

Chapitre 14 : Diffusion des rayons X par les atomes

14.1 Introduction

Grosso Modo, un atome se présente comme une sphère de 2 à 3 Å (1 Å = 0,1 nm) de diamètre contenant Z électrons en équilibre dynamique avec les Z protons du noyau. Lorsqu'une onde électromagnétique ayant 1 à 2 Å de longueur d'onde arrive sur l'atome, chaque électron de l'atome entre en interaction avec le champ électrique de l'onde et devient émetteur d'une onde. L'interaction onde-électron est localisée dans une sphère de diamètre comparable à la longueur d'onde.

La réponse globale de l'atome est la somme des amplitudes des ondes émises par chaque électron; elle dépend de l'angle de diffusion. On associe à l'atome un facteur de forme électronique f_a , qui représente le terme dépendant de $\sin\theta / \lambda$ dans le facteur de diffusion atomique des rayons X : il vaut Z dans la direction du faisceau incident et décroît avec l'angle de diffusion. Fig. 14.1

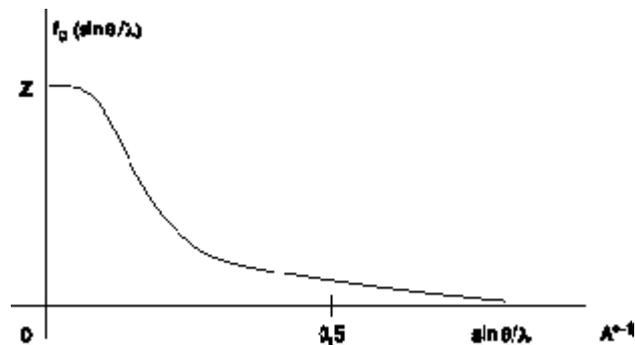


Figure 14.1 - Allure du facteur de forme électronique de l'atome.

Plus précisément, le facteur de diffusion atomique, $f_a(\sin\theta / \lambda, \lambda)$ est un nombre complexe dont le module représente le **nombre d'électrons de l'atome** participant à la diffusion du rayonnement incident dans la direction d'angle 2θ avec le faisceau incident. Il comprend les termes suivants :

$$f_a(\sin q / l, l) = f_0(\sin q / l) + f'(l) + i f''(l)$$

- $f_0(\sin q / l)$ est le **facteur de forme** électronique de l'atome ; il est calculé en supposant les atomes "sphériques".
- $f'(l)$ et $f''(l)$ sont les termes de **diffusion anormale** (ou anormale ou résonnant). Ils deviennent importants lorsque la longueur d'onde incidente est très proche de celle des seuils d'absorption K, L, M... de l'atome.

14.2 Diffusion Thomson par une particule de charge e et de masse m

Une source de rayons X envoie une onde plane caractérisée par un vecteur de propagation \vec{S}_0 et une longueur d'onde λ sur une particule de masse m et de charge e au repos. L'origine du référentiel (O, x, y, z) coïncide avec la position de repos. L'onde plane électromagnétique, d'amplitude E_0 et de pulsation ω se propage dans le sens

positif suivant y. Le champ électrique $\vec{E}_i(y, t)$ au point y et à l'instant t est donné par :

$$\vec{E}_i(y, t) = \vec{E}_0 \exp i\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)$$

