

Diffractogramme de rayons X
d'un échantillon monocristallin de béryl

Matériaux et nanomatériaux

Élucidation structurale de matériaux par diffraction des rayons X

Notes aux lecteurs.

Le présent document est destiné aux étudiants de 3^{ème} année de licence des Sciences de la Matière du département de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon.

Les notes en question sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale (CC-**BY**-NC), version 3.0 non transposé. Si vous repérez des erreurs ou si vous souhaitez me faire part de vos remarques, vous pouvez me contacter à [vincent.wieczny\[@\]ens-lyon.fr](mailto:vincent.wieczny[@]ens-lyon.fr).

Bonne lecture !

Vincent WIECZNY

Table des matières

1.	Structure de la matière cristallisée	5
A.	État amorphe et état cristallisé	5
B.	Description des structures cristallines	6
C.	Symétrie et classification cristalline	8
D.	Plan réticulaire et distance interréticulaire	11
2.	Diffraction des rayons X de la matière cristallisée	14
A.	À propos des rayons X	14
B.	Conditions de diffraction des cristaux	16
C.	Intensité diffractée et facteurs de structure	20
3.	Aspects expérimentaux de la diffraction des rayons X	26
A.	Diffraction sur poudre polycristalline et sur cristal unique	26
B.	Méthodes expérimentale de diffraction sur poudre	27
C.	Détermination de structures cristallines	28

Introduction

Pourquoi chercher à élucider la composition et la structure des matériaux ?

Comme pour les composés moléculaires, les propriétés physico-chimiques des matériaux organiques et inorganiques dépendent de leur composition atomique et leur agencement spatial, c'est-à-dire de leur structure. À l'échelle moléculaire, les relations structure-propriétés s'illustrent, pour une unique formule brute, à travers les différentes isoméries structurales et spatiales. L'exemple de l'influence de la stéréoisomérie moléculaire en lien avec les propriétés biologiques est sans doute la plus marquante, notamment à travers l'exemple du scandale sanitaire du thalidomide [FIGURE 1] : un médicament sédatif et anti-nauséeux contenant le mélange racémique du thalidomide a été distribué aux femmes enceintes au cours des années 1950-1960, alors qu'un des énantiomères présentait des effets tératogènes¹.

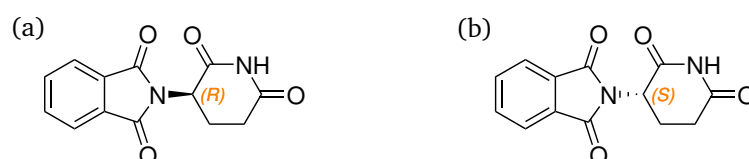


FIGURE 1 – Structure des stéréoisomères du thalidomide. (a) *(R)*-thalidomide aux propriétés sédatives et anti-nauséeuses. (b) *(S)*-thalidomide aux propriétés tératogènes.

Des voies de synthèse, des méthodes de séparation et des techniques de caractérisation spécifiques sont alors nécessaires pour s'assurer de la structure du (des) composé(s) moléculaire(s) synthétisé(s). En chimie moléculaire, la spectrométrie de masse et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, entre autres, permettent ainsi d'accéder à la formule brute ainsi qu'à la structure fine des espèces étudiées.

La diversité des propriétés physico-chimiques des matériaux – en termes de propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, électriques ou encore catalytiques – repose également sur des critères de composition et de structure ; comme l'illustrent les quelques exemples qui suivent. Le diamant et le graphite sont des variétés allotropiques² de l'élément carbone. Du fait de leur agencement structural différent, le diamant est transparent et isolant, alors que le graphite est conducteur et absorbe dans le domaine visible. Dans le cas des matériaux polymères organiques, le polyéthylène existe sous forme de polyéthylène haute (PE-HD) ou basse densité (PE-LD) : semi-cristallin, le polyéthylène haute densité est plus rigide et résistant alors que le polyéthylène basse densité, amorphe, est plus souple et malléable. Le recours à des alliages, dont à des compositions légèrement différentes, offre aussi une diversité de propriétés : l'acier, vu comme un alliage de fer, de carbone et de chrome, présente la propriété d'être inoxydable contrairement au fer métallique, très sujet à l'oxydation sèche et humide.

Déterminer la composition et la structure d'un matériau est une étape nécessaire pour expliquer l'origine des propriétés physico-chimiques qu'il présente.

Comment élucider la composition et la structure des matériaux ?

Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse dispersive en énergie (EDX) et la spectrométrie photoélectronique X (XPS) sont autant de techniques expérimentales permettant d'accéder à la composition et à la structure d'un matériau. Dans le cadre de ce cours introductif aux matériaux et aux nanomatériaux, on se limitera à la détermination structurale de matériaux cristallisés par la méthode de diffraction des rayons X.

1. susceptible de causer des anomalies congénitales

2. ce qui serait l'équivalent de l'isomérie à l'échelle moléculaire

1. Structure de la matière cristallisée

A. État amorphe et état cristallisé

Les matériaux solides peuvent exister à l'état amorphe ou cristallisé.

Un **solide cristallin** présente une structure totalement ordonnée : les entités chimiques qui le constitue présentent une répartition régulière dans un cristal, avec une périodicité spatiale dans toutes les directions de l'espace.

Exemple. Silice SiO_2 cristallisée sous forme de quartz.

Un **solide amorphe**, au contraire, présente une structure totalement désordonnée à moyenne et à grande distance par rapport à la dimension atomique ou moléculaire. Aucune régularité dans la disposition spatiale des entités chimiques n'est observée.

Exemple. Silice SiO_2 amorphe sous forme de verre.

Parmi les solides cristallins, on pourra distinguer les *solides monocristallins* et des *solides polycristallins*. Les *solides polycristallins* sont constitués de cristallites³ (monocristaux), ordonnés individuellement, sans qu'il n'y ait d'ordre d'un cristallite à l'autre.

Des images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) permettent de mettre en évidence la régularité de l'ageancement atomique au sein d'un cristal, comme l'illustre l'étude d'une nanoparticule d'or métallique en FIGURE 2. Cette observation permet de localiser spatialement les atomes d'or et de mesurer la distance qui les sépare⁴ via la variation périodique du contraste.

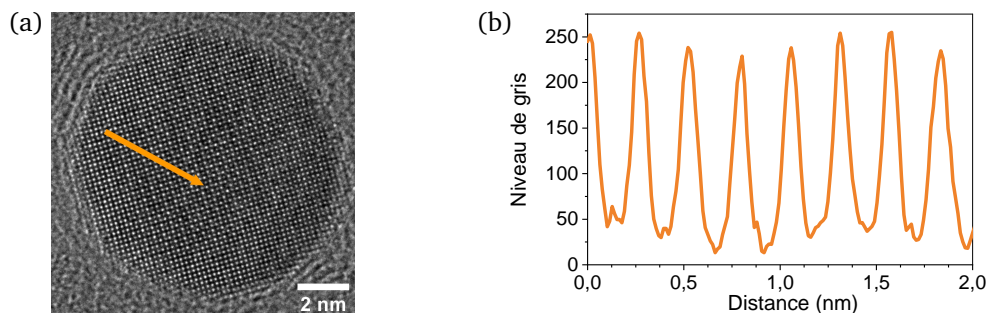


FIGURE 2 – Observation en microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une nanoparticule d'or. (a) Image de microscopie. (b) Profil d'intensité en niveau de gris (blanc = 0 et noir = 255) le long de l'axe indiqué sur l'image de microscopie. La période spatiale observée vaut $d = 0,24$ nm.

L'examen de la surface des solides cristallins met en évidence les limites du caractère parfaitement cristallisé puisque des défauts structuraux peuvent apparaître (marches d'escalier, agrégats de cristaux orientés dans des directions différentes, ...) ainsi que des défauts en termes d'inhomogénéité de composition, observés sous forme de taches colorées. À l'échelle microscopique, des insertions ou des lacunes atomiques voire des dislocations sont autant de défauts à l'origine de la rupture de la périodicité. Il existe aussi des matériaux semi-cristallins, qui présentent des domaines cristallisés et des domaines amorphes, à l'image de certains matériaux polymères comme le polyéthylène à haute densité (PE-HD). De fait, le *solide parfaitement cristallisé* ou le *solide totalement amorphe* constituent deux cas limites du niveau d'organisation de la matière à l'état solide.

Dans ce qui suit, seuls les solides cristallisés, considérés comme *parfaits*, seront pris en compte.

3. On parle parfois aussi de grains cristallins.

4. On verra plus loin que la distance en question correspond à un distance interréticulaire.

B. Description des structures cristallines

1. Modèle du cristal parfait

Pour décrire les structures cristallines, on se placera désormais dans le cadre du **modèle du cristal parfait**.

Le **modèle du cristal parfait** suppose un agencement tridimensionnel infini et parfaitement périodique des entités qui constituent le solide. Le cristal parfait est, par définition, monocristallin, sans défaut et de dimension infinie.

Dans la pratique, tout cristal pourra être considéré comme parfait, si le caractère ordonné de la structure est respectée sur une centaine de distance interatomique soit sur des distances caractéristiques supérieures à 10 nm.

2. Outils de description des structures cristallines

Le modèle du cristal parfait permet d'introduire des outils – motif, réseau, nœud et maille – qui assure la description du cristal.

■ Motif

Le **motif** correspond à la plus petite entité chimique discernable (atome, molécule, couples d'ions, ...) qui est répétée périodiquement à l'échelle du cristal.

Exemples. Le motif dans la structure cristalline du cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ correspond à l'atome de cuivre, tandis que pour le cristal ionique de chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(aq)}$ il s'agit de l'association d'un ion sodium Na^+ et d'un ion chlorure Cl^- .

■ **Réseau et nœuds.** La périodicité spatiale de la structure cristalline peut être décrite par l'introduction de vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} non colinéaires deux à deux. Toute translation \vec{t} définie par

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad \text{avec } m, n \text{ et } p \text{ des entiers relatifs} \quad (1)$$

laisse donc le système périodique invariant par translation.

On appelle **réseau** – ou réseau de translation – l'ensemble des points N de l'espace définis par rapport à un point origine O et décrits par toute translation \vec{t} , c'est-à-dire

$$\vec{ON} = \vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad \text{avec } m, n \text{ et } p \text{ des entiers relatifs} \quad (2)$$

Chaque point du réseau est appelé un **nœud** du réseau.

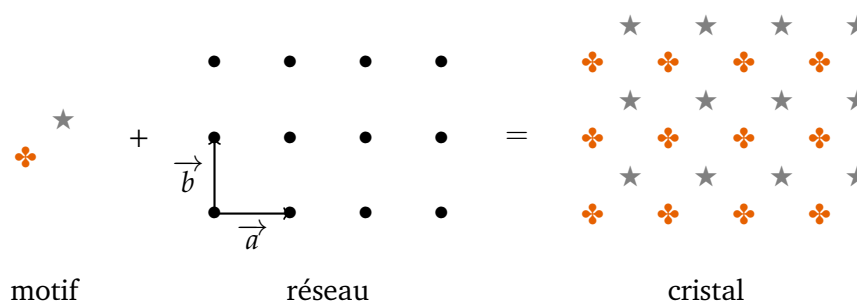


FIGURE 3 – Exemple de structure périodique bidimensionnelle reconstruite à partir de la donnée du motif et du réseau.

Remarque. Le réseau est un objet mathématique qui vise à décrire la propriété de périodicité spatiale du cristal. En l'état, il n'a aucune réalité physique.

Les nœuds du réseau définissent la position des motifs, même si le motif n'est pas nécessairement centré sur le nœud. Autrement dit, toute translation \vec{t} appliquée à un motif l'amène sur un autre motif. Aussi, l'association du réseau et du motif permet de reconstituer l'ensemble de la structure cristalline [FIGURE 3].

■ Maille

Pour un système cristallin donné, une **maille** correspond à tout volume de l'espace, incluant les motifs, qui engendre l'ensemble du cristal par translation. On restreint souvent, par abus de langage, la maille à la **maille de réseau**, qui exclut par définition les motifs.

Il existe donc une infinité de mailles de réseau qui permettent de décrire le cristal, conformément à l'illustration bidimensionnelle proposée pour un réseau carré en FIGURE 4.

