

Chapitre 11 : Facteur de structure

11.1 Introduction

Rappelons deux résultats importants établis dans le chapitre précédent :

o **1** : La famille de plans (h k l) d'un cristal diffracte un rayonnement incident de longueur d'onde λ à l'ordre n, si et seulement si, les conditions de diffraction sont réalisées :

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda = \vec{r}_{hkl}^*$$

\vec{S}_0 et \vec{S} sont les vecteurs unitaires supportés par les droites respectivement parallèles aux rayons incident et diffracté, $\vec{H} = (\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$ est le vecteur diffusion, et \vec{r}_{hkl}^* est un vecteur du réseau réciproque. Chaque maille répond alors en phase dans la direction de diffraction.

o **2** : L'amplitude de l'onde réémise par une maille est proportionnelle au facteur de structure $F(H)$:

$$F(H) = \sum_{j=1}^N a_j \exp 2i\mathbf{p}(\vec{H} | \vec{r}_j) \quad (1)$$

a_j est l'amplitude de diffusion de l'atome j dont la position dans la maille est repérée par le vecteur - position \vec{r}_j . N est le nombre d'atomes contenus dans une maille .

Connaissant les atomes et leurs positions dans la maille, on est capable (souvent à l'aide d'un logiciel approprié) de calculer l'intensité $I(hkl)$ diffractée, qui est proportionnelle au carré du module du facteur de structure.

11.2 Diffraction par des plans atomiques

Considérons les plans **atomiques** P_1 et P_2 parallèles à la famille (hkl) : ils ont la rangée $[hkl]^*$ pour normale commune, la distance d entre ces plans est comptée le long de leur normale commune.

Soient deux atomes quelconques O_1 et O_2 respectivement situés dans P_1 et P_2 .

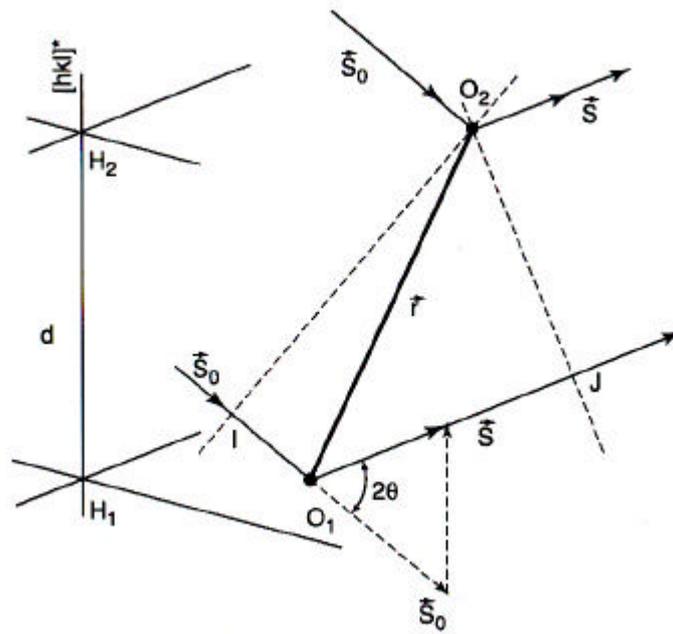


Figure 11.1 - Différence de marche entre O_1 et O_2

I et J sont respectivement les projections orthogonales de O_2 sur la direction des faisceaux incident et diffracté.

Venant de l'infini, les rayons arrivent en I et O_2 dans le même état de vibration, ils retournent à l'infini avec l'état de vibration qu'ils ont en J et O_2 .

La différence de marche Δ entre les ondes émises par O_1 et O_2 , dans la direction du vecteur unitaire \vec{S} est égale à $IO_1 + O_1J$ soit :

$$\Delta = (\vec{S} | \vec{r}) - (\vec{S}_0 | \vec{r}) = (\vec{S} - \vec{S}_0 | \vec{r}) \quad \text{avec} \quad \vec{r} = \vec{O_1O_2} \quad \text{et} \quad (\vec{S}_0, \vec{S}) = 2\mathbf{q}$$

$$\Delta = \left| (\vec{S} - \vec{S}_0) \right| \text{proj}(\vec{r})_{[hkl]^*} = 2\sin \mathbf{q} d \quad 0 < \mathbf{q} < \mathbf{p} / 2$$

Lorsque la famille $(h \ k \ l)$ est en position de réflexion $\frac{2\sin \mathbf{q}}{\mathbf{l}} = \frac{n}{D_{hkl}}$

La différence de **phase** \mathbf{j} entre les ondes émises par les deux atomes O_1 et O_2 s'écrit donc :

$$\mathbf{j} = \frac{2\mathbf{p}\Delta}{\mathbf{l}} = 2\mathbf{p} \frac{2\sin \mathbf{q}}{\mathbf{l}} d = 2\mathbf{p} \frac{nd}{D_{hkl}} \quad (1)$$

Remarque: le déphasage entre les atomes O_1 et O_2 est causé uniquement par la différence de cote d entre les plans atomiques, leur position dans les plans atomiques n'intervient pas.