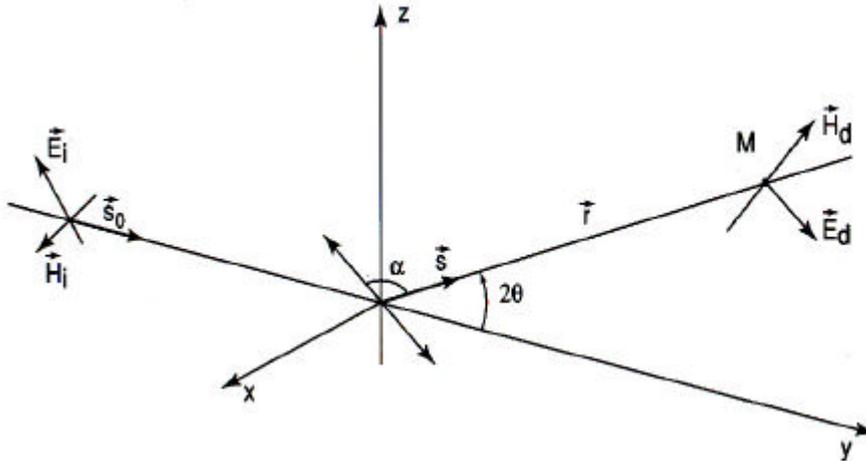


Figure 14.2 - Schéma de la diffusion Thomson

Le champ électrique de l'onde (électromagnétique) exerce sur la particule de masse m et de charge e placée à l'origine une force périodique $\vec{F} = e \vec{E}(y, t)$ qui produit une accélération $e \vec{E}(y, t)/m$. D'après la théorie classique de l'électromagnétisme toute charge électrique accélérée émet du rayonnement.

Thomson a montré que le champ produit par l'excitation de la particule situé à l'origine est une onde sphérique dans laquelle intervient la polarisation de l'onde incidente par l'angle α :

$$E_d(r, t) = \left(E_0 \frac{r_e}{r} \sin \mathbf{a} \right) \exp i \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) - \mathbf{j} \right]$$

- y o z est le plan d'observation : r représente la distance de l'origine au point d'observation M : E_d se trouve dans le plan (\vec{E}_0, \vec{r})
- \mathbf{a} est l'angle entre la direction d'accélération des particules et la direction d'observation.
- \mathbf{j} est le déphasage introduit par le processus de réémission de l'onde incidente. On montre que $\mathbf{j} = \mathbf{p}$ pour les électrons
- $r_e = e^2 / 4\pi\epsilon_0 mc^2$ où m est la masse de la particule et e sa charge. Si la particule est un électron, r_e est son "rayon classique" : $r_e = 2,84 \cdot 10^{-13}$ cm.

Avec ces définitions, l'amplitude de diffusion a_e de la particule est égale à :

$$a_e = r_e \sin \mathbf{a} \exp i\mathbf{j}$$

d'où la section efficace différentielle de diffusion : $\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2 \mathbf{a}$

Cette section efficace est inversement proportionnelle au carré de la masse de la particule diffusante (par l'intermédiaire de r_e). Le système diffusant comporte des électrons et des protons. L'intensité diffusée par un proton est $(1837)^2$ fois plus faible que celle diffusée par un électron. Elle est totalement négligeable devant l'intensité diffusée par un électron. En conclusion :

Il n'y a que les électrons qui diffusent les rayons X

14.3 Facteur de polarisation

En se reportant Fig. 14.2 :

- Dans le plan y o z , \vec{S} est le vecteur unitaire porté par la direction d'observation
 $\vec{r} = \vec{OM}$
- L'onde plane incidente se propage suivant Oy , \vec{S}_0 (vecteur unitaire) est le vecteur de propagation : $(\vec{S}_0, \vec{S}) = 2\mathbf{q}$
- Le champ électrique E_d de l'onde diffusée se trouve dans un plan perpendiculaire à OM .

14.3.1 Faisceau incident polarisé : rayonnement synchrotron

En première approximation on peut considérer le faisceau synchrotron complètement polarisé dans le plan horizontal x O y (le plan de l'orbite) : E_0 est parallèle à $0x$ Deux montages expérimentaux sont possibles : le plan de diffraction est vertical : plan y O z , ou horizontal : plan x O y . Fig. 14.3