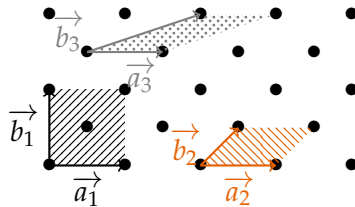


FIGURE 4 – Représentation de différentes mailles de réseau sur un réseau bidimensionnel carré. La maille 1 est une maille non élémentaire, contrairement aux mailles 2 et 3, qui contiennent bien un unique nœud.

Le parallélépipède formé par les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et par les angles $\alpha(\vec{b}, \vec{c})$, $\beta(\vec{a}, \vec{c})$ et $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ constitue notamment une maille de réseau dont le volume V est donné par la produit vectoriel mixte

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad (3)$$

On définit une **maille élémentaire** – aussi appelée **maille primitive** – comme le plus petit volume de l'espace qui assure la reconstitution du cristal par translation. Une maille élémentaire ne compte qu'un seul motif, ce qui en fait une maille unitaire.

Il est parfois plus commode de représenter des mailles non élémentaires – dites aussi multiples – c'est-à-dire présentant plus d'un nœud : on parle alors de **mailles conventionnelles**. De telles mailles présentent souvent des axes orthogonaux ou des éléments de symétrie du cristal, qui rendent l'analyse de la structure plus aisée [FIGURE 5].

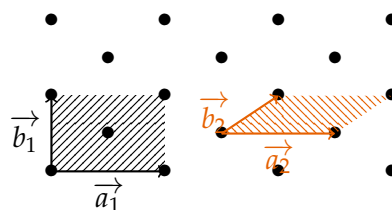


FIGURE 5 – Représentation de différentes mailles sur un réseau bidimensionnel rectangulaire centré. La maille 1 correspond à la maille conventionnelle multiple tandis que la maille 2 est une maille élémentaire.

C. Symétrie et classification cristalline

En plus des propriétés de symétrie de translation, les structures cristallines présentent des propriétés de symétrie ponctuelles, qui ont été observées abondamment à travers la régularité des formes extérieures des cristaux [FIGURE 6]. Certaines opérations de symétrie ponctuelles (rotation, symétries planaire et centrale) – c'est-à-dire qui laissent invariant le système par application de l'opération – peuvent décrire l'ensemble du polyèdre que constitue le cristal macroscopique ou encore la maille qui lui a donné naissance : on parle de **symétrie d'orientation**⁵. L'étude des cristaux à l'échelle macroscopique permet notamment de les classer selon des critères de symétrie.

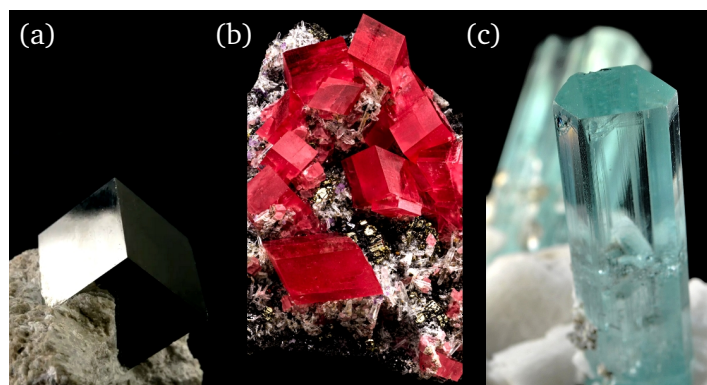


FIGURE 6 – Observations de cristaux de pyrite (a), de rhodochrosite (b) et de béryl (c). Chaque structure présente des symétries ponctuelles à l'échelle du cristal qui découlent des propriétés de symétrie de la maille.

Remarque. Seul le principe de l'étude des symétries ponctuelles est évoqué dans ce qui suit. Il ne s'agit en aucun cas d'étudier explicitement les différentes opérations de symétrie et leurs conséquences en termes de classification des cristaux. Des modules spécifiques en 3^{ème} année de licence et en première année de master vous permettront d'aborder plus finement la symétrie des entités chimiques et leurs conséquences.

1. Symétrie d'orientation du réseau et systèmes cristallins

Une **opération de symétrie** est une action – une rotation, une réflexion ou une inversion – qui laisse l'objet inchangé par application de l'opération. À chaque opération de symétrie correspond un **élément de symétrie**, constitué par le point, la droite ou le plan par rapport auquel on réalise l'opération de symétrie.

En pratique, on peut se restreindre à l'étude des symétries de cristaux à la recherche de trois éléments de symétrie, à savoir les axes de rotation, les plans de réflexion et les centres d'inversion.

■ **Axe de rotation A_n .** Un axe de rotation A_n est associé à une opération de rotation d'ordre n autour de l'axe d'un angle $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ [FIGURE 7 (a)]. Seuls les axes d'ordre $n = 2, 3, 4$ et 6 sont compatibles avec la périodicité tridimensionnelle d'un système cristallin.

■ **Plan de symétrie m_n .** Un plan de symétrie, noté m est associé à une opération de symétrie planaire aussi appelée réflexion [FIGURE 7 (b)]. Si le plan est perpendiculaire à un axe de rotation d'ordre n , le plan est noté m_n .

■ **Centre d'inversion C .** Un centre d'inversion C est associé à une opération de symétrie centrale par rapport à ce centre, aussi appelée inversion [FIGURE 7 (c)]. Tout réseau admet l'inversion comme opérateur de symétrie.

5. Il existe également une symétrie de position, propre au solide, qui met en jeu d'autres opérations comme la translation. La symétrie de position ne sera pas abordée ici.

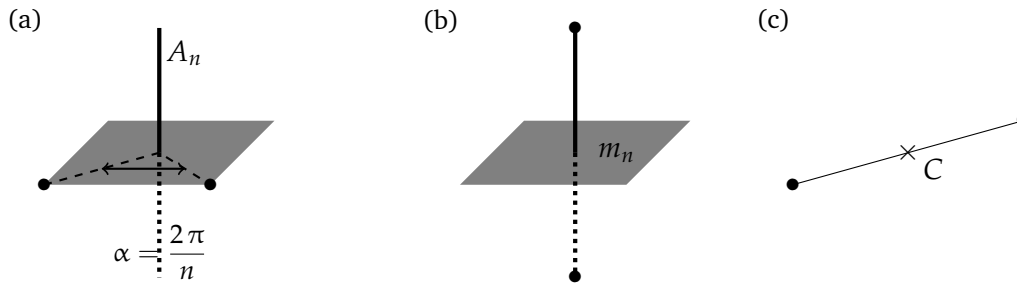


FIGURE 7 – Opérations et éléments de symétrie. (a) Rotation A_n . (b) Réflexion m_n . (c) Inversion C .

Les considérations de symétrie d'orientation – limitées aux axes de rotation – à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire l'échelle des polyèdres, permettent d'aboutir à une classification de toutes les structures cristallines selon **sept systèmes cristallins** décrits par des mailles parallélépipédiques définies par des paramètres de maille a , b et c et par les angles α , β et γ . Les mailles primitives, les caractéristiques géométriques et les conditions minimales de symétrie associées à ces sept systèmes cristallins sont rassemblées dans la FIGURE 8 et le TABLEAU 1.

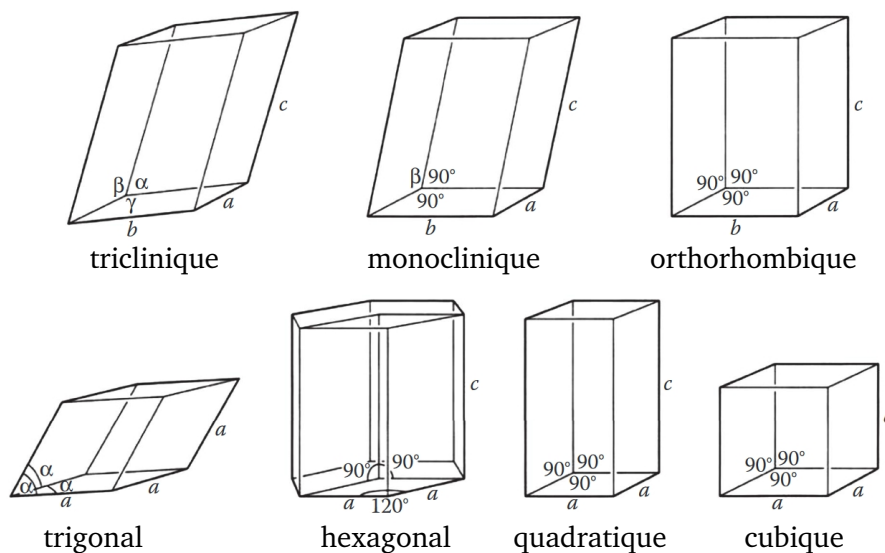


FIGURE 8 – Représentation des sept systèmes cristallins. Figure issue de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

Système	Caractéristiques de la maille	Conditions minimales de symétrie
triclinique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ - a \neq b \neq c$	aucune
monoclinique	$\alpha = \gamma = 90^\circ - \beta \neq 90^\circ - a \neq b \neq c$	un axe A_2
orthorhombique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ - a \neq b \neq c$	trois axes A_2 perpendiculaires
rhomboédrique	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ - a = b = c$	un axe A_3
hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ - \gamma = 120^\circ - a = b \neq c$	un axe A_6
quadratique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ - a = b \neq c$	un axe A_4
cubique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ - a = b = c$	quatre axes A_3 en position tétraédrique

TABLEAU 1 – Caractéristiques géométriques et conditions minimales de symétrie propres aux axes de rotation pour les sept systèmes cristallins.

En étendant la description des symétries aux plans de réflexion et aux centres d'inversion, on peut ainsi définir 32 groupes ponctuels susceptibles de décrire la structure des cristaux parfaits.

2. Modes de réseau et réseaux de BRAVAIS

Il existe quatre types de mailles tridimensionnelles, aussi appelé **modes du réseau** :

- la *maille primitive*, notée P, qui ne contient qu'un nœud ;
- la *maille centrée*, notée I pour *Internal centered mode*, avec un nœud à chaque sommet et un au centre. La maille centrée contient deux nœuds ;
- la *maille à base centrée*, notée A, B ou C en référence à la face A, B ou C⁶, avec un nœud à chaque sommet et un nœud au centre de chaque face A, B ou C. La maille à base centrée contient deux nœuds ;
- la *maille à faces centrées*, notée F pour *Face centered mode*, avec un nœud à chaque sommet et un nœud au centre de chaque face. La maille à faces centrées contient quatre nœuds.

La combinaison des sept systèmes cristallins et des quatre modes de réseau conduit à la définition de quatorze réseaux, appelées **réseaux de BRAVAIS**⁷, représentés en FIGURE 9.