Si la distance d séparant deux plans atomiques est égale à D_{hkl} , d'après (1) :

$$d = D_{hkl} \quad \mathbf{j} = 2\mathbf{p}n$$

Les atomes se trouvant dans des plans atomiques de normale commune $[hkl]^*$ et séparés de D_{hkl} , émettent des ondes **en phase**. Conséquence : on n'aura besoin de s'intéresser qu'aux plans atomiques de cote **inférieure** à D_{hkl} .

Finalement on associe, à chaque famille $(h k l)$, une famille de plans atomiques ayant pour normale commune $[h k l]^*$. La **cote d** du plan atomique contenant l'atome j de coordonnées x_j, y_j, z_j , prise le long de $[hkl]^*$ est égale à , Chap 5-(6.1), :

$$d = D_{hkl} (hx_j + ky_j + lz_j)$$

La **différence de phase \mathbf{j}_j** entre les ondes émises par l'atome j se trouvant dans le plan de cote d et un atome se trouvant dans le plan origine est égale, d'après (1), à :

$$\mathbf{j}_j = 2\mathbf{p} n (hx_j + ky_j + lz_j) = 2\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_j)$$

lorsque la famille $(h k l)$ est en position de diffraction, pour une réflexion d'ordre n ,

11.2.1 Expression du facteur de structure

Considérons un atome situé à l'origine de la maille, ayant une amplitude de diffusion a , irradié par une onde incidente d'amplitude A_0 et de pulsation ω : L'onde qu'il diffuse a

pour amplitude :
$$A(R, t) = A_0 \frac{a}{R} \exp i\omega \left(t - \frac{R}{c} \right)$$

L'amplitude totale $A_d(R, t)$ diffusée par les N atomes de la maille, est égale à la somme des amplitudes des ondes émises par chacun des atomes compte tenu de son déphasage par rapport à l'origine des phases, prise sur l'atome 1 :

$$A_d(R, t) = A_0 \frac{1}{R} \exp i\omega \left(t - \frac{R}{c} \right) \left\{ a_1 + a_2 \exp 2i\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_2) + a_3 \exp 2i\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_3) + \dots \dots \dots \right. \\ \left. \dots \dots \dots + a_N \exp 2i\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_N) \right\}$$

ou encore :

$$A_d(R, t) = A_0 \frac{1}{R} \exp i\omega \left(t - \frac{R}{c} \right) \left\{ \sum_{j=1}^N a_j \exp 2i\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_j) \right\}$$

Diffuseur ponctuel :

Pour le rayonnement utilisé, l'atome se présente comme un " point" diffusant. L'amplitude de diffusion des atomes est alors indépendante de l'angle de diffusion. Le facteur de structure s'écrit :alors

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N a_j \exp 2i\mathbf{p} (\vec{H} | \vec{r}_j)$$

a_j est l'amplitude de diffusion de l'atome. j

C'est l'expression du facteur de structure associé à la diffraction nucléaire des neutrons, Chap.16-(5)

Diffuseur atomique :

Pour le rayonnement utilisé, l'atome se présente comme un objet diffractant de dimension comparable à la longueur d'onde, constitué de centres diffusants identiques. On verra dans les chapitres suivants que ces centres sont les électrons pour les rayons X, les électrons non appariés pour la diffraction magnétique des neutrons.

L'amplitude de diffusion d'un atome se présente alors sous la forme d'un **produit de deux termes** : $a_j = a_c f_j(H)$

- o un terme constant a_c qui est **l'amplitude de diffusion** d'un centre
- o un terme variable avec l'angle de diffusion $f_j(H)$ qui est le **facteur de diffusion atomique** : c'est un nombre complexe (éventuellement) dont le module représente le nombre de centres diffusant en phase dans la direction du vecteur de diffusion \vec{H} .

L'amplitude totale diffusée par les N atomes de la maille s'écrit alors :

$$A(hkl) = A_0 \frac{a_c}{R} \exp i\omega(t - \frac{R}{c}) \sum_{j=1}^N f_j(H) \exp 2i\mathbf{p} (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Le premier terme représente l'amplitude de l'onde diffusée par un centre situé à l'origine de la maille et possédant une amplitude de diffusion a_c .

Le second terme est le facteur de structure $F(hkl)$ de la maille pour la réflexion (hkl)

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(H) \exp 2i\mathbf{p} (hx_j + ky_j + lz_j)$$

On remarque que $F(000) = \sum f_j(0)$: c'est le nombre total de centres diffusants contenus dans la maille, En effet, pour $\vec{H}=0$, tous les centres diffusent en phase.