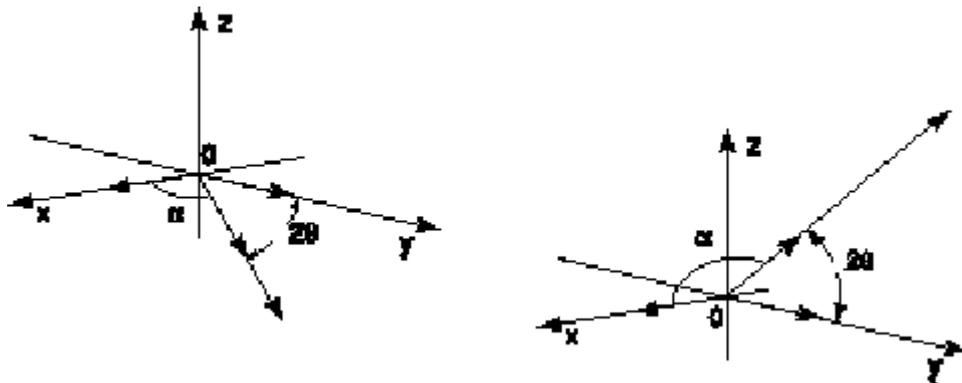


Figure 14.3 - Polarisation du faisceau synchrotron

- plan **vertical** : α est égal à $\mathbf{p} / 2$ quel que soit l'angle 2θ de diffusion.

$$\left(\frac{ds}{d\Omega} \right)_{\perp} = r_e^2 \quad P_{\perp}(\mathbf{q}) = 1$$

La polarisation n'introduit pas de dépendance angulaire.

- o le plan **horizontal** : dans ce cas $\mathbf{a} = \mathbf{p} / 2 - 2\mathbf{q}$

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{//} = r_e^2 \cos^2 2\mathbf{q} \quad P_{//}(\mathbf{q}) = \cos^2 2\mathbf{q}$$

On remarque que l'intensité THOMSON s'annule pour $2\mathbf{q} = \mathbf{p} / 2$. Un détecteur placé dans cette direction ne mesure aucune diffusion, il n'est sensible qu'au rayonnement de fluorescence de l'échantillon.

Dans la très grande majorité des montages, le plan de diffraction est vertical (plan y O z, Fig. 14.3).

14.3.2 Faisceau incident non polarisé (rayonnements caractéristiques d'antécathode)

Le faisceau incident étant **non** polarisé, E_0 prend toutes les orientations dans le plan x O z, il a en moyenne la même intensité suivant les directions orthogonales O_x et O_z .

$$E_{ox}^2 = E_{oz}^2 = \frac{1}{2} E_o^2$$

Le faisceau incident consiste donc en deux faisceaux d'intensité $1/2 I_0$ chacun, l'un ayant son champ électrique dans le plan horizontal, l'autre dans le plan vertical.

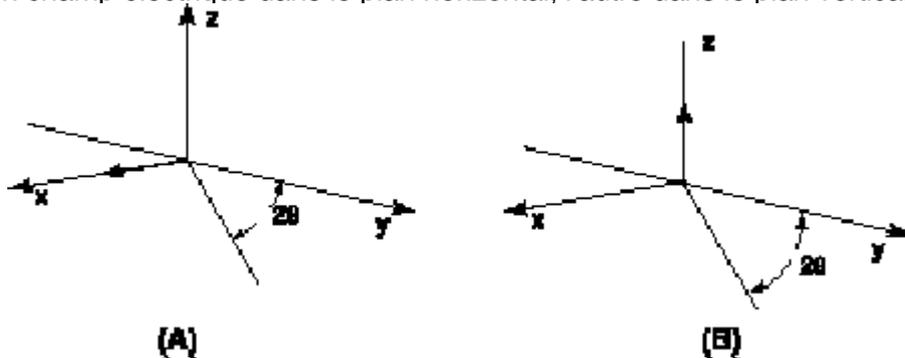


Figure 14.4 - x o y est le plan de diffraction.