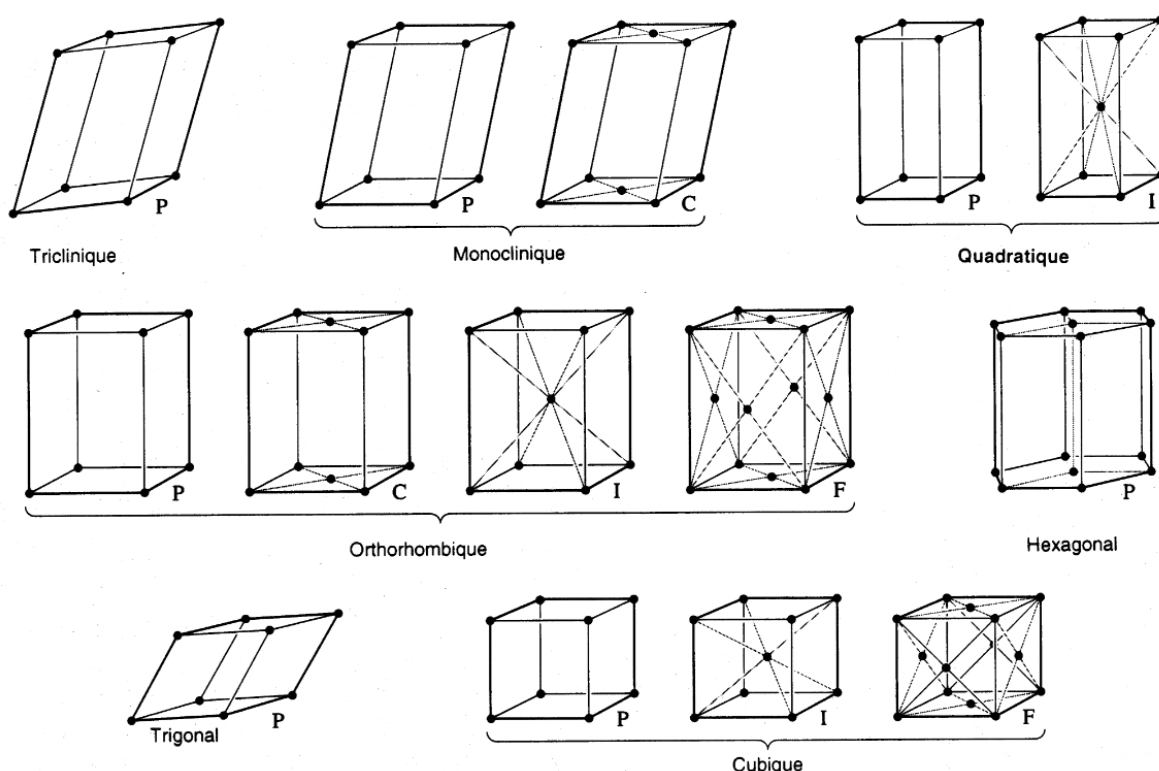


FIGURE 9 – Représentation des quatorze réseaux de BRAVAIS. Seules les mailles à base centrée de type C ont été représentées. Figure issue de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

Il existe des réseaux où la maille primitive ne possède pas la symétrie du réseau. Parmi l'infinité de mailles de réseaux accessibles, les réseaux de BRAVAIS représentent les mailles conventionnelles (non nécessairement élémentaires ou primitives), qui conservent et mettent en évidence les propriétés de symétrie du réseau et du système cristallin. Le recours aux réseaux de BRAVAIS permet alors de simplifier la description du cristal. Par exemple, un réseau cubique à faces centrées de maille non élémentaire peut être également décrit par un réseau trigonal primitif ; pour autant, la description cubique à faces centrées est plus commode à exploiter en termes de symétrie que la description trigonale primitive.

6. Par exemple, la face A est définie par les vecteurs \vec{b} et \vec{c} . Les faces B et C se définissent par analogie.

7. Auguste BRAVAIS, 1811-1863, mathématicien et cristallographe français, a démontré l'existence de quatorze réseaux cristallins tridimensionnels à partir de considérations géométriques.

Remarque. Tous les modes de réseaux ne peuvent être appliqués à chaque système cristallin. Par exemple, un réseau cubique à base centrée ne peut pas être observé dans la mesure où les quatre axes de rotation tétraogonaux propre au système cristallin cubique assurent nécessairement l'existence de faces centrées.

D. Plan réticulaire et distance interréticulaire

La périodicité de la structure cristalline assure l'existence de plans cristallins, parallèles entre eux et répétés à l'infini, qui jouent un rôle fondamental dans les phénomènes de diffraction.

Un **plan réticulaire** – aussi appelé **plan nodal** – correspond à l'ensemble des nœuds situés sur un plan de l'espace. Une **famille de plans réticulaires** est un ensemble de plans réticulaires parallèles formant un feuillatage du réseau, c'est-à-dire contenant tous les nœuds du réseau.

Des exemples de familles de plans réticulaires sont représentés sur la FIGURE 10 sur un réseau bidimensionnel rectangulaire de vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} . À ce stade, aucun paramètre numérique ne permet de caractériser les familles de plans réticulaires.

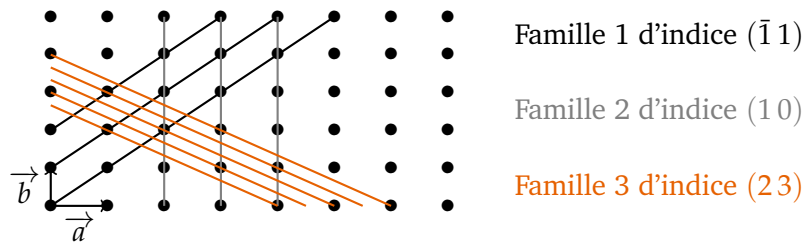


FIGURE 10 – Représentation de trois familles de plans réticulaires sur un réseau bidimensionnel rectangulaire. Les indices de MILLER (hk) propres à chaque famille de plans réticulaires sont précisés.

Pour décrire une famille de plans réticulaires, on introduit les **indices de MILLER**⁸, notés h , k et ℓ , trois entiers relatifs qui donnent l'orientation des plans dans l'espace. Ainsi, un plan d'indices de MILLER $(h k \ell)$ correspond à un plan individuel qui coupe les axes du réseau, définis par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , respectivement en a/h , b/k et c/ℓ . Si le plan est parallèle à un axe, alors l'indice correspondant est 0. Par convention, dans le cas où un indice de MILLER est négatif, on notera l'indice \bar{h} au lieu de $-h$.

En pratique, comme on s'intéresse généralement à une famille de plans réticulaires, on désignera la famille de plans réticulaires par les indices de MILLER $(h k \ell)$, qui caractérisent le plan dont les intersections sont les plus proches de l'origine de la maille.

Exemples. Les familles 1, 2 et 3 de plans réticulaires représentées sur la FIGURE 10 peuvent être décrites respectivement par les indices de MILLER suivants $(\bar{1} 1)$, $(1 0)$ et $(2 3)$. En se focalisant plus spécifiquement sur la famille 3 de plans réticulaires, le plan le plus proche de l'origine intercepte l'axe \vec{a} en $a/2$ et l'axe \vec{b} en $b/3$ si bien que les indices de MILLER associés à la famille 3 de plans sont $h = 2$ et $k = 3$ aussi notés $(2 3)$.

Remarque. Les indices de MILLER $(h k \ell)$ permettent également de définir l'équation cartésienne des plans d'une famille selon $hx + ky + \ell z = c^{\text{te}}$, où le vecteur $\vec{N}_{hkl} = (h, k, \ell)$ est le vecteur normal à la famille de plans.

Du fait de l'invariance par translation du cristal, la distance qui sépare deux plans réticulaires consécutifs est toujours identiques et découle des indices $(h k \ell)$.

8. William Hallowses MILLER, 1801-1880, cristallographe et minéralogiste britannique, a participé aux fondements de la cristallographie moderne.

La **distance interréticulaire**, notée d_{hkl} , correspond à la distance entre deux plans réticulaires voisins.

Exemple. La FIGURE 11 met en évidence la distance interréticulaire d_{11} entre les plans réticulaires (11) d'un réseau bidimensionnel rectangulaire.

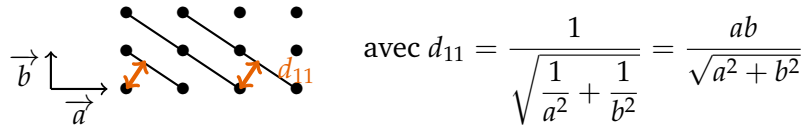


FIGURE 11 – Représentation de la famille de plans (11) et de la distance interréticulaire d_{11} pour un réseau bidimensionnel rectangulaire.

Pour les réseaux de BRAVAIS de faible symétrie, la distance interréticulaire d_{hkl} , qui dépend des indices de MILLER ($h k \ell$) de la famille de plans, des paramètres de maille a , b et c et des angles de maille α , β et γ , est complexe à exprimer.

Pour information, pour un réseau triclinique,

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{\ell^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2k\ell}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) - \frac{2\ell h}{ca} (\cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha) - \frac{2hk}{ab} (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)}} \quad (4)$$

En pratique, on se limitera à la description des mailles orthorhombiques, quadratiques et cubiques dont les angles de maille vérifient $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Pour les structures orthorhombiques, quadratiques et cubiques, la distance interréticulaire entre plans d'une même famille ($h k \ell$) s'exprime selon

Orthorhombique	Quadratique	Cubique
$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}}}$	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}}}$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$

Remarque. Les expressions des distances interréticulaires d_{hkl} dans les cas quadratique et cubique se déduisent de l'expression caractéristique d'une structure orthorhombique évaluée respectivement en $a = b$ et en $a = b = c$.

APPLICATION. Mesure expérimentale de la distance interréticulaire et identification de la famille de plans par microscopie électronique en transmission à haute résolution

L'image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une nanoparticule d'or représentée en FIGURE 2 permet d'observer différents plans réticulaires. La mesure de la période spatiale $d = 0,24$ nm le long de l'axe fléché correspond en fait à la distance interréticulaire qui caractérise les plans orthogonaux à la direction de mesure.

Sachant que l'or cristallise selon une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 0,408$ nm, on peut donc estimer les distances interréticulaires pour différentes familles de plans caractérisés par les indices de MILLER ($h k \ell$) via

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \quad (5)$$

Les résultats sont rassemblés dans le TABLEAU 2.

Indice de MILLER ($h k \ell$)	Distance interréticulaire d_{hkl} (nm)
(100) ou (010) ou (001)	0,408
(110) ou (011) ou (101)	0,288
(111)	0,236
(200) ou (020) ou (002)	0,204
...	...

TABLEAU 2 – Distances interréticulaires observées pour l'or pour les familles de plans réticulaires de bas indices de MILLER.

Remarque. Dans le cas d'un système cubique, h , k et ℓ jouent un rôle symétrique, si bien que les plans (100), (010) et (001) sont équivalents vis-à-vis des distances interréticulaires.

La comparaison de la périodicité observée expérimentalement aux distances interréticulaires au sein de l'or cristallisé permet d'affirmer que les plans réticulaires orthogonaux à la direction de mesure correspondent à des plans d'indice de MILLER (111). En étudiant les périodicités dans d'autres directions de l'espace, on pourrait ainsi identifier d'autres familles de plans réticulaires.

Lorsqu'on cherche à déterminer une structure cristalline, la contribution des plans réticulaires, en particulier de la distance interréticulaire qui les sépare, est au cœur des phénomènes de diffraction. L'analyse des figures de diffraction, appelée diffractogrammes, permet en effet de remonter, entre autres, aux distances interréticulaires et donc aux paramètres de maille du cristal.

2. Diffraction des rayons X de la matière cristallisée

Le phénomène de diffraction, vu comme la résultante de phénomènes de diffusion et d'interférences constructives et destructives, intervient dès qu'une onde rencontre une ouverture ou un obstacle dont au moins une des dimensions caractéristiques est proche de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Par exemple, l'irradiation d'un cheveu de diamètre $d \approx 50 \mu\text{m}$ par une onde monochromatique dans le domaine visible aboutit à une figure de diffraction : l'onde n'est diffractée que dans certaines directions spécifiques de l'espace. L'analyse de la figure de diffraction permet notamment de remonter au diamètre du cheveu en question.

L'analyse de la structure des matériaux cristallisés repose également sur le phénomène de diffraction, si ce n'est qu'il diffère par la nature des ondes mises en jeu puisqu'il s'agit de rayons X. On parle donc de **diffraction des rayons X**.

A. À propos des rayons X

1. Pourquoi avoir recours aux rayons X ?

■ Un peu d'histoire.

Les rayons X ont été découverts par le physicien allemand Wilhelm RÖNTGEN⁹ en 1895. Jusqu'en 1912, la nature des rayons X – ondes ou particules – n'était pas encore connue, ce qui justifie d'ailleurs leur dénomination. À cette date, Max VON LAUE¹⁰ met en évidence le caractère ondulatoire des rayons X en observant avec Walter FRIEDRICH et Paul KNIPPING une figure de diffraction à l'issue de l'exposition d'un cristal de sulfate de cuivre à un rayonnement X. La périodicité de la structure cristalline a donc agi comme un réseau de diffraction tridimensionnel vis-à-vis d'une onde dont la longueur d'onde est proche des distances caractéristiques du réseau.

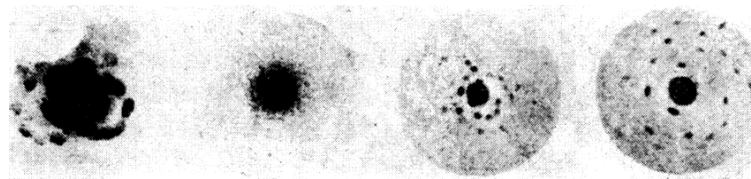


FIGURE 12 – Premiers clichés photographiques de figures de diffraction des rayons X par un cristal de sulfate de cuivre. Publication de M. VON LAUE, W. FRIEDRICH & P. KNIPPING dans *Proceedings of the Royal Bavarian Academy of Science* en 1912.

