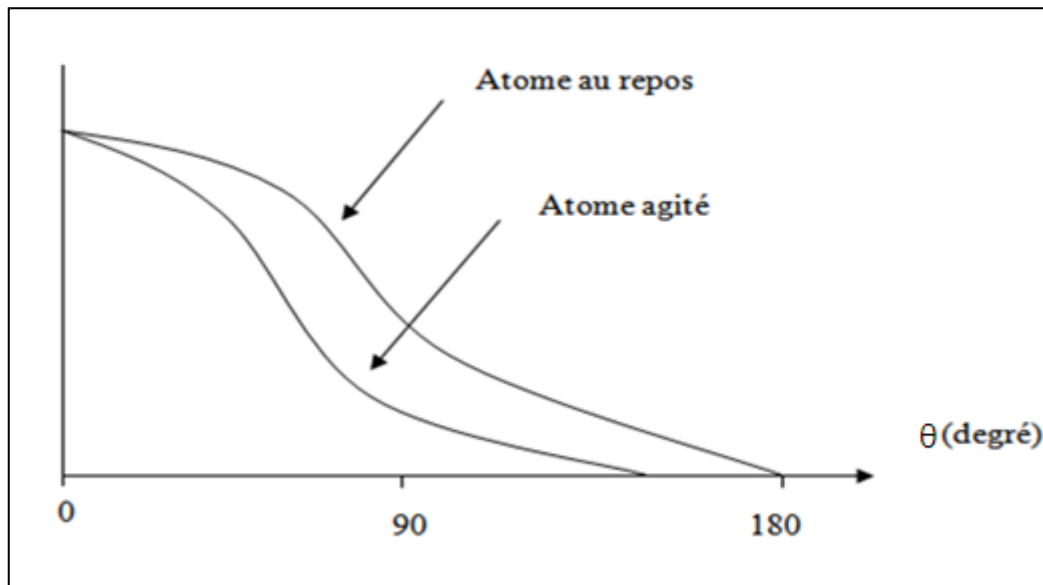


Figure I.4 : Facteur d'agitation thermique

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]T_j \quad [\text{I-14}]$$

Avec T_j le facteur de température donnée par la moyenne

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \vec{H})) \rangle \quad [\text{I-15}]$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre.

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faibles amplitudes), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle e^{-\frac{1}{2}[(2\pi i \vec{H} \vec{U}_j)^2]} \rangle \quad [\text{I-16}]$$

Si U_1 , U_2 et U_3 sont les composantes de \vec{U}_j dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3 \quad [\text{I-17}]$$

$$\begin{aligned} \langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle &= \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \\ &= \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle \end{aligned} \quad [\text{I-18}]$$

Où encore, en notation matricielle :

$$\begin{aligned} \langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle &= \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_i H_i U_j H_j \right) = \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \right) \\ &= \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_{ij} \rangle H_j \right) \end{aligned} \quad [\text{I-19}]$$

Définissant ainsi le tenseur des déplacements quadratiques moyens U_{ij} , les six composantes de ce tenseur sont données par :

$$U_{ij} = \begin{pmatrix} \langle U_1^2 \rangle & \langle U_1 U_2 \rangle & \langle U_1 U_3 \rangle \\ \langle U_2 U_1 \rangle & \langle U_2^2 \rangle & \langle U_2 U_3 \rangle \\ \langle U_3 U_1 \rangle & \langle U_3 U_2 \rangle & \langle U_3^2 \rangle \end{pmatrix} \quad [\text{I-20}]$$

Si l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ($U_1^2 = U_2^2 = U_3^2$), le tenseur U_{ij} est dite isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [\text{I-21}]$$

Alors que j a un déplacement quadratique isotrope (même agitation thermique dans les différentes directions) et le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \exp[-8\pi^2 U_j |H|^2] \quad [\text{I-22}]$$

Où encore :

$$T_j = \exp\left(-2\pi U_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad [\text{I-23}]$$

Où, θ est l'angle de Bragg et λ c'est la longueur d'onde de rayonnement.

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors ($U_j = U$), l'agitation thermique représentée par un facteur de température global B .

$$B = \exp(-2\pi^2 U \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2) \quad [\text{I-24}]$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ .

I.2 Corrections apportées aux intensités mesurées :

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ et conduisent à 2 types de corrections :

La correction de polarisation et la correction de Lorentz. Les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de cristal. Ce sont :

- La correction d'absorption ;
- La correction d'extinction ;

I.2.1 Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté. Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation P [4].