11.2.2 Expression intégrale du facteur de structure

Au lieu de considérer les centres diffuseurs localisés sur des sites discrets correspondant aux positions j des atomes, on traite maintenant le milieu diffractant comme un **ensemble continu** de centres diffusants.

L'élément de volume d_3r contient, au point r , $\mathbf{r}(r)d_3r$ diffuseurs, $\mathbf{r}(r)$ est la densité en diffuseurs étendue à tout le cristal, composé de N mailles bâties sur les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. On écrit $\mathbf{r}(x, y, z)$ sous la forme d'un produit de convolution de la fonction motif $\mathbf{r}_c(x, y, z)$ avec une distribution de Poisson :

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \mathbf{r}_c(x, y, z) * \left\{ \sum_{mnp} \mathbf{d}(x-m) \mathbf{d}(y-n) \mathbf{d}(z-p) \right\} \quad m, n, p \in \mathbb{Z}$$

La densité électronique $\mathbf{r}(x, y, z)$ est une fonction triplement périodique de périodes 1 suivant \vec{a} , 1 suivant \vec{b} , 1 suivant \vec{c} . La fonction motif $\mathbf{r}_c(x, y, z)$ est une fonction non périodique, définie à l'intérieur de la maille (a, b, c) et nulle en dehors.

La transformée de Fourier relie l'espace direct à l'espace réciproque. Considérons la transformée de Fourier $\mathbf{F}\mathbf{r}(x, y, z)$ étendue à tout le cristal. D'après le théorème de Borel :

$$\mathbf{F}\mathbf{r}(x, y, z) = F(X, Y, Z) \left\{ \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \mathbf{d}(X-h) \mathbf{d}(Y-k) \mathbf{d}(Z-l) \right\} \quad hkl \in \mathbb{Z}$$

Le facteur de structure $F(X, Y, Z)$ est la transformée de Fourier $\mathbf{F}\mathbf{r}_c(x, y, z)$ de la fonction motif prise sur le domaine V_m (volume de la maille) où \mathbf{r}_c est non nul. Comme les seules valeurs possibles de $X Y Z$ sont respectivement $h k l$, il s'écrit :

$$F(\mathbf{H}) = \mathbf{F}\mathbf{r}_c(r) = \int_{V_m} \mathbf{r}_c(r) \exp 2i\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}) d_3r$$

où \vec{H} est un vecteur ayant pour coordonnées hkl dans le réseau réciproque ; $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, avec $x, y, z \in [0,1[$ est le vecteur position de l'élément de volume d_3r

On a maintenant :

$$d_3r = \{dx\vec{a}, dy\vec{b}, dz\vec{c}\} = \{\vec{a} \vec{b} \vec{c}\} dx dy dz = V_m dx dy dz$$

$$F(hkl) = V_m \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \mathbf{r}_c(x, y, z) \exp 2i\pi(hx + ky + lz) dx dy dz$$

Le facteur de structure $F(hkl)$ peut être aussi considéré comme la valeur de la transformée de Fourier de la fonction motif au point $h k l$.

On voit donc que la transformée de Fourier de $\mathbf{r}(x, y, z)$ (densité électronique étendue à tout le cristal), n'existe qu'aux nœuds du réseau réciproque du réseau de la fonction $\mathbf{r}(x, y, z)$ où elle prend la valeur $\frac{1}{V_m} F(hkl)$.

La densité électronique $\mathbf{r}(x, y, z)$ est une fonction triplement périodique, qui se développe en série de Fourier. On admettra que :

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \frac{1}{V_m} \sum_{hkl} F(h k l) \exp -2i\mathbf{p}(hx + ky + lz)$$

$x y z$ sont les coordonnées fractionnaires d'un point à l'intérieur de la maille, les coefficients sont les facteurs de structure : $F(h k l) = \| F(h k l) \| \exp i\Phi(h k l)$

Remarque : la phase $\Phi(h k l)$ est indispensable pour le calcul de la synthèse de Fourier. Or, la mesure de l'intensité $I(h k l)$ ne peut fournir que le module $\| F(h k l) \|$. Le passage du spectre de diffraction à la structure pose, ce qu'on appelle, le "problème des phases".

11.3 Expression de l'intensité diffractée

L'intensité $I(hkl)$ diffractée par les plans (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Pour son calcul on est amené à écrire le nombre complexe $F(hkl)$ sous la forme :

o exponentielle : $F(hkl) = |F(hkl)| \exp i\Phi(hkl)$

où $\Phi(hkl)$ est la phase du facteur de structure : $\tan \Phi(hkl) = B(hkl)/A(hkl)$ -

o algébrique : $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$ avec :

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\mathbf{p} \cdot (hx_j + ky_j + lz_j) \quad B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\mathbf{p} \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)$$

si les facteurs de diffusion atomique sont réels.