Les **rayons X** sont des ondes électromagnétiques d'énergie de l'ordre de $E \sim 10 \text{ keV}$ et de longueur d'onde de l'ordre de $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), adaptées à l'étude par diffraction des structures cristallines puisque présentant des distances caractéristiques d'ordre de grandeur comparable.

2. Production des rayons X

Les rayons X sont produits principalement au sein des tubes à rayons X, même si le recours au rayonnement synchrotron est de plus en plus récurrent.

■ Tube à rayons X.

Dans un tube à rayons X, des électrons arrachés à un filament de tungstène (W) chauffé électriquement sont accélérés pour atteindre de hautes énergies de l'ordre de 20 – 50 keV. À l'issue

9. Wilhelm RÖNTGEN, 1845-1923, physicien allemand, a obtenu le premier prix NOBEL de physique pour la découverte des rayons X en 1901.

10. Max VON LAUE, 1879-1960, physicien allemand, a obtenu le prix NOBEL de physique en 1914 pour la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux.

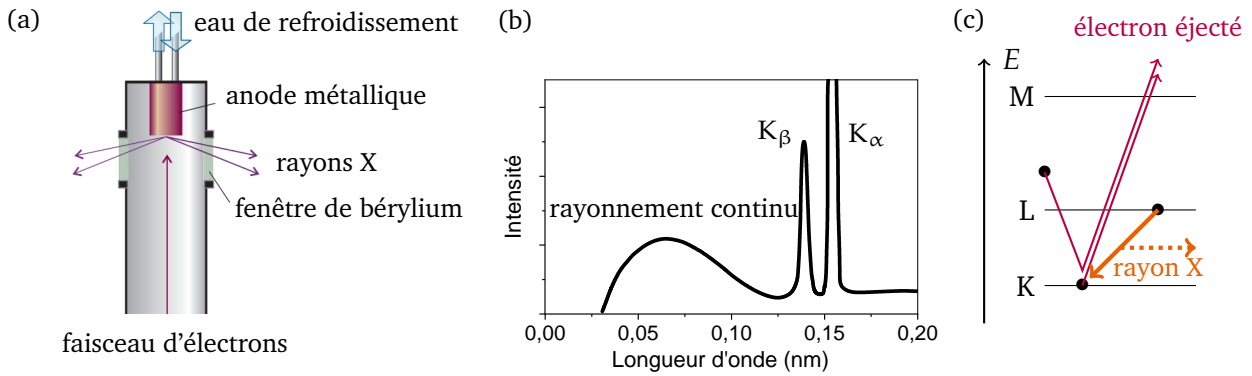


FIGURE 13 – Production des rayons X. (a) Tube à rayons X. (b) Spectre d'émission de rayons X d'une anode en cuivre. (c) Phénomènes mis en jeu à l'origine de la production de rayons X. Figure (a) issue de ATKINS & DE PAULA, *Chimie physique*, 2015, De Boeck.

de leur parcours, les électrons bombardent une anode métallique [FIGURE 13 (a)], au sein de laquelle ils sont ralentis lorsqu'ils pénètrent dans le métal. Ce ralentissement est à l'origine d'une perte d'énergie sous forme de rayonnement, appelée rayonnement continu de freinage ou *Bremsstrahlung*. Superposées à ce continuum, le spectre d'émission de rayons X met en évidence des raies étroites et intenses [FIGURE 13 (b)]. Ces raies, caractéristiques de matériau de l'anode, proviennent de collisions, qui expulsent un électron d'une couche interne et qui voient un électron de plus haute énergie s'y substituer en émettant l'énergie excédentaire sous forme d'un photon X. On parle alors de rayonnement K, si l'électron expulsé appartient à la couche K ($n = 1$) [FIGURE 13 (c)]. Il en va de même pour les transitions vers les couches L ($n = 2$) et M ($n = 3$).

■ Filtrage des rayons X.

Pour étudier la diffraction des rayons X sur un cristal, il est nécessaire de disposer d'ondes électromagnétiques monochromatiques. Généralement, on sélectionne la raie K_{α} en filtrant la raie K_{β} avec un mince film métallique de l'élément qui précède immédiatement le matériau de l'anode dans la classification périodique : le nickel (Ni) absorbe la raie K_{β} du cuivre (Cu) et le niobium (Nb) la raie K_{β} du molybdène (Mo) [FIGURE 14].

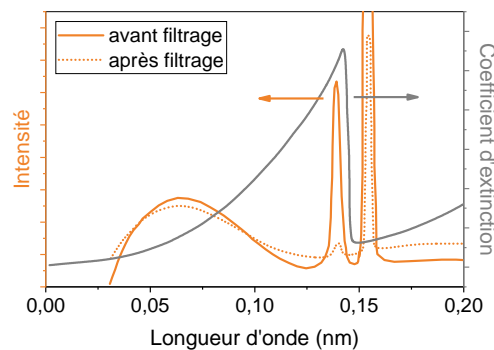


FIGURE 14 – Spectre d'émission de rayons X d'une anode en cuivre avant et après filtrage par un film de nickel dont la dépendance en longueur d'onde du coefficient d'extinction massique est précisée.

Exemple. Les anodes métalliques les plus répandues sont en cuivre (Cu) ou en molybdène (Mo), dont les longueurs d'onde des raies K_{α} sont respectivement $\lambda_{K_{\alpha},Cu} = 1,54 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha},Mo} = 0,71 \text{ \AA}$. Compte tenu du critère de diffraction mettant en jeu la comparaison des dimensions caractéristiques du réseau avec la longueur d'onde incidente, les anodes au cuivre et au molybdène sont destinées à des applications différentes : une source X au molybdène est privilégiée pour l'élucidation structurale de cristaux de petites molécules alors que le cuivre est préféré pour l'étude de macromolécules comme des protéines.

B. Conditions de diffraction des cristaux

Un cristal soumis à un rayonnement X se comporte comme un réseau qui diffracte le faisceau incident uniquement dans certaines directions de l'espace. Dans quelles conditions peut-on observer un phénomène de diffraction par un cristal ?

Deux formulations équivalentes permettent de décrire la diffraction des rayons X par un cristal : la formulation de BRAGG et la formulation de VON LAUE.

Remarque. Les conditions de diffraction explicitées dans ce qui suit ne découlent que de la structure du réseau. On supposera donc qu'à chaque nœud du réseau se trouve un objet diffusant identique dont la nature n'a pas d'importance à ce stade. La nature des entités chimiques qui constituent le cristal sera abordée ultérieurement.

1. Formulation de BRAGG de la diffraction des rayons X

■ Un peu d'histoire.

En 1913, W. H. et W. L. BRAGG¹¹ ont commencé des travaux sur la diffraction des rayons, en s'inspirant des résultats de VON LAUE. Rapidement, ils ont pu résoudre les structures de nombreux cristaux ioniques tels que le chlorure de sodium NaCl, du chlorure de potassium KCl ou encore du sulfure de zinc ZnS. Au cours de ses travaux, W. L. BRAGG avait alors remarqué que si un cristal à l'origine d'un faisceau diffracté dans une direction donnée était soumis à une rotation d'un angle φ , alors le faisceau diffracté subissait une rotation d'angle 2φ . Le comportement de diffraction du cristal est alors analogue à la réflexion d'un rayon lumineux sur un miroir plan, si ce n'est que ce phénomène n'intervient que pour certains angles spécifiques. Ce résultat, certes erroné, est à l'origine de la formulation de BRAGG de la diffraction des rayons X.

■ Formulation de BRAGG.

L'approche de BRAGG consiste à considérer le cristal comme un empilement de plans réticulaires semi-réfléchissants caractérisés par des indices de MILLER (hkl) et distants deux à deux de d_{hkl} . Ce modèle permet de déterminer l'angle d'orientation du cristal par rapport au faisceau incident pour que des interférences constructives soient observées. On parle donc, par abus de langage, de *faisceau réfléchi* pour caractériser le faisceau intense diffracté. En pratique, la diffraction observée résulte de la diffusion du rayonnement donnant lieu à des interférences constructives pour certains angles, analogues aux angles d'une réflexion.

Dans la formulation de BRAGG, on considère deux rayons incidents parallèles d'un faisceau X avec un angle θ par rapport aux plans réticulaires (hkl). Dans l'hypothèse des plans semi-réfléchissants, les rayons sont soumis à une réflexion par deux plans consécutifs, conformément à la représentation de la FIGURE 15.

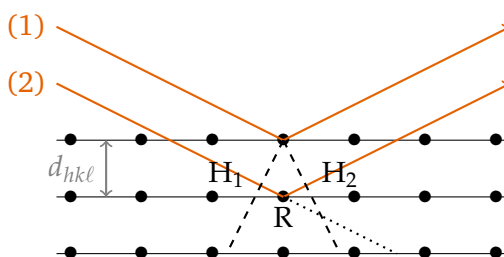


FIGURE 15 – Représentation de la réflexion de BRAGG par une famille de plans réticulaires (hkl) d'espacement d_{hkl} .

11. W. H. Bragg (1862-1942, physicien britannique) et W. L. BRAGG (1890-1971, physicien australien) sont les deux récipiendaires du prix NOBEL de physique de 1915 pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X.

Remarque. On pourra noter que l'angle θ correspond au demi-angle de déviation, c'est-à-dire à la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, qui capte le faisceau diffracté. Expérimentalement, on mesure d'ailleurs généralement l'angle de déviation 2θ .

Pour que les rayons (1) et (2) interfèrent constructivement à l'issue de la réflexion sur les plans réticulaires, la différence de marche δ entre les rayons (1) et (2) doit être un multiple de la longueur d'onde λ soit encore $\delta = n\lambda$.

Or, la différence de marche δ peut s'exprimer $\delta = (H_1R) + (RH_2)$ avec $(H_1R) = (RH_2) = d_{hkl} \sin \theta$ soit encore $\delta = 2 d_{hkl} \sin \theta$.

Un maximum d'intensité diffractée par un cristal est atteint pour un faisceau incident d'angle θ à condition que la **loi de BRAGG** soit satisfaite, c'est-à-dire

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (6)$$

où d_{hkl} , θ et λ désignent respectivement la distance interréticulaire associée aux plans (hkl) , le demi-angle de déviation et la longueur d'onde des rayons X. n désigne l'ordre de la réflexion.

La loi de BRAGG permet de déterminer les distances entre les plans interréticulaires qui constituent le réseau et donc de remonter aux paramètres de maille à partir de la mesure de l'angle θ .

APPLICATION. Détermination du paramètre de maille du polonium α

d'après R.J. DESANDO & R.C. LANGE, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28, 9, 1837-1846

R.J. DESANDO & R.C. LANGE ont étudié le polonium α par diffraction des rayons X pour la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le polonium α cristallise selon un système cubique simple. Les données collectées par les auteurs sur le diffractogramme sont rassemblées dans le TABLEAU 3.

$h^2 + k^2 + \ell^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10
$\sin^2 \theta$	0,0526	0,1054	0,1584	0,2108	0,2636	0,3167	0,4228	0,4749	0,5275

TABLEAU 3 – Données extraites du diffractogramme du polonium α par les rayons X de la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Pour une famille de plans (hkl) d'un système cubique, la distance interréticulaire vérifie

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \quad (7)$$

si bien que la loi de BRAGG au premier ordre puisse se réécrire sous la forme

$$\sin^2 \theta = (h^2 + k^2 + \ell^2) \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 \quad (8)$$

Expérimentalement, la représentation de $\sin^2 \theta$ en fonction de $(h^2 + k^2 + \ell^2)$ présente l'allure d'une droite passant par l'origine, validant de fait l'hypothèse d'une structure cubique. Un ajustement linéaire aboutit à $\sin^2 \theta = K (h^2 + k^2 + \ell^2)$ avec $K = 52,77 \cdot 10^{-3}$ ce qui permet de remonter au paramètre de maille $a = \frac{\lambda}{2\sqrt{K}} = 3,35 \text{ \AA}$.

Remarque. On pourra remarquer que la somme $(h^2 + k^2 + \ell^2)$ ne peut pas prendre les valeurs 7 ou 15 par exemple. La figure de diffraction présente donc des extinctions systématiques caractéristique du réseau cubique simple.