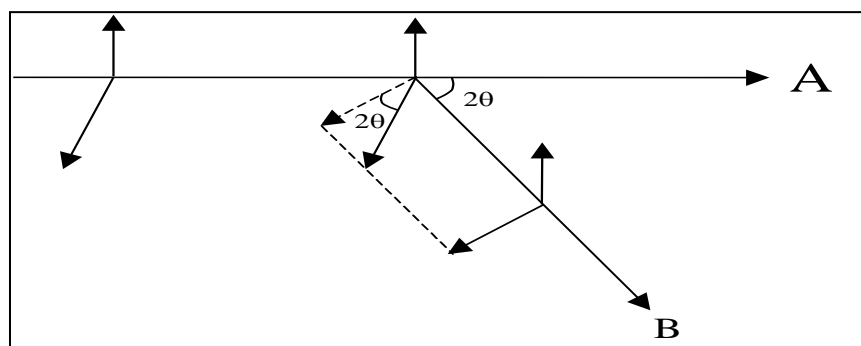


Figure I.5 : Polarisation des rayons X

On observe que l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération.

L'autre subit une polarisation partielle dans la direction 2θ (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction). Il résulte une diminution de l'intensité diffractée, la correction de la polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur de polarisation \mathbf{P} [5].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad [\text{I-25}]$$

Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = I_{\text{mesurée}}/P \quad [\text{I-26}]$$

Où $I_{\text{mesurée}}$ est l'intensité mesurée par l'expérience de diffraction des rayons X.

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [\text{I-27}]$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm\pi$, (figure I.6). Et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.

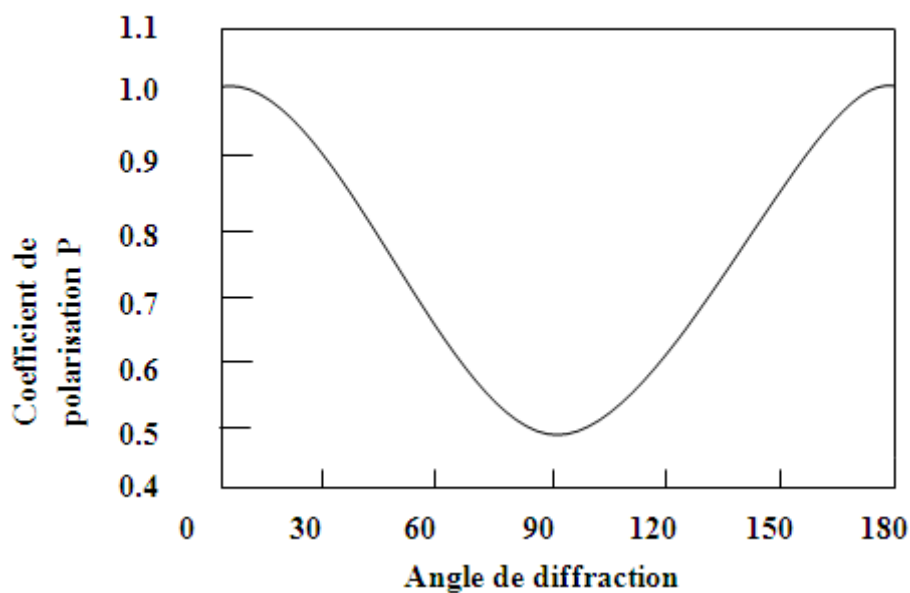


Figure I.6 : Facteur de polarisation

I.2.2 Correction de Lorentz :

Dans un cristal réel le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques (figure I.7).

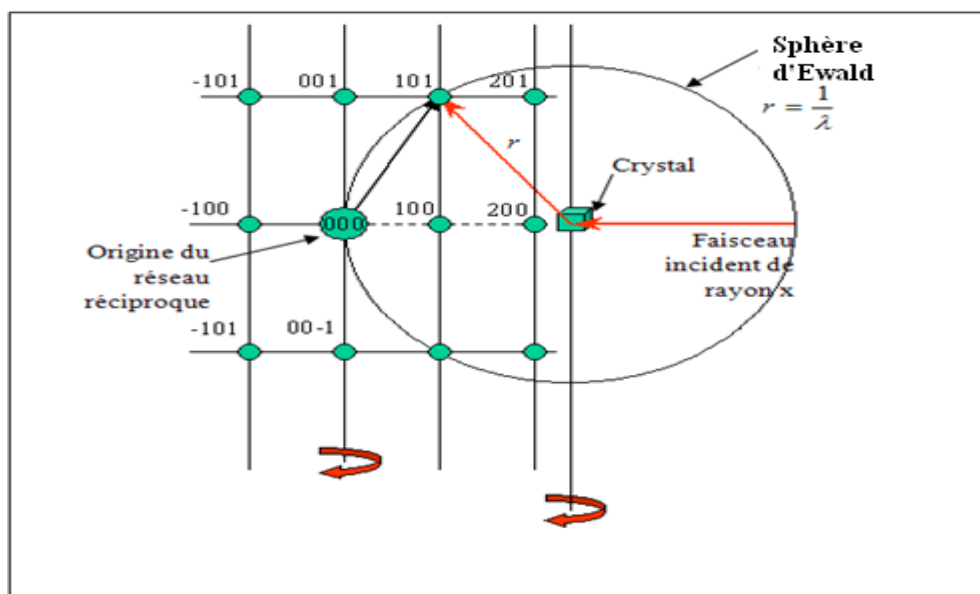


Figure I.7 : correction de Lorentz

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Étant donnée son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD.

Ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités.

La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds (h k l) au même temps de traversée de la sphère d'EWALD. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [6].

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad [I-28]$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la (figure I.8). En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation.

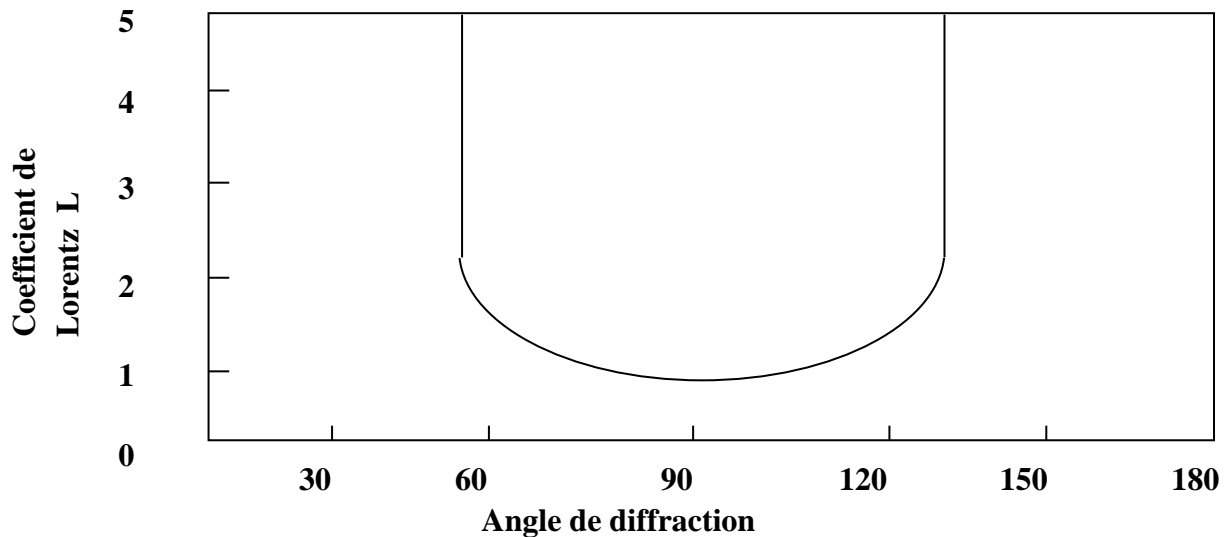


Figure I.8: Facteur de Lorentz

I.2.3 Correction de l'absorption :

Suivant la formule du cristal étudiée, le faisceau incident et diffractés pour deux réflexions données parcourant dans le cristal des distances différentes. De ce fait, même si par symétrie ponctuelle par exemple, ces deux réflexions doivent avoir la même intensité celles-ci peuvent en réalité différer. Le facteur de l'absorption, i.e. le rapport entre l'intensité transmise I à travers un matériau d'épaisseur x et de coefficient d'absorption linéaire μ est l'intensité incidente I_0 est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x) \quad [\text{I-29}]$$

Le coefficient d'absorption linéaire dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon traversée. Cette relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet parcouru dans le cristal. La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de l'échantillon à la même longueur.

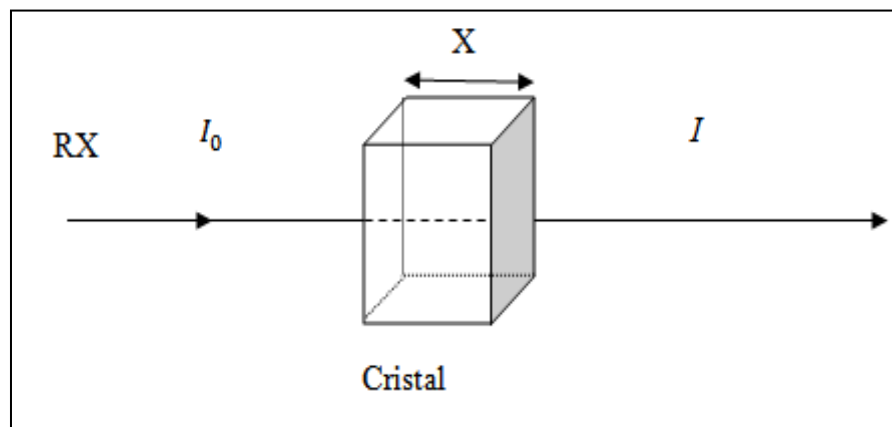


Figure. I.9 : Absorption des rayons X par la matière

L'indexation des faces du cristal et la mesure de leur extension spatiale [7].