L'intensité $I(hkl)$ étant proportionnelle au carré du module : $I \propto F F^*$:

$$I(H) \propto A^2(H) + B^2(H)$$

$$I(H) \propto \left(\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_j) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_j) \right)^2$$

en développant cette expression, on obtient :

$$I(H) \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^N f_i \sum_{j \neq i}^N f_j \cos 2\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

L'intensité ne dépend que des **distances interatomiques** $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ et non des vecteurs positions \vec{r}_i et \vec{r}_j qui sont eux mêmes dépendant d'un choix arbitraire de l'origine. C'est un résultat évident a priori.

La première somme est la composante atomique : elle représente la superposition des intensités qu'on observerait si les atomes diffusaient indépendamment les uns des autres (cf gaz parfait).

La seconde somme contenant $N(N-1)$ termes, représente la redistribution de l'intensité diffusée sous l'effet des interférences entre atomes. Aux petites valeurs de \vec{H} (près du faisceau direct) sont associées les grandes valeurs de $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ et inversement.

Dans un système condensé (molécule, gaz, solide - Chap. 1), les distances r_{ij} étant comparables aux dimensions des atomes, les interférences ont un effet, en gros, dans le domaine du facteur de diffusion atomique des rayons X, Fig. 14.1.

11.4 Calcul du facteur de structure

Lorsqu'on connaît la position des atomes dans la maille, il est possible de calculer, pour des valeurs entières de hkl , le facteur de structure $F_{\text{cal}}(hkl)$ et de dégager des valeurs de hkl particulières pour lesquelles le facteur de structure est nul (recherche des réflexions systématiquement éteintes).

Par ailleurs, on peut extraire des **données expérimentales** le **module** du facteur de structure $F_{\text{obs}}(hkl)$. La confrontation entre $|F_{\text{ca}}|$ et $|F_{\text{obs}}|$ permet la validation du modèle.

Le facteur de structure constitue le lien entre la diffraction et la structure.

11.4.1 Changement d'origine

On déplace l'origine de la maille de O en $\omega(x_0, y_0, z_0)$. Soit \vec{r}_j le vecteur position d'un point de coordonnées x_j, y_j, z_j , ses coordonnées sont x'_j, y'_j, z'_j dans $(\mathbf{w}, \vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$.

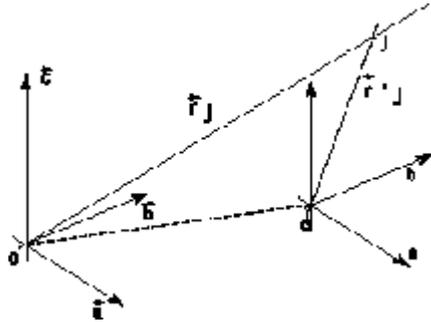


Figure 11.5 - Changement d'origine

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j - \vec{Ow} \quad \text{soit} \quad x'_j = x_j - x_0 \quad y'_j = y_j - y_0 \quad z'_j = z_j - z_0$$

Rapporté à cette nouvelle origine, le facteur de structure devient :

$$\begin{aligned} F(hkl)/_w &= \sum_{j=1}^N f_j \exp 2i\mathbf{p} (hx'_j + ky'_j + lz'_j) \\ F(hkl)/_w &= \sum_{j=1}^N f_j \exp 2i\mathbf{p} [h(x_j - x_0) + k(y_j - y_0) + l(z_j - z_0)] \\ &= \exp - 2i\mathbf{p} (hx_0 + ky_0 + lz_0) \sum_{j=1}^N f_j \exp 2i\mathbf{p} (hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

Enfinement : $F(hkl)/_w = \exp - 2i\pi (hx_0 + ky_0 + lz_0) F(hkl)/_o$

Conclusion : un changement d'origine multiplie le facteur de structure par un facteur de phase mais ne modifie pas son module.

11.4.2 Translation

La translation déphase la réponse de l'atome ou le groupe d'atomes sur laquelle elle s'applique

Considérons deux atomes de facteur de diffusion f : le premier se trouve en x, y, z , le second se déduit du premier par une translation $\vec{T}(t_x, t_y, t_z)$. Le facteur de structure $F(hkl)$ associé à ces deux atomes s'écrit :

$$F(hkl) = f \exp 2i\mathbf{p}(hx + ky + lz) + f \exp 2i\mathbf{p}(h(x+t_x) + k(y+t_y) + l(z+t_z))$$

soit :

$$F(hkl) = f \exp 2ip(hx + ky + lz) \{1 + \exp 2ip(ht_x + kt_y + lt_z)\}$$

Le terme entre crochets correspond à la translation ; Quand il est nul, les atomes répondent en opposition de phase pour la réflexion hkl

Exemple : La maille du sulfure de platine Pt S contient 2 atomes de Platine en $(0 \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ et 2 atomes de Soufre en $(0 0 \frac{1}{4} ; 0 0 \frac{3}{4})$