2. Formulation de LAUE de la diffraction des rayons X

■ Formulation de LAUE.

L'approche de LAUE consiste à décrire le phénomène de diffraction à travers la diffusion des objets diffusant situés aux nœuds du réseau. Seules les ondes diffusées qui interfèrent constructivement définissent les directions de l'espace où on observe une intensité diffractée maximale.

Dans la formulation de LAUE, on considère des rayons incidents de vecteur d'onde $\vec{k}_i = k_i \vec{n}_i$ de vecteur unitaire \vec{n}_i , qui interagissent avec des nœuds M et N quelconque du réseau. On étudie les rayons diffusés de vecteur d'onde $\vec{k}_d = k_d \vec{n}_d$ dans une direction quelconque d'observation \vec{n}_d . Une représentation de la configuration de LAUE est donnée sur la FIGURE 16.

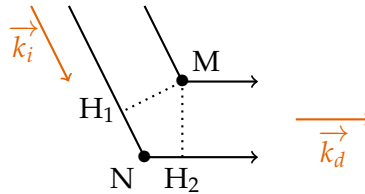


FIGURE 16 – Caption

Comme l'interaction entre le rayon X et l'objet diffusant est élastique, l'énergie du photon X est conservée tout comme la norme du vecteur d'onde \vec{k} si bien que $k_i = k_d = \frac{2\pi}{\lambda}$. La différence de marche δ entre les deux rayons X considérés est donnée par

$$\delta = (H_1N) + (NH_2) \quad (9)$$

$$= \overrightarrow{MN} \cdot \vec{n}_i - \overrightarrow{MN} \cdot \vec{n}_d \quad (10)$$

$$= \overrightarrow{MN} \cdot (\vec{n}_i - \vec{n}_d) \quad (11)$$

La condition d'interférences constructives $\delta = q\lambda$ avec q un entier impose donc

$$\overrightarrow{MN} \cdot (\vec{n}_i - \vec{n}_d) = q\lambda \quad (12)$$

$$\text{soit encore} \quad \overrightarrow{MN} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_d) = 2q\pi \quad (13)$$

M et N étant des points quelconques du réseau, la condition précédente doit donc être valable pour tout vecteur de translation $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ du réseau, d'où

$$\vec{t} \cdot \vec{K} = 2\pi q \quad \text{en introduisant } \vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \text{ le vecteur de diffusion} \quad (14)$$

Dans la mesure où \vec{K} est un vecteur d'onde, homogène à l'inverse d'une longueur, on peut introduire un espace qui lui est propre, appelé **espace réciproque**.

■ Introduction du réseau réciproque.

L'**espace réciproque** est défini par les vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* qui vérifient, via-à-vis de l'espace réel, aussi appelé espace direct,

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

En décomposant le vecteur de diffraction \vec{K} dans l'espace réciproque, on peut introduire les composantes h' , k' et ℓ' telles que $\vec{K} = h'\vec{a}^* + k'\vec{b}^* + \ell'\vec{c}^*$. La condition de diffraction impose donc que

$$\vec{t} \cdot \vec{K} = 2\pi (mh' + nk' + p\ell') = 2\pi q \quad (15)$$

c'est-à-dire nécessairement que h' , k' et ℓ' sont entiers. On les notera donc désormais h , k et ℓ .

Par analogie avec le réseau direct, on définit le **réseau réciproque** comme l'ensemble de points de l'espace réciproque dont la position \vec{N} est donnée par

$$\vec{N} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + \ell \vec{c}^* \quad \text{avec } h, k, \ell, \text{ des entiers relatifs} \quad (16)$$

Propriétés du réseau réciproque. Le réseau réciproque présente certaines propriétés (admisses) qui permettent d'établir un lien entre l'espace réciproque et l'espace direct. Entre autres,

- tout vecteur \vec{N}_{hkl} du réseau réciproque est orthogonal au plan réticulaire (hkl) ;
- la norme du vecteur \vec{N}_{hkl} du réseau réciproque est liée à la distance interréticulaire d_{hkl} via

$$\|\vec{N}_{hkl}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (17)$$

■ Reformulation de condition de diffraction de LAUE via le réseau réciproque.

Ainsi, l'introduction du réseau réciproque permet de reformuler la condition de diffraction de LAUE $\vec{t} \cdot \vec{K} = 2\pi q$.

Conditions de diffraction de LAUE et réseau réciproque. Le vecteur de diffraction \vec{K} appartient au réseau réciproque, c'est-à-dire qu'il existe des entiers h, k et ℓ tels que $\vec{K} = \vec{K}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + \ell \vec{c}^*$.

Dans la mesure où \vec{K}_{hkl} est orthogonal à la famille de plans réticulaires d'indice de MILLER (hkl) , les vecteurs d'onde incident \vec{k}_i et diffracté \vec{k}_d présentent une même inclinaison θ vis-à-vis du plan réticulaire (hkl) [FIGURE 17]. On retrouve ainsi la condition de « réflexion » décrite par W. L. BRAGG.

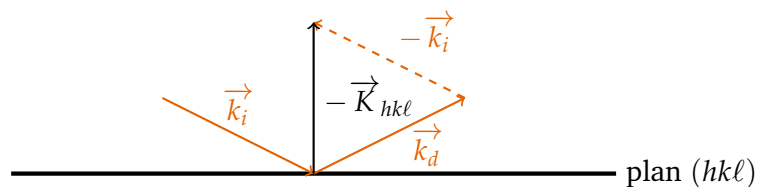


FIGURE 17 – Conséquence graphique de la condition de diffraction de LAUE

Or, graphiquement par projection de \vec{k}_d sur \vec{K}_{hkl} , il vient

$$\frac{\|\vec{K}_{hkl}\|}{2} = \|\vec{k}_d\| \sin \theta \quad \text{soit encore} \quad \frac{2\pi}{2d_{hkl}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (18)$$

Finalement, on retrouve la loi de BRAGG à l'ordre $n = 1$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (19)$$

ce qui prouve bien l'équivalence entre les formulations de BRAGG et de LAUE.

Jusque là, ni la nature des entités chimiques, ni le mode de réseau n'a pas été pris en compte dans la description du phénomène de diffraction des rayons X.

C. Intensité diffractée et facteurs de structure

Les entités chimiques présentent au sein du cristal ainsi que les modes de réseau influent sur le diffractogramme, que ce soit sur la présence/absence ou l'intensité des pics de diffraction. À titre d'exemple, le polonium α et le tantale α cristallisent tous deux selon une structure cubique de paramètres de maille proches, avec respectivement $a_{\text{Po}} = 3,35 \text{ \AA}$ et $a_{\text{Ta}} = 3,32 \text{ \AA}$; seul le mode de réseau change entre les deux structures : le polonium présente une structure cubique simple, alors que le tantale une structure cubique centrée. Les relevés des pics de diffraction pour les deux cristaux métalliques [TABLEAU 4] montrent que certains signaux observés dans le cas du polonium sont absents sur le diffractogramme du tantale. Comment le mode de réseau peut-il est à l'origine de l'extinction de certains signaux ?

Cristal	2θ ($^\circ$)							
Ta	38,3	-	55,3	-	69,3	82,0	-	94,4
Po	37,8	46,9	54,6	61,8	68,5	81,1	87,1	93,2

TABLEAU 4 – Relevé des pics de diffraction du tantale α et du polonium α acquis pour les rayons X de la raie Cu K_α .

Pour prendre en compte la nature des entités chimiques sur le signal de diffraction, il faut décrire le pouvoir de diffusion individuel de chaque atome ou ion monoatomique.

1. Diffusion par un atome

Les propriétés de diffusion d'un atome ou d'un ion monoatomique dépend principalement du nombre d'électrons et de leur répartition spatiale autour du noyau.

Le **facteur de diffusion atomique** f décrit les propriétés de diffusion d'un atome. Il est défini à partir de l'amplitude diffusée par un électron unique $\mathcal{A}_{\text{électron}}$, de sorte que l'amplitude diffusée par l'atome $\mathcal{A}_{\text{atome}}$ s'écrive

$$\mathcal{A}_{\text{atome}} = f \mathcal{A}_{\text{électron}} \quad (20)$$

En pratique, le facteur de diffusion atomique dépend de la direction d'observation de l'intensité diffusée, définie par l'angle θ , et de la longueur d'onde λ . Les valeurs des facteurs de diffusion atomique pour chaque atome et ion monovalent sont tabulés en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Quelques exemples de la dépendance entre θ et λ des facteurs de structure sont rassemblés en FIGURE 18.

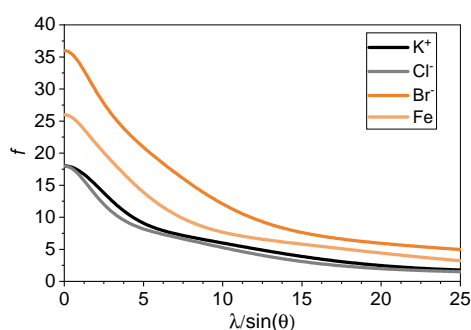


FIGURE 18 – Dépendance en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ des facteurs de structure f des ions potassium, chlorure et brome et de l'atome de fer.

Pour chaque atome ou ion monovalent, les propriétés de diffusion s'amenuisent à mesure que l'on s'éloigne de la direction incidente. En particulier, on pourra remarquer que, pour la direction incidente ($\theta = 0^\circ$), f correspond au nombre d'électrons dans le nuage électronique : ainsi, comme K^+ et Cl^- sont isoélectroniques, ils présentent des facteurs de diffusion f proches.

2. Diffusion par un cristal

L'amplitude diffractée par le cristal nécessite de prendre en compte la contribution diffusive de l'ensemble des entités chimiques de la structure. En décrivant la structure comme un cristal parfait, composé d'une répétition tridimensionnelle d'une unique maille, la localisation \vec{r}_i de l'entité i vérifie

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{r}'_i = \underbrace{u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}}_{=\vec{R}_i} + \underbrace{x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}}_{\vec{r}'_i} \quad (21)$$

avec \vec{R}_i la position de l'origine de la maille dans laquelle se trouve l'entité i par rapport à l'origine du cristal, \vec{r}'_i la position de l'entité i dans la maille par rapport à l'origine de la maille. Ainsi, il vient nécessairement que u, v et w sont entiers et x, y et z sont compris entre 0 et 1.

On rappelle également que la différence de marche δ_i entre une entité diffusante à l'origine et une autre en position \vec{r}'_i pour une onde incidente \vec{k}_i et une onde diffracté \vec{k}_d s'écrit

$$\delta_i = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\vec{r}'_i \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_d) \right] = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r}'_i \cdot \vec{K} \quad (22)$$

avec $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ le vecteur de diffraction.

■ Amplitude et intensité diffractées par un cristal.

L'amplitude diffractée $A_{\text{diff. cristal}}(\vec{K})$ par un cristal relativement au vecteur de diffraction $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ avec h, k et ℓ entiers peut alors s'écrire

$$A_{\text{diff. cristal}}(\vec{K}) = \sum_i \mathcal{A}_{\text{atome},i} \quad (23)$$

$$= \mathcal{A}_{\text{électron}} \sum_i f_i \exp\left(2i\pi \frac{\delta_i}{\lambda}\right) \quad (24)$$

$$= \mathcal{A}_{\text{électron}} \sum_i f_i \exp\left(i(\vec{r}'_i \cdot \vec{K})\right) \quad (25)$$

En séparant les contributions propres à la localisation de la maille et à la localisation de l'entité i dans la maille, il vient

$$A_{\text{diff. cristal}}(\vec{K}) = \mathcal{A}_{\text{électron}} \sum_i f_i \exp\left(i(\vec{R}_i \cdot \vec{K})\right) \exp\left(i(\vec{r}'_i \cdot \vec{K})\right) \quad (26)$$

$$= \underbrace{\sum_{u=0}^{N_a-1} \sum_{v=0}^{N_b-1} \sum_{w=0}^{N_c-1} \exp\left(i(\vec{R}_i \cdot \vec{K})\right)}_{\text{somme sur toutes les mailles}} \overbrace{\sum_{i=1}^n f_i \exp\left(i(\vec{r}'_i \cdot \vec{K})\right)}^{\text{somme au sein d'une maille}} \quad (27)$$

$$= \sum_{u=0}^{N_a-1} \exp(2i\pi hu) \sum_{v=0}^{N_b-1} \exp(2i\pi kv) \sum_{w=0}^{N_c-1} \exp(2i\pi \ell w) \quad (28)$$

$$\sum_{i=1}^n f_i \exp(2i\pi(xh + yk + z\ell)) \quad (29)$$

$$= L(\vec{K}) F(\vec{K}) \quad (30)$$

$$\text{avec } L(\vec{K}) = \sum_{u=0}^{N_a-1} \exp(2i\pi hu) \sum_{v=0}^{N_b-1} \exp(2i\pi kv) \sum_{w=0}^{N_c-1} \exp(2i\pi \ell w) \quad (31)$$

$$\text{et } F(\vec{K}) = \sum_{i=1}^n f_i \exp(2i\pi(xh + yk + z\ell)) \quad (32)$$

où $L(\vec{K})$ et $F(\vec{K})$ correspondent respectivement au facteur de forme et au facteur de structure.