I.2.4 Correction d'extinction :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

I.2.4.1 Extinction primaire :

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques seconde d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinétique est remplacée par la théorie dynamique [8,9].

Dans la théorie cinétique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couple (Figure I.10).

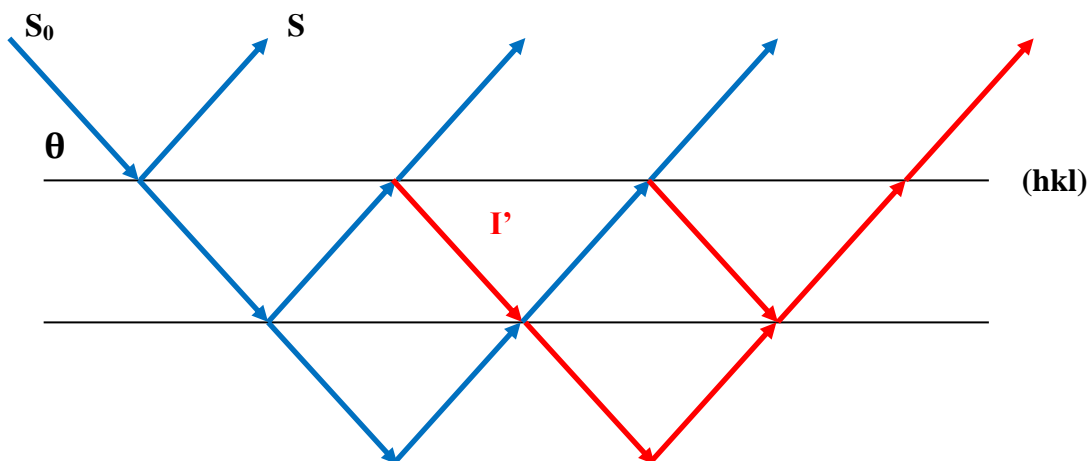


Figure I.10 : Extinction primaire

Le coefficient d'extinction primaire est donné par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad [I-30]$$

Où I_d est intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$.

I.2.4.2 Extinction secondaire :

Ce phénomène est lié à l'extinction des défauts structuraux (dislocations) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée.

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est-à-dire formé de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0.5 degré) (figure I.11).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux de type I dont l'extinction donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux de type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [10]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [11]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

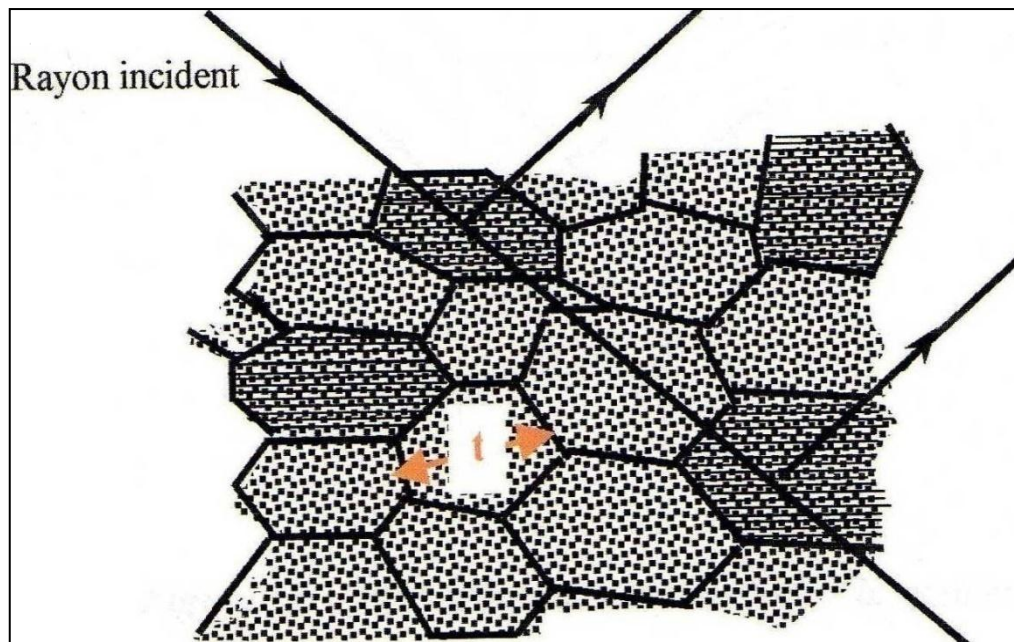


Figure I.11 : Extinction secondaire