- o Composante horizontale : $\left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{//} = r_e^2 \cos^2 2\mathbf{q}$,Fig. 14.4A
- o Composante verticale : $\left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{\perp} = r_e^2$, Fig. 14.4B

Les deux sections efficaces étant équiprobables, la section efficace de diffusion élastique d'un électron libre placé à l'origine est donc égale à :

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{\perp} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{//} \quad \text{soit :} \quad \frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\mathbf{q}}{2} = r_e^2 P(\mathbf{q})$$

$P(\mathbf{q})$ est le facteur de polarisation

14.3.3 Polarisation partielle

Si p est la probabilité que le champ électrique soit parallèle au plan de diffraction $1-p$ est la probabilité qu'il soit perpendiculaire, alors :

$$P(\mathbf{q}) = (1 - p) + p \cos^2 \mathbf{q}$$

On retrouve des cas envisagés précédemment :

- faisceau parfaitement polarisé dans le plan horizontal
 - diffraction dans le plan vertical : $p = 0$
 - diffraction dans le plan horizontal : $p = 1$
- faisceau non polarisé : $p = 1/2$

14.4 Pouvoir diffusant d'un matériau

L'intensité totale est obtenue en intégrant l'intensité diffusée dI_e dans la direction θ sur

toutes les directions de l'espace à r constant : $dI_e = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} P(\mathbf{q}) dS$

Pour simplifier, on va considérer que $P(\theta) = 1$, alors : $I_e = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} 4\pi r^2 = I_0 4\pi r_e^2$:

$4\pi r^2$ est simplement la surface de la sphère de rayon r entourant l'électron.

Pour un faisceau de rayons X non polarisés on trouverait, en intégrant sur les angles θ

de diffusion $I_e = I_0 \frac{8\pi}{3} r_e^2$ soit $\mathbf{s}_T = \frac{8\pi}{3} r_e^2$:

La section efficace totale de diffusion d'un électron est égale à : $\mathbf{s}_T = 0,665 \text{ barn}$

La puissance totale diffusée par un cristal de volume S e où S est la section droite offerte au faisceau, et e son épaisseur, est égale à : $P_{\text{tot}} = I_0 \mathbf{s}_T n S e$, où n est le nombre d'électrons par cm^3 , et $I_0 S$ la puissance incidente.

Le pouvoir diffusant est donné par le rapport $P_{\text{tot}} / I_0 S = \mathbf{s}_T n e$. :

En ordre de grandeur :

- un matériau contient 1/10 mole par cm^3 soit $6 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 soit environ 10^{24} électrons par cm^3
- l'épaisseur des échantillons pour la diffraction X est de l'ordre de 0.5 mm
- le pouvoir diffusant vaut : $0.6 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{24} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2}$

En conclusion, pour les rayons X :

L'intensité ne représente que quelques pourcents de l'intensité du faisceau incident

*Remarque : si le matériau est **crystallisé**, cette intensité est **localisée** dans des directions particulières (cf. anisotropie cristalline, chapitre 2). L'intensité dans un pic de diffraction peut alors être très importante.*

14.5 Facteur de forme électronique de l'atome

La diffusion d'un rayonnement est cohérente si le photon diffusé conserve intégralement son énergie initiale, laissant l'électron diffuseur dans son état original, elle est incohérente dans le cas contraire, c'est-à-dire : l'électron de l'atome a changé d'état, le photon diffusé a perdu une partie de son énergie initiale. Ces deux processus ont lieu simultanément.