■ Facteur de forme et condition de diffraction.

Le facteur de forme $L(\vec{K}) = L_{hkl}$ ¹² permet de retrouver la condition de diffraction de LAUE, à savoir que le vecteur de diffraction \vec{K} doit appartenir au réseau réciproque, c'est-à-dire que h, k et ℓ doivent être entiers.

■ Facteur de structure et intensité diffractée.

Pour une maille donnée contenant n atomes i de facteur de diffusion atomique f_i et de position $\vec{r}_i = x_i \vec{a} + y_i \vec{b} + z_i \vec{c}$, le **facteur de structure** F_{hkl} s'écrit

$$\sum_{i=1}^n f_i \exp(2i\pi(xh + yk + z\ell)) \quad (33)$$

Le facteur de structure $F(\vec{K}) = F_{hkl}$, quant à lui, renseigne sur l'intensité diffractée $I_{\text{diff. cristal}}$ dans la mesure où

$$I_{\text{diff. cristal}} \propto |\mathcal{A}_{\text{diff. cristal}}|^2 = |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{i=1}^n f_i \exp(2i\pi(xh + yk + z\ell)) \right|^2 \quad (34)$$

L'analyse de l'intensité des signaux permet donc de **remonter à la position des atomes** (x, y, z) au sein de la maille, notamment en identifiant le mode de réseau.

3. Facteur de structure et extinctions systématiques dues au mode de réseau

Exemple du mode de réseau cubique centré.

On considère un solide monoatomique cristallisé selon une structure de mode de réseau centré, donnée en FIGURE 19 pour laquelle on précise notamment les coordonnées des atomes mis en jeu dans la maille.

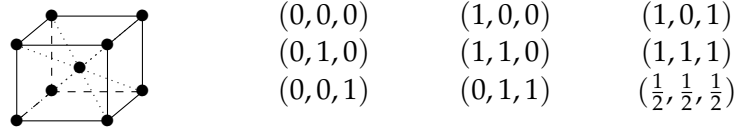


FIGURE 19 – Maille d'une structure de mode de réseau centré et coordonnées réduites des atomes

On note f le facteur de diffusion atomique de l'atome constituant le cristal. En prenant en compte les atomes diffusants au *pro rata* de leur contribution à la maille, c'est-à-dire pour $1/8$ pour les coins de la maille et pour 1 pour le centre de la maille, le facteur de structure peut s'écrire

$$F_{hkl} = f \left[\frac{1}{8} \left(1 + e^{2i\pi h} + e^{2i\pi k} + e^{2i\pi \ell} + e^{2i\pi(h+k)} + e^{2i\pi(h+\ell)} + e^{2i\pi(k+\ell)} + e^{2i\pi(h+k+\ell)} \right) + e^{2i\pi \frac{1}{2}(h+k+\ell)} \right] \quad (35)$$

Pour qu'il y ait diffraction, h, k et ℓ doivent être entiers. Le facteur de structure se simplifie alors

$$F_{hkl} = f \left(1 + e^{i\pi(h+k+\ell)} \right) \quad (36)$$

si bien que F_{hkl} puisse prendre deux valeurs selon la parité de $h + k + \ell$, à savoir

$$F_{hkl} = 2f \quad \text{si } h + k + \ell \text{ est pair} \quad (37)$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{si } h + k + \ell \text{ est impair} \quad (38)$$

¹². Le facteur de forme est également lié à la taille du cristal et aura des conséquences sur la largeur des pics de diffraction.

Dans la mesure où $|F_{hkl}|^2$ renseigne sur l'intensité diffractée, ce résultat traduit le fait que, pour une famille de plans de MILLER (hkl) vérifiant $h + k + \ell$ impair, l'intensité diffractée est nulle : on parle alors d'**extinction systématique**.

APPLICATION. Validation du mode de réseau du fer α

Le fer α cristallise selon une structure cubique centrée de paramètre de maille $a = 2,885 \text{ \AA}$, dont le diffractogramme pour la raie Cu K_α est donné en FIGURE 20.

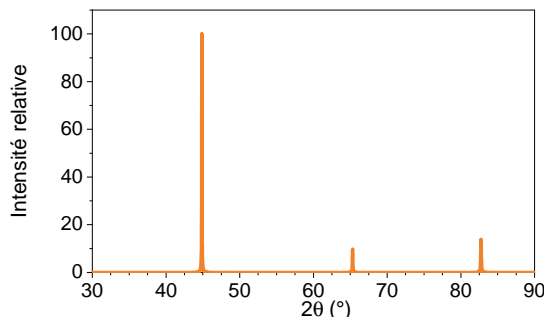


FIGURE 20 – Diffractogramme du fer α acquis pour 2θ compris entre 30 et 90° pour la raie Cu K_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

Pour assigner les différents signaux, on peut déterminer la position des pics de diffraction pour les différents plans d'indices de MILLER (hkl) [TABLEAU 5].

Plans (hkl)	2θ ($^\circ$)	Parité de $h + k + \ell$
(100)	31,3	impair
(110)	44,9	pair
(111)	55,7	impair
(200)	65,3	pair
(210)	74,2	impair
(211)	82,7	pair
(220)	99,5	pair

TABLEAU 5 – Prédiction des angles de diffraction pour différents plans réticulaires de la structure du fer α

On peut alors vérifier qu'expérimentalement les signaux pour $2\theta = 31,3^\circ$, $55,7^\circ$ et $74,2^\circ$ sont bien absents du diffractogramme conformément à la condition d'extinction systématique pour un mode de réseau centré. Les autres pics à $2\theta = 44,9^\circ$, $65,3^\circ$ et $82,7^\circ$ peuvent être respectivement assignés aux plans (110), (200) et (211).

Remarque. L'intensité des signaux est modulée par le facteur de diffusion atomique f qui dépend notamment de θ , justifiant globalement un amortissement à mesure que 2θ augmente.

L'étude du facteur de structure F_{hkl} permet de mettre en évidence des **conditions d'extinction systématiques**, caractéristiques des différents modes de réseau [TABLEAU 6].

Mode de réseau	Condition d'extinction systématique
P - primitif	aucune
I - centré	$h + k + \ell$ impair
A - base centrée	k et ℓ de parité différente ¹³
F - faces centrées	h, k et ℓ de parité différente

TABLEAU 6 – Conditions d'extinction systématique pour les différents modes de réseau.

En identifiant les indices de MILLER des différents pics de diffraction, il est ainsi possible de remonter à la **nature du système cristallin** de la maille et à son **mode de réseau**. Il convient alors de retenir que les pics de diffraction sont d'autant moins nombreux que la structure de maille présente une haute symétrie.

4. Facteur de structure et extinctions dues à la nature du motif

Jusque là, on s'était restreint à l'étude des systèmes cristallins monoatomiques, ce qui ne permet pas d'illustrer l'effet de la **nature des entités chimiques** qui constituent le cristal sur la figure de diffraction.

ILLUSTRATION. Analyse des diffractogrammes du chlorure et du bromure de potassium

On se propose de comparer les signatures de diffraction de deux halogénures de potassium $KX_{(s)}$, qui cristallisent selon une structure cubique à faces centrées [FIGURE 21] : le chlorure de potassium $KCl_{(s)}$ et le bromure de potassium $KBr_{(s)}$. Leurs diffractogrammes acquis pour la raie $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) sont donnés en FIGURE 22.

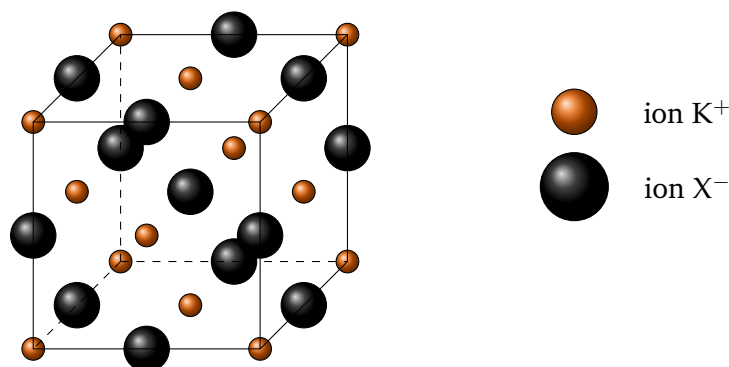


FIGURE 21 – Structure cubique à faces centrées des halogénures de potassium $KX_{(s)}$

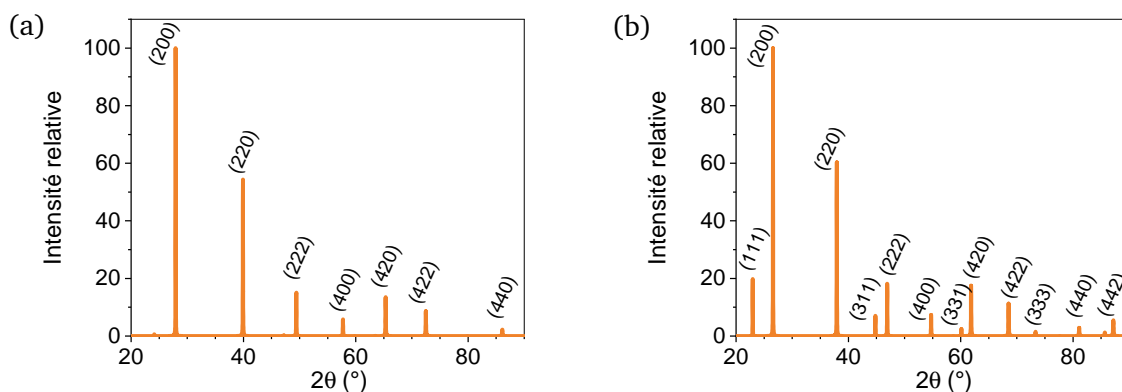


FIGURE 22 – Diffractogrammes du chlorure de potassium $KCl_{(s)}$ (a) et du bromure de potassium $KBr_{(s)}$ acquis pour la raie $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

On remarque que, pour un même réseau de BRAVAIS, le chlorure de potassium $KCl_{(s)}$ présente moins de pics de diffraction que le bromure de potassium $KBr_{(s)}$. Comment peut-on expliquer cette observation ?

13. Pour les autres faces, on raisonne par permutation circulaire. Par exemple, pour une face B, l'extinction est atteinte h et l de parité différente.

En se ramenant à l'étude du facteur de structure F_{hkl} et en notant f_+ et f_- les facteurs de diffusion atomique des ions K^+ et X^- , il vient

$$F_{hkl} = f_+ \left[\frac{1}{8} \left(1 + e^{2i\pi h} + \dots + e^{2i\pi(h+k+\ell)} \right) + \frac{1}{2} \left(e^{2i\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)} + \dots + e^{2i\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \ell)} \right) \right] \\ + f_- \left[e^{2i\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}\ell)} + \frac{1}{4} \left(e^{2i\pi(\frac{1}{2}h)} + \dots + e^{2i\pi(h+k + \frac{1}{2}\ell)} \right) \right] \quad (39)$$

À nouveau, sachant que h , k et ℓ sont entiers, on en déduit

$$F_{hkl} = f_+ \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+\ell)} + e^{i\pi(k+\ell)} \right] + f_- \left[e^{i\pi(h+k+\ell)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi \ell} \right] \quad (40)$$

On peut donc distinguer alors trois cas selon les parités de h , k et ℓ :

- si h , k et ℓ sont tous pairs, alors $F_{hkl} = 4(f_+ + f_-)$;
- si h , k et ℓ sont tous impairs, alors $F_{hkl} = 4(f_+ - f_-)$;
- si h , k et ℓ sont de parité différente, alors $F_{hkl} = 0$.