Le vecteur reliant respectivement les atomes de Pt et de S a pour coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2})$ et $(0, 0, \frac{1}{2})$ Le facteur de structure s'écrit directement :

$$F(hkl) = f_{Pt} \exp 2ip(k/2) \{1 + \exp 2ip(h/2 + k/2 + l/2)\} + f_S \exp 2ip(l/4) \{1 + \exp 2ip(l/2)\}$$

La contribution des atomes de Platine est nulle pour $h+k+l = 2n+1$ et celle des atomes de Soufre pour $l=2n+1$ $n \in \mathbb{Z}$

11.4.3 Structure centro-symétrique

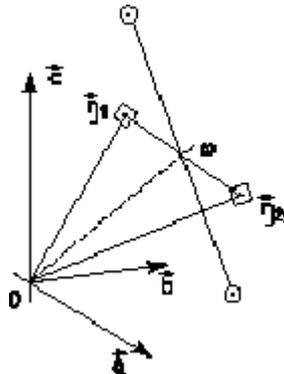


Figure 11.6 - Origine sur un centre de symétrie

On place l'origine sur un centre de symétrie ω et on regroupe des atomes équivalents deux par deux. Soient \vec{r}_{j1} et \vec{r}_{j2} les coordonnées d'une paire d'atomes j équivalents. :

$$\vec{O\omega} = (\vec{r}_{j1} + \vec{r}_{j2})/2$$

Ils ont pour coordonnées dans la nouvelle description :

$$\vec{r}'_{j1} = \vec{r}_{j1} - (\vec{r}_{j1} + \vec{r}_{j2})/2 = (\vec{r}_{j1} - \vec{r}_{j2})/2$$

$$\vec{r}'_{j2} = \vec{r}_{j2} - (\vec{r}_{j1} + \vec{r}_{j2})/2 = -(\vec{r}_{j1} - \vec{r}_{j2})/2 = -\vec{r}'_{j1}$$

Le facteur de structure s'écrira en regroupant les atomes par paires : $x_j y_j z_j, -x_j -y_j -z_j$:

$$F(hkl)/_{\omega} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\mathbf{p} (hx_j + ky_j + lz_j) = A(hkl) ; B(hkl) = 0$$

à condition que les f_j soient des nombres réels.

Quelle que soit l'origine de la maille, $I(hkl) = A^2(hkl)$: la **phase $\Phi(hkl)$ est égale à 0 ou à 180 deg.**

11.4.4 Maille multiple : factorisation

Pour mémoire, les mailles multiples sont du type :

- o **I** : 2 noeuds en **0 0 0** et **1/2 1/2 1/2**
- o **A B C** : 2 noeuds en **0 0 0** et **1/2 1/2 0** (pour C)
- o **F** : 4 noeuds en **0 0 0**, **1/2 1/2 0**, **1/2 0 1/2**, **0 1/2 1/2**

Dans la maille multiple, il y a autant d'atomes analogues et donc de motifs que de noeuds : un atome situé $x_j y_j z_j$ est répété par les translations demi-entières.

Le facteur de structure se présente comme un **produit de deux termes** qu'on obtient

- o soit en regroupant algébriquement les atomes analogues de la maille.
- o soit en écrivant que les motifs de la maille sont **déphasés** par rapport au motif "origine" de $\mathbf{j} = 2\mathbf{p}(hx_n + ky_n + lz_n)$ pour la réflexion hkl, $x_n y_n z_n$ étant les coordonnées des noeuds

$$F(hkl) = \left\{ \begin{array}{c} \text{RESEAU de BRAVAIS} \\ \text{Translations} \\ \text{entières ou demi-entières} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \text{MOTIF} \\ \text{coordonnées} \\ \text{des atomes du motif} \end{array} \right\}$$

maille primitive : { RESEAU } = 1 quels que soient les indices h k l

maille multiple : { RESEAU } = 0 pour des valeurs particulières de h k l

Exemple : réseau à mailles corps centré

Tout atome situé en $x_j y_j z_j$ a un analogue en : $x_j + 1/2 y_j + 1/2 z_j + 1/2$

En regroupant les atomes analogues 2 par 2, il vient :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp 2i\mathbf{p}(hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2i\mathbf{p} \left[h(x_j + 1/2) + k(y_j + 1/2) + l(z_j + 1/2) \right] \right\}$$

soit :

$$F(hkl) = \left\{ 1 + \exp 2i\mathbf{p}(h/2 + k/2 + l/2) \right\} \left\{ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2i\mathbf{p}(hx_j + ky_j + lz_j) \right\} \quad (1)$$

On peut aussi écrire le déphasage introduit par la translation 1/2 1/2 1/2, ce qui conduit directement à l'expression (1).