On montre que l'intensité diffusée par un électron de l'atome est égale à la somme des intensités cohérente et incohérente :

$$I_e = I(\text{coh}) + I(\text{incoh})$$

14.5.1 Intensité cohérente diffusée par un atome

La densité électronique de l'électron j dans l'atome est donnée par $n_j(r)$ avec $n_j(r) = \mathbf{f}(r) \mathbf{f}^*(r)$. $\mathbf{f}(r)$ est la fonction d'onde satisfaisant à l'équation de

$$\text{Schrödinger } e = \int_{\text{atome}} n_j(r) d_3r$$

On montre que l'amplitude dE_j de l'onde diffusée par la charge élémentaire $n_j(r) d_3r$ est égale à $n_j(r) d_3r$ fois l'amplitude de diffusion a_e d'un électron libre placé à l'origine : $dE_j = a_e n_j(r) d_3r$

L'amplitude totale diffusée par l'électron j de l'atome est égale à la somme des ondes élémentaires dE_j multipliées par la différence de phase $2\mathbf{p} \cdot \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{l} | \vec{r} \right)$ qu'elles présentent par rapport à l'origine.

$$E_j = a_e \int_{\text{atome}} n_j(r) \exp 2i\mathbf{p} \cdot \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{l} | \vec{r} \right) d_3r$$

Le facteur de diffusion $f_{ej}(H)$ de l'électron j dans l'atome est le rapport entre l'amplitude diffusée par l'électron j dans l'atome et l'amplitude diffusée par un électron libre placé à l'origine :

$$f_{ej}(H) = \frac{E_j}{a_e} = \int_{\text{atome}} n_j(r) \exp 2i\mathbf{p} \cdot \left(\frac{\vec{H}}{l} | \vec{r} \right) d_3r$$

avec : $\vec{H} = (\vec{S} - \vec{S}_0) / l$ et $H = 2 \sin \mathbf{q} / l$

On remarque que $f_{ej}(0) = 1$. : f_{ej} est la Transformée de FOURIER radiale d'une fonction $n(r)$ à symétrie sphérique.

On calcule $f_{ej}(H)$ en faisant l'hypothèse que $n_j(r)$ possède la **symétrie sphérique**, ce qui est justifié pour les électrons des couches internes de l'atome. On choisit l'axe O_z parallèle à \vec{H} (Fig. 14.5).

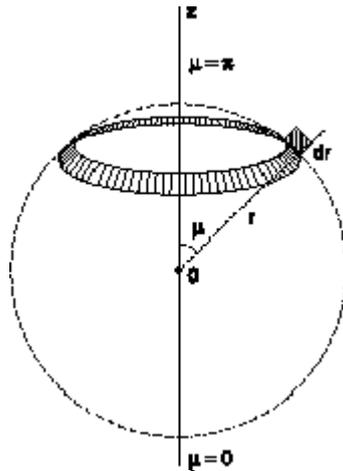


Figure 14.5 - Elément de volume diffusant (symétrie sphérique)

$$2\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}) = 2\mathbf{p} H r \cos \mathbf{m} = 2\mathbf{p} \frac{2 \sin \mathbf{q}}{l} r \cos \mathbf{m}$$

\mathbf{m} est l'angle entre \vec{r} et \vec{H}

$$d_3r = (2\mathbf{p} r \sin \mathbf{m}) (r d\mathbf{m}) dr = 2\mathbf{p} r^2 dr d(-\cos \mathbf{m})$$

$$f_{ej}(H) = \int_{\text{atome}} n(r) \exp i(2\mathbf{p} H r \cos \mathbf{m}) d_3r$$

en remplaçant d_3r par la valeur ci-dessus :

$$f_{ej}(H) = \int_{\text{atome}} n_j(r) 2\mathbf{p} r^2 dr \frac{1}{2\mathbf{p} H r} \int_{\mathbf{m}=0}^{\mathbf{m}=\pi} \exp i(2\mathbf{p} H r \cos \mathbf{m}) d(-2\mathbf{p} H r \cos \mathbf{m})$$

soit finalement pour l'électron j de l'atome : $f_{ej}(H) = \int_{\text{atome}} 4\mathbf{p} r^2 n_j(r) \frac{\sin 2\mathbf{p} H r}{2\mathbf{p} H r} dr$

Le nombre total d'électrons participant à la diffusion dans la direction \vec{S} est égal à la somme des contributions des Z électrons:

$$f_0(H) = \sum_{j=1}^Z f_{ej}(H) = \sum_{j=1}^Z \int_{\text{atome}} 4\mathbf{p} r^2 n_j(r) \frac{\sin 2\mathbf{p} H r}{2\mathbf{p} H r} dr$$

L'amplitude de l'onde diffusée par l'atome est égale à : $\mathbf{a} = \mathbf{a}_e f_0(H)$

On retrouve que $f_0(0) = Z$: dans la direction du faisceau incident tous les électrons de l'atome répondent en phase.