Ainsi, seuls les plans dont les indices (hkl) sont tous pairs ou tous impairs sont actifs en diffraction des rayons X.

En raisonnant désormais sur les facteurs de diffusion atomique, il convient de rappeler que, comme K^+ et Cl^- sont isoélectroniques, $f_{K^+} \approx f_{Cl^-}$. Ce n'est en revanche pas le cas pour l'ion bromure Br^- . Du point de vue du facteur de structure, pour les indices tous impairs, on distinguera donc

- le cas du chlorure de potassium $KCl_{(s)}$, pour lequel $F_{hkl} = 4(f_+ - f_-) \approx 0$;
- le cas du bromure de potassium $KBr_{(s)}$, pour lequel $F_{hkl} = 4(f_+ - f_-) \neq 0$.

Ce résultat permet ainsi d'expliquer pourquoi les pics de diffraction dus aux plans (111), (311), (331) et (333) sont absents du diffractogramme de chlorure de potassium $KCl_{(s)}$ et présents sur le diffractogramme du bromure de potassium $KBr_{(s)}$.

La nature des entités chimiques du cristal a une influence sur l'intensité relative des différents pics de diffraction. Dans certains cas spécifiques, il peut en résulter des extinctions supplémentaires aux extinctions dues au mode de réseau.

Exemple. Le bromure de rubidium $RbBr_{(s)}$, un système cubique à faces centrées, présente les mêmes extinctions supplémentaires que le chlorure de potassium $KCl_{(s)}$, dans la mesure où l'ion bromure Br^- et l'ion rubidium Rb^+ sont isoélectroniques.

3. Aspects expérimentaux de la diffraction des rayons X

L'acquisition expérimentale d'un diffractogramme diffère fortement selon que l'on considère un monocristal ou une poudre, c'est-à-dire un échantillon constitué d'un grand nombre de cristallites.

A. Diffraction sur poudre polycristalline et sur cristal unique

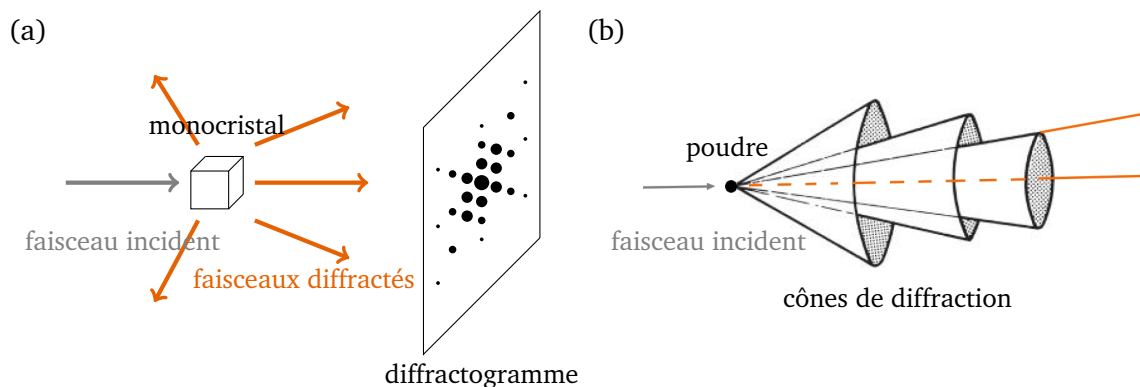


FIGURE 23 – Comparaison de la diffraction des rayons X sur monocristal (a) et sur poudre polycristalline (b). (a) Pour une orientation donnée du monocristal, les rayons diffractés ne sont observés que dans certaines directions de l'espace, repérées par des points sur le plan du diffractogramme orthogonal au faisceau incident. (b) Dans le cas d'un échantillon polycristallin, les cristallites présentent toutes les orientations possibles, si bien que les faisceaux de diffraction forment un cône d'angle 2θ par rapport à son axe. La figure de diffraction associée est un cercle dans le plan orthogonal au faisceau incident. Figure (b) issue de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

■ Diffraction par un cristal unique.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques rencontre un monocristal dans une orientation donnée, les faisceaux diffractés ne sont observés que dans certaines directions de l'espace définies par les angles polaires (θ, φ) [FIGURE 23 (a)]. Sur le détecteur, placé par exemple orthogonalement par rapport au faisceau incident, on repère ces directions par des points d'intensité variable, à partir desquels on peut remonter à la structure du cristal et notamment à son orientation [FIGURE 24 (a)].

■ Diffraction par une poudre polycristalline.

Une poudre finement divisée contient un grand nombre de cristallites, dont l'orientation des uns par rapport aux autres est aléatoire : on peut supposer que toutes les orientations sont représentées au sein de la distribution des cristaux. Si un échantillon de poudre est soumis à un faisceau incident, la diffraction sera observée vis-à-vis des plans de certains cristallites qui présentent une

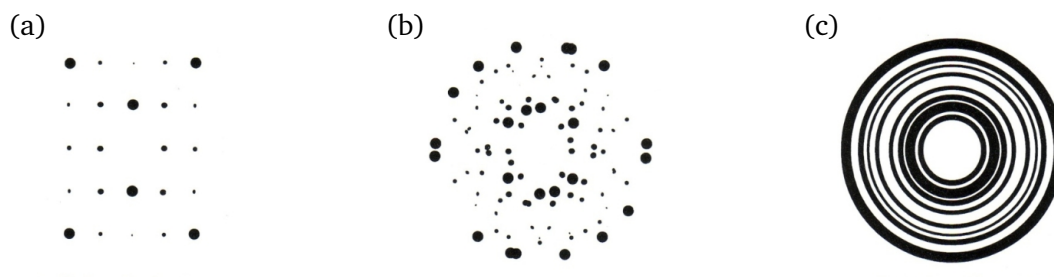


FIGURE 24 – Figures de diffraction (a) pour un monocristal avec une orientation donnée, (b) pour quatre monocristaux d'orientations différentes et (c) pour une infinité de monocristaux présentant toutes les orientations possibles.

orientation adaptée pour vérifier la condition de BRAGG. Les faisceaux diffractés forment un cône de diffraction, caractérisé par un angle 2θ par rapport au faisceau incident, du fait de la grande diversité des orientations accessibles [FIGURE 23 (b)]. La FIGURE 24 permet notamment d'appréhender l'effet de l'augmentation du nombre de cristallines d'orientations variées sur la figure de diffraction. Le diffractogramme sur poudre n'est autre qu'une représentation graphique de la figure de diffraction, en partant du centre pour lequel $2\theta = 0^\circ$ et en allant vers des valeurs plus élevées de 2θ à mesure qu'on s'en éloigne.

Remarque. On se limitera à l'étude des diffractogrammes de poudre polycristallines. Les études sur des monocristaux seront abordées en première année de Master des Sciences de la Matière.

B. Méthodes expérimentale de diffraction sur poudre

On se propose d'étudier deux méthodes expérimentales de diffraction sur poudre : la méthode dite de DEBYE-SCHERRER et la méthode dite de BRAGG-BRENTANO.

1. Méthode de DEBYE-SCHERRER

La méthode de DEBYE-SCHERRER consiste à introduire la poudre polycristalline au sein d'un capillaire et à la placer au centre d'une chambre cylindrique, dite de DEBYE-SCHERRER, qui présente sur ses parois un film photographique sensible aux rayons X [FIGURE 25 (a)]. La chambre en question présente une ouverture laissant entrer le faisceau incident ainsi qu'un absorbeur de rayons X à l'opposé pour collecter le faisceau non diffracté. L'échantillon y est mis en rotation pour présenter le plus de plans de nature différente vis-à-vis du faisceau. Le film photographique permet ainsi de repérer les directions de diffraction, sous forme d'arcs de cercle, correspondant à l'intersection entre le cône de diffraction et le film en question [FIGURE 25 (b)].

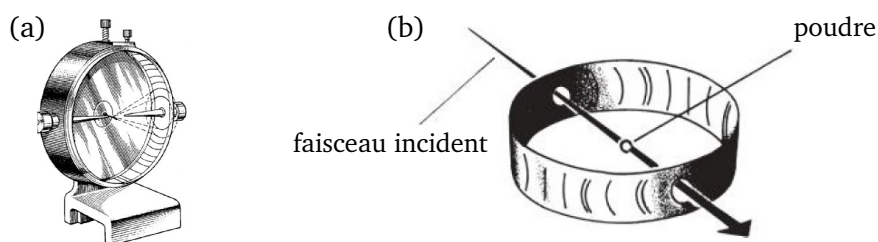


FIGURE 25 – Aspects expérimentaux de la méthode de DEBYE-SCHERRER. (a) Représentation d'une chambre de DEBYE-SCHERRER. (b) Illustration du film photographique collectant les arcs de cône de la figure de diffraction. Figures issues de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

En mesurant la distance d entre un arc et le centre du film, on peut remonter à l'angle de BRAGG 2θ connaissant le rayon r de la chambre de DEBYE-SCHERRER via $d = 2\theta r$. Le film de DEBYE-SCHERRER correspond donc, à un facteur de proportionnalité près, à un diffractogramme, conformément à l'illustration en FIGURE 26.

2. Méthode de BRAGG-BRENTANO

De nos jours, la méthode de BRAGG-BRENTANO est de loin la plus répandue pour acquérir un diffractogramme sur poudre polycristalline. Le diffractomètre accessible au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon appartient à ce type de diffractomètres.

Dans un diffractomètre de BRAGG-BRENTANO, la poudre polycristalline est placée au centre du dispositif à l'horizontale. L'émetteur de rayons X et le détecteur sont susceptibles de se déplacer sur un cercle dont le centre est confondu avec la localisation de l'échantillon. À tout instant, l'émetteur et le détecteur sont inclinés d'un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon, si bien que leur inclinaison relative est en permanence de 2θ . En pratique, le système peut balayer des valeurs de θ allant de 5° à 85° , c'est-à-dire des angles de diffraction 2θ de 10° à 170° . Le détecteur collecte

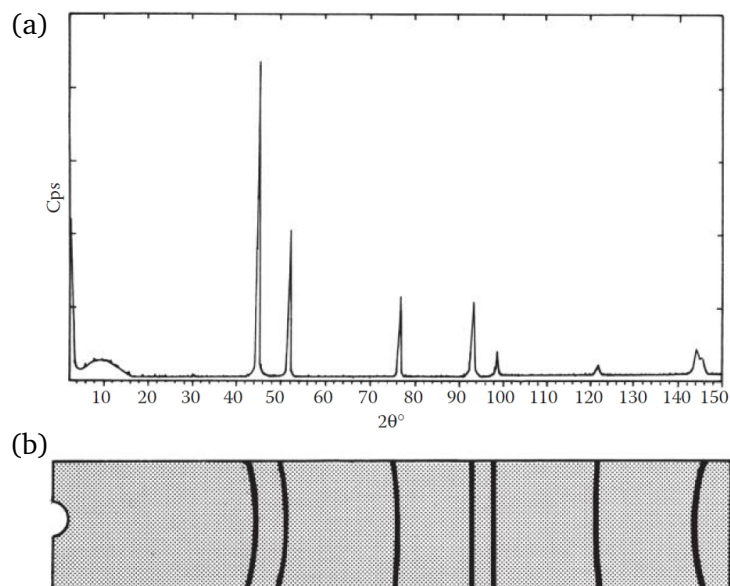


FIGURE 26 – Correspondance entre un diffractogramme (a) et un film photographique (b) issu de la méthode de DEBYE-SCHERRER pour une poudre polycristalline de nickel métallique. Figure issue de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

directement l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'inclinaison θ de sorte à pouvoir reconstituer directement le diffractogramme. Du point de vue de l'approche de DEBYE-SCHERRER, tout se passe comme si le détecteur pouvait parcourir la chambre de DEBYE-SCHERRER le long du film photographique.