Le terme de réseau vaut : 2 pour $h + k + l = 2n$, 0 pour $h + k + l = 2n+1$

Les deux motifs de la maille sont en **phase** pour les réflexions d'indices hkl dont la somme est paire, en **opposition de phase** si la somme est impaire. On retrouve le résultat qu'il n'existe pas de noeud réciproque tel que $h + k + l = 2n+1$, et donc pas de réflexion h k l.

Finalement, pour un réseau de type corps centré (I)

$$\text{si } h+k+l = 2n \quad F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$\text{si } h+k+l = 2n+1 \quad F(hkl) = 0$$

$$F(hkl) \neq 0 \quad \text{si } hkl = 110, 200, 211...$$

Exemple : réseau à mailles faces centrées

Tout atome de coordonnées $x_j y_j z_j$ et ses analogues sont situés en :

$$x_j y_j z_j + (0 \ 0 \ 0 ; 1/2 \ 1/2 \ 0 ; 1/2 \ 0 \ 1/2 ; 0 \ 1/2 \ 1/2)$$

En regroupant les atomes analogues de la maille 4 par 4 ou en introduisant les déphasages associés aux translations demi-entières, le facteur de structure se présente comme un produit de deux termes :

$$F(hkl) = \left\{ 1 + \exp 2ip \left(\frac{h+k}{2} \right) + \exp 2ip \left(\frac{h+l}{2} \right) + \exp 2ip \left(\frac{k+l}{2} \right) \right\} \left\{ \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp 2ip (hx_j + ky_j + lz_j) \right\}$$

Le premier terme (de réseau) s'annule si $h \ k \ l$ sont des indices de parité différente, par exemple : h, k pairs l impair ($\{1 + 1 + -1 + -1\} = 0$). Il est égal à 4, si $h \ k \ l$ sont de même parité (les 3 pairs ou les 3 impairs).

Les 4 motifs de la maille sont en **phase** pour les réflexions d'indice hkl de même parité.

Finalement, pour un réseau de type F :

$$\text{si } h, k, l \text{ sont de même parité} \quad F(hkl) = 4 \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp 2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$\text{si } h, k, l \text{ sont de parité différente} \quad F(hkl) = 0$$

$$F(hkl) \neq 0 \text{ si } hkl = 111, 200, 311...$$

11.4.5 Résumé : Extinctions systématiques (de réseau de BRAVAIS)

Le facteur de structure d'une maille multiple se présente sous la forme d'un produit de 2 termes. Le terme de réseau vaut :

$$\text{maille I : } \quad h+k+l = 2n \quad \Rightarrow 2 ; \quad h+k+l = 2n+1 \quad \Rightarrow 0$$

$$\text{maille A : } \quad k+l = 2n \quad \Rightarrow 2 ; \quad k+l = 2n+1 \quad \Rightarrow 0$$

$$\text{maille B : } \quad h+l = 2n \quad \Rightarrow 2 ; \quad h+l = 2n+1 \quad \Rightarrow 0$$

$$\text{maille C : } \quad h+k = 2n \quad \Rightarrow 2 ; \quad h+k = 2n+1 \quad \Rightarrow 0$$

maille F : $h\ k\ l$ même parité $\Rightarrow 4$; $h\ k\ l$ parité différente $\Rightarrow 0$

Si on a observé, à la suite d'une expérience de diffraction, l'absence systématique de réflexions $h\ k\ l$ telles que $h + k + l = 2n + 1$ alors c'est l'indication que la maille de description est centrée, et caetera...

En conclusion, les extinctions systématiques permettent l'identification du réseau de BRAVAIS.

Remarque: la règle ne souffre pas d'exception : s'il existe une seule réflexion contredisant les règles d'extinction ci-dessus, la maille est primitive. Il existe d'autres extinctions qui peuvent s'ajouter aux précédentes.

11.5 Facteur de température

Les atomes oscillent autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. Cet effet de la température tend à réduire la diffusion, il est d'autant plus important que :

- o la température est élevée (c'est évident !)
- o les atomes sont légers.
- o $\sin\theta/\lambda$ est grand (réflexions avec des "grands" $h\ k\ l$)

Sous l'effet des oscillations des atomes, les plans atomiques se comportent comme des couches d'épaisseur $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$, u étant le déplacement des noyaux par rapport à leur position d'équilibre (fig. 11.7). Cet élargissement détériore les conditions d'interférence entre plans distants de D_{hkl} puisque les différences de marche (ou de phase) sont modifiées. La diminution d'intensité qui en résulte augmente aux grands angles, l'élargissement devenant relativement plus important par rapport à D_{hkl} :