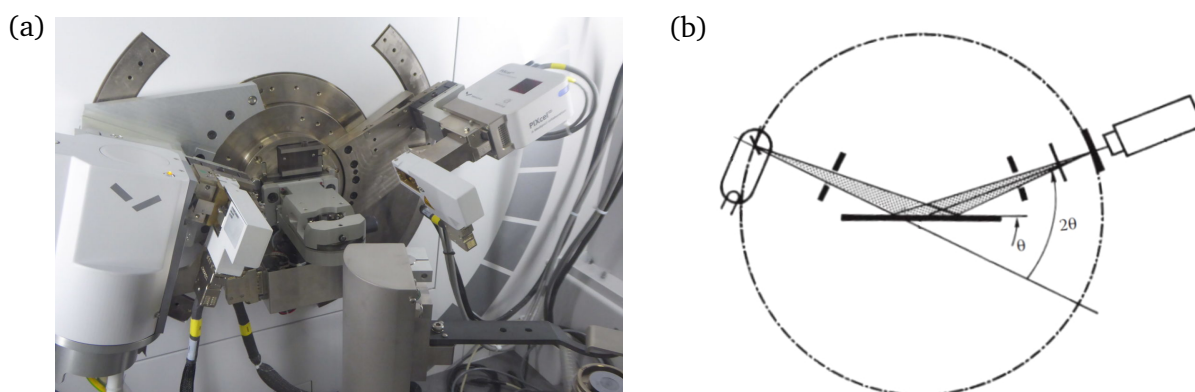


FIGURE 27 – Diffractomètre de BRAGG-BRENTANO. (a) Photographie d'un diffractomètre de BRAGG-BRENTANO. (b) Illustration graphique du principe d'un diffractomètre de BRAGG-BRENTANO. Figure (b) issue de Smart, L. & Moore, E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson.

C. Détermination de structures cristallines

Différents approches peuvent être menées pour déterminer ou identifier une structure cristalline à partir d'un diffractogramme.

■ Comparaison à une banque de données.

Lorsqu'une structure cristalline a déjà été étudiée, il y a de fortes chances qu'elle ait été intégrée au sein d'une base de données. La confrontation du diffractogramme expérimental à la base de données permet généralement de remonter à la stœchiométrie et à la structure cristalline de l'échantillon par comparaison de la position et l'intensité des pics. Dans certains cas, plusieurs phases cristallines peuvent être obtenues à l'issue d'une synthèse : le diffractogramme expérimental

tal présente alors des pics de diffraction propres à plusieurs structures différentes. À nouveau, le recours à la base de données permet d'identifier les phases en question et de remonter à leur proportion relative. Un exemple dans le cas de la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane est proposé en FIGURE 28.

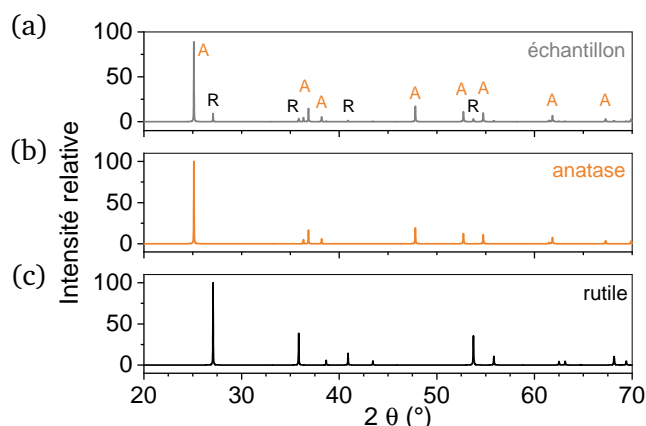


FIGURE 28 – Diffractogrammes sur poudre (a) d'un échantillon synthétisé de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 contenant des cristallites de phase rutile et de phase anatase, (b) de dioxyde de titane TiO_2 de phase anatase et (c) de dioxyde de titane TiO_2 de phase rutile. L'analyse du diffractogramme de l'échantillon synthétisé permet de remonter à la composition molaire : 89 % de phase anatase et 11 % de phase rutile.

Parmi les différentes banques de données de diffractogrammes sur poudre, la banque de données *Powder Diffraction File* (PDF) de l'*International Center for Diffraction Data* (ICDD) est de loin la plus riche avec plus d'un million de structures cristallines décrites. Un fichier spécifique, dont un exemple est donné en FIGURE 29, est associé à chaque structure : on y retrouve notamment une description de la maille (système cristallin, paramètres et angles de la maille) ainsi que les pics de diffraction (2θ , intensité) et leur attribution (hkl).

46-1045 ★

SiO_2	$d\text{\AA}$	Int	hkl	$d\text{\AA}$	Int	hkl
Silicon Oxide	4.2550	16	100	1.1530	1	311
	3.3435	100	101	1.1407	<1	204
	2.4569	9	110	1.1145	<1	303
	2.2815	8	102	1.0816	2	312
	2.2361	4	111	1.0638	<1	400
	2.1277	6	200	1.0477	1	105
	1.9799	4	201	1.0438	<1	401
	1.8180	13	112	1.0346	1	214
	1.8017	<1	003	1.0149	1	223
	1.6717	4	202	0.9896	<1	115
	1.6592	2	103	0.9872	<1	313
	1.6083	<1	210	0.9783	<1	304
	1.5415	9	211	0.9762	<1	320
	1.4529	2	113	0.9608	<1	321
	1.4184	<1	300	0.9285	<1	410
	1.3821	6	212	0.9182	<1	322
	1.3750	7	203	0.9161	2	403
	1.3719	5	301	0.9152	2	411
	1.2879	2	104	0.9089	<1	224
	1.2559	3	302	0.9009	<1	006
	1.2283	1	220	0.8972	<1	215
	1.1998	2	213	0.8889	1	314
	1.1978	<1	221	0.8814	<1	106
	1.1840	2	114	0.8782	<1	412
	1.1802	2	310	0.8598	<1	305

See following card.

FIGURE 29 – *Powder Diffraction File* (PDF) de la silice cristallisée SiO_2 sous forme de quartz.

■ Démarche pour les structures cristallines non décrites.

Dans le cas où une structure cristalline ne serait pas référencée dans les différentes banques de données, il convient d'appliquer une démarche de résolution de structure à partir des données du diffractogramme sur poudre.

Remarque. Cette démarche reste néanmoins applicable uniquement aux structures, auxquelles sont associés des diffractogrammes avec peu de pics de diffraction, c'est-à-dire avec une grande symétrie cristalline. Pour les matériaux plus complexes, l'étude sur monocristal est indispensable et dépasse le cadre du cours.

On dispose du diffractogramme d'un solide inconnu, c'est-à-dire de la position 2θ et de l'intensité relative des différents pics.

Pour élucider la structure dans l'hypothèse où $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, on suit la démarche systématique suivante :

1. Déterminer les distance interréticulaires pour chaque pic i de diffraction $2\theta_i$ via

$$d_{h_i k_i \ell_i} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \quad (41)$$

2. Déterminer le rapport entre les différentes distances interréticulaires

$$r_{1,i}^2 = \frac{d_{h_1 k_1 \ell_1}^2}{d_{h_i k_i \ell_i}^2} \quad (42)$$

où l'indice 1 fait référence au premier pic de diffraction $2\theta_1$.

3. En faisant l'hypothèse d'un système cristallin, par exemple un système cubique pour lequel

$$r_{1,i}^2 = \frac{h_i^2 + k_i^2 + \ell_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2} \quad (43)$$

déterminer à partir de $r_{1,i}^2$, les valeurs possibles pour h_i , k_i et ℓ_i pour tout pic de diffraction i . Confirmer l'hypothèse sur la structure cristalline ou, en absence de résultats cohérents, réitérer le raisonnement avec un autre système cristallin.

4. Dédurre de l'indexation des pics i de diffraction le mode de réseau en utilisant le critère des extinctions systématiques.
5. Déterminer le (ou les) paramètre(s) de maille par régression linéaire ou à partir d'un pic de diffraction donné. Par exemple, pour un système cubique, le paramètre de maille a se déduit du tracé de d_{hkl} en fonction de $\frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$.
6. D'autres données, telles que la masse volumique du solide par exemple, permettent parfois de compléter la description de la maille. Dans le cas où plusieurs structures de maille pourraient être envisagées, le recours à la simulation de diffractogrammes permet généralement de les discriminer.

APPLICATION. Détermination de la structure du fluorure de calcium CaF_2

Les données du diffractogramme de poudre du fluorure de calcium CaF_2 sont rassemblées dans le TABLEAU 7.

Pic	2θ ($^\circ$)	Intensité relative
1	28,27	100,00
2	47,01	72,71
3	55,76	11,15
4	68,67	16,36
5	75,85	3,58

TABLEAU 7 – Données du diffractogramme de poudre du fluorure de calcium CaF_2 pour la raie $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Pour déterminer la structure cristalline du fluorure de calcium CaF_2 , on applique la démarche systématique proposée plus haut.

1. Détermination des distances interréticulaires pour chaque pic de diffraction

Pic	2θ (°)	Intensité relative	d_{hkl} (Å)
1	28,27	100,00	3,154
2	47,01	72,71	1,931
3	55,76	11,15	1,647
4	68,67	16,36	1,366
5	75,85	3,58	1,253

2. Détermination du rapport de distance interréticulaire $r_{1,i}^2 = \frac{d_{h_1k_1\ell_1}^2}{d_{h_ik_i\ell_i}^2}$

Pic	2θ (°)	Intensité relative	d_{hkl} (Å)	$r_{1,i}^2$
1	28,27	100,00	3,154	1
2	47,01	72,71	1,931	2,67
3	55,76	11,15	1,647	3,67
4	68,67	16,36	1,366	5,33
5	75,85	3,58	1,253	6,33

3. Détermination des indices de MILLER dans l'hypothèse d'un système cubique

On suppose que le système est cubique du fait du faible nombre de pics de diffraction, à mettre en relation avec la haute symétrie supposée de la structure de maille.

On remarque que $r_{1,2}^2 \approx 8/3$ ce qui nous invite à supposer que le pic 1 est associé à la famille (111) (ou équiv.) pour laquelle $h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2 = 3$ et que le pic 2 est associé à la famille (220) (ou équiv.) pour laquelle $h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2 = 8$: il s'agit en effet des seuls triplets d'entiers dont la somme des carrés permet d'obtenir respectivement 3 et 8. En raisonnant de même pour les autres pics i , il vient

Pic	2θ (°)	Intensité relative	d_{hkl} (Å)	$r_{1,i}^2$	Attribution des indices de MILLER
1	28,27	100,00	3,154	1	(111) et équiv.
2	47,01	72,71	1,931	2,67	(220) et équiv.
3	55,76	11,15	1,647	3,67	(311) et équiv.
4	68,67	16,36	1,366	5,33	(400) et équiv.
5	75,85	3,58	1,253	6,33	(331) et équiv.

On valide ainsi l'hypothèse d'un système cubique pour le fluorure de calcium CaF_2 .

4. Dédution du mode de réseau

On note que les seuls pics observés correspondent à des indices de MILLER de même parité, ce qui laisse supposer que le fluorure de calcium CaF_2 cristallise dans un mode cubique à faces centrées (F).

5. Détermination du paramètre de maille

En traçant d_{hkl} en fonction de $\frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$, on obtient une droite de pente correspondant au paramètre de maille $a = (5,463 \pm 0,005)$ Å. Ce résultat est cohérent avec la valeur tabulée $a_{\text{tab}} = 5,462$ Å.

6. Détermination de la structure de maille

Dans l'hypothèse où les ions calcium Ca^{2+} occupent les sites de la structure cubique à faces centrées pour une population $N_{\text{Ca}^{2+}} = 4$, les ions fluorure F^- doivent nécessairement présenter une population $N_{\text{F}^-} = 8$ pour respecter la stœchiométrie CaF_2 . Seul le peuplement de tous les sites tétraédriques permet l'insertion d'autant d'ions fluor F^- ; les sites octaédriques ne sont pas assez nombreux à l'échelle de la maille.

Conclusion. Le fluorure de calcium CaF_2 cristallise selon une structure cubique à faces centrées (F) où les ions calcium Ca^{2+} occupent les sites du réseau et les ions fluorure F^- tous les sites tétraédriques.

Exemple. Les cas du cuivre et du molybdène seront abordés dans l'exercice *Élucidation de la phase cristalline*.