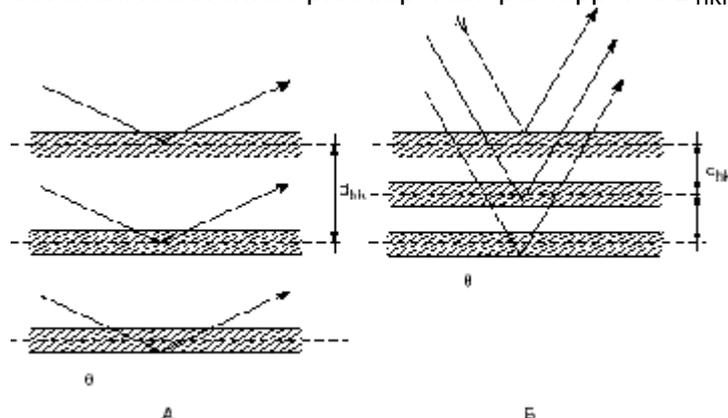


Figure 11.7 - Effet de la température sur les plans atomiques
A : aux petits angles ; B : aux grands angles θ de diffraction

On suppose que les atomes sont des oscillateurs harmoniques découplés, ce qui n'est vrai qu'en première approximation, car les liaisons chimiques ont tendance à corrélérer les oscillations et à les rendre anisotropes.

Le temps d'expérience étant beaucoup plus grand que la période des oscillations, on considère la moyenne quadratique $\langle r^2 \rangle$ des positions r du noyau de l'atome rapportée à l'origine prise sur la position d'équilibre. Soit $P(u)$ la probabilité de trouver le centre

(noyau) de l'atome en u , $\mathbf{r}(r-u)$ est la densité en centres diffusants en r quand le noyau se trouve en u .

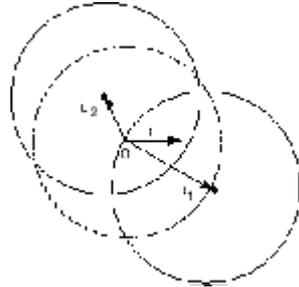


Figure 11.8 - L'atome en position moyenne O est déplacé de u_1, u_2, u_j, \dots avec la probabilité $P(u_j)$

La densité $\mathbf{r}_T(r)$ de l'atome oscillant sous l'effet de l'agitation thermique est la somme prise sur tous les points u de la région de l'espace où peut se trouver le centre de l'atome :

$$\mathbf{r}_T(r) = \sum_{j=1} \mathbf{r}(r-u_j) P(u_j)$$

$$\mathbf{r}_T(r) = \int \mathbf{r}(r-u) P(u) du = \mathbf{r}(r) * P(r)$$

où $P(u) du$ est la probabilité de trouver le centre de l'atome entre $r = u$ et $r = u + du$. Si on suppose que les vibrations sont isotropes :

$$P(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\langle u^2 \rangle}} \exp - \frac{u^2}{2\langle u^2 \rangle}$$

Le facteur de forme de l'atome $f_0(H)$ est la transformée de FOURIER de $\mathbf{r}(r)$ densité en centres diffusants.

$$f_T(H) = F \mathbf{r}_T(r) = F \mathbf{r}(r) F P(r)$$

On montre que :
$$F \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} s} \exp - \frac{r^2}{2s^2} \right) = \exp - 2\mathbf{p}^2 s^2 H^2$$

En prenant les transformées de Fourier, on obtient : $f_T(H) = f_0(H) \exp - 2\mathbf{p}^2 \langle u^2 \rangle H^2$, résultat qui s'écrit sous la forme usuelle :

$$f_T(H) = f_0(H) \exp - B \frac{\sin^2 q}{l^2}$$

$B = 8\mathbf{p}^2 \langle u^2 \rangle$ est le facteur isotrope de température de l'atome considéré.

Les facteurs de forme f_j des atomes j de la maille est réduit par un facteur de température B_j qui dépend de l'atome et de son environnement.

Pour des matériaux inorganiques $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ est compris entre 0.05 et 0.2 Å (B compris entre 0.2 et 3.15 Å²), il peut atteindre 0.5 Å (B \cong 20 Å²) pour des matériaux organiques.

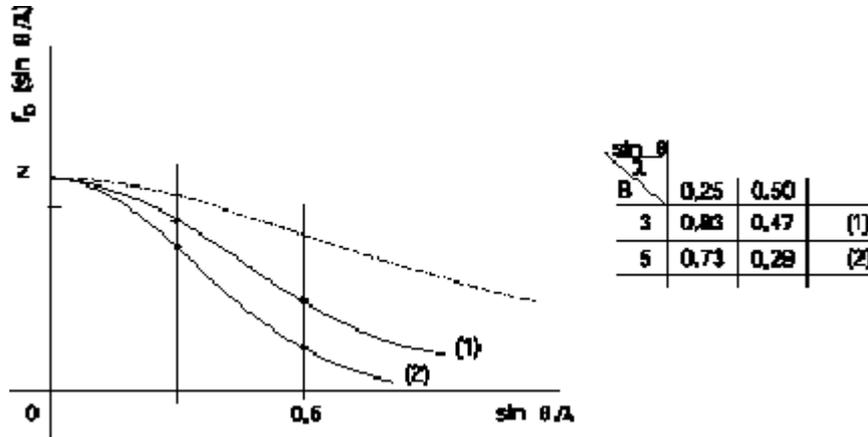


Figure 11.9 - Effet de la température sur le facteur de diffusion

Lorsqu'on se contente d'une correction simplifiée des effets de température, on suppose que les vibrations des atomes sont de même amplitude et isotropes. Alors, le facteur de structure corrigé s'écrit :

$$F_T(hkl) = F(hkl) \exp - \left(B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

Pour une étude plus détaillée des intensités diffractées, on doit introduire un ellipsoïde de vibration centré sur la position d'équilibre. Pour chaque position atomique de la maille, il faut 6 paramètres, 3 pour les axes de l'ellipsoïde, 3 pour son orientation. Fig. 11.10

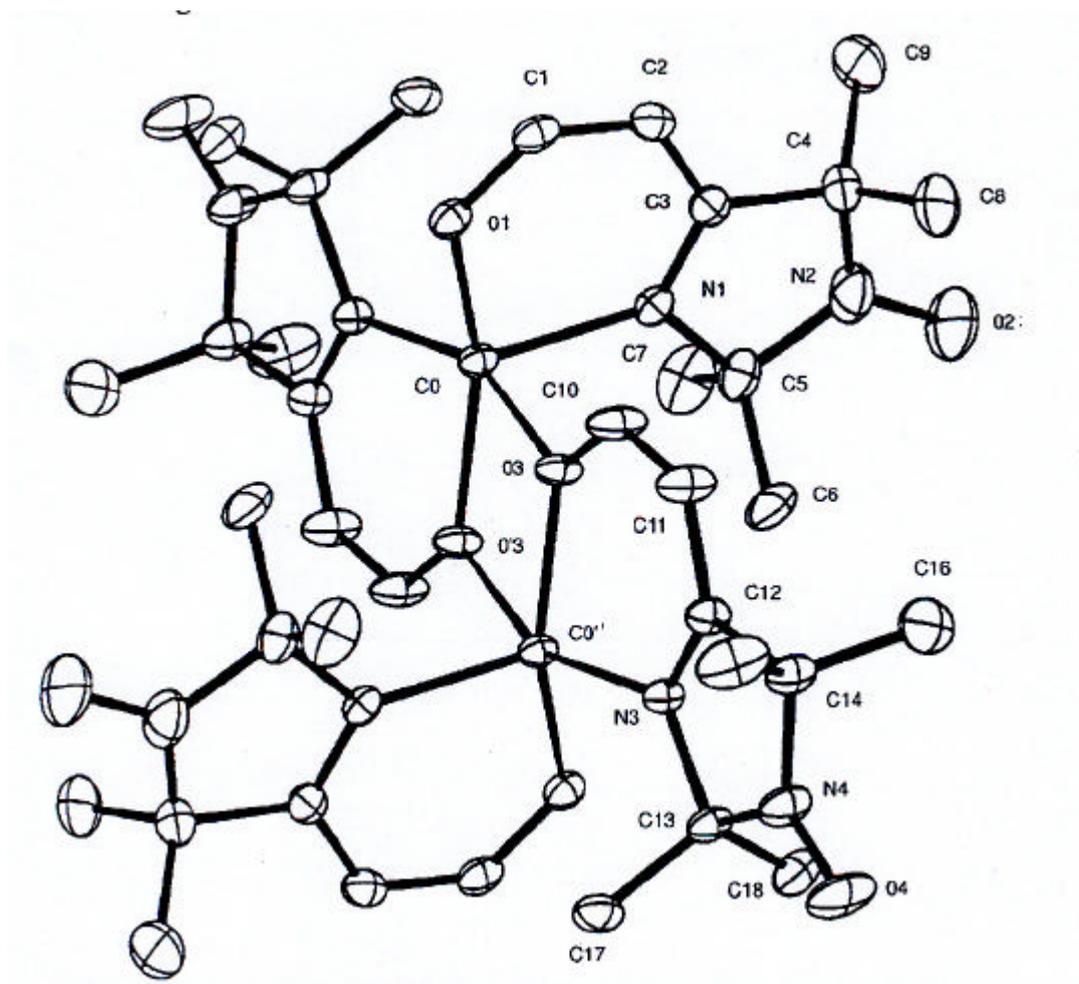


Figure 11.10 - Complexe bi-nucléaire de Co pentacoordiné C₃₆ H₅₄ N₈ Co₂
(J. LAUGIER C.E.N. Grenoble)

La position du noyau atomique a 30% de chance de se trouver dans l'ellipsoïde à un instant donné.