Les électrons de l'atome contribuent à f_0 de la manière suivante, Fig. 14.6 :

- les électrons de valence (r grand): uniquement aux petites valeurs de $\sin \theta / \lambda$,
- les électrons des couches internes (r petit): sur tout le domaine de $\sin \theta / \lambda$ avec une décroissance lente.

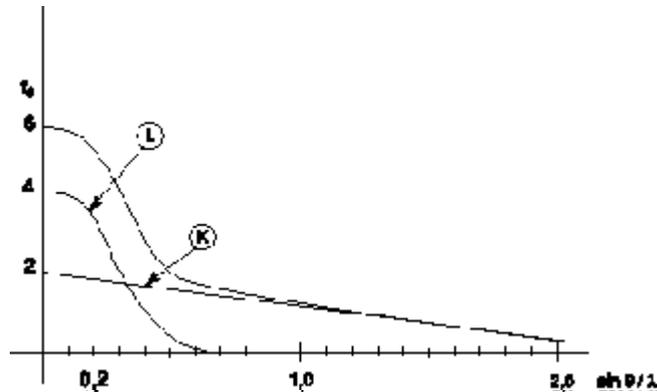


Figure 14.6 - Allure du facteur de diffusion atomique en fonction de $\sin \theta / \lambda$.

La section efficace différentielle de **diffusion cohérente** d'un atome est égale à :

$$\left(\frac{dS}{dq} \right)_{coh} = r_e^2 P(\mathbf{q}) f_0^2(\sin \mathbf{q} / l)$$

14.5.2 Intensité incohérente diffusée par un atome

La diffusion Compton (avec changement d'énergie) est incohérente d'un électron à l'autre : l'intensité de cette diffusion est obtenue en sommant les intensités diffusées par chaque électron.

Pour un électron : $I_{incoh} = I_e - I_{coh} = I_e (1 - f_e^2)$

Pour un atome comprenant Z électrons : $I_{incoh} = I_e \sum_{j=1}^Z (1 - f_{ej}^2) = I_e \left(Z - \sum_{j=1}^Z f_{ej}^2 \right)$

La section efficace différentielle de **diffusion incohérente** d'un atome ayant Z électrons est égale à :

$$\left(\frac{dS}{dq} \right)_{incoh} = r_e^2 P(\mathbf{q}) \left(Z - \sum_{j=1}^Z f_{ej}^2(\sin \mathbf{q} / l) \right)$$

La **diffusion Compton est nulle**, quel que soit le diffuseur, dans la **direction du faisceau incident** $\sin \mathbf{q} / l = 0$

Pour $\sin \mathbf{q} / l$ grand, c'est-à-dire, grands angles de diffusion et / ou λ petit, la diffusion Compton peut devenir appréciable. Elle contribue au bruit de fond. Devant l'intensité d'un pic de BRAGG, la diffusion Compton est négligeable, elle ne l'est plus devant l'intensité diffuse (hors pics de BRAGG).

14.5.3 Valeurs tabulées du facteur de forme électronique

Les facteurs de forme sont des grandeurs calculées en traitant les distributions électroniques des atomes comme si elles étaient à symétrie sphérique. Les facteurs de forme des atomes et des ions les plus courants sont listés dans le Volume IV des **Tables internationales de Cristallographie**.

La forme analytique:
$$f_0(\sin \mathbf{q} / \mathbf{l}) = \sum_{j=1}^z a_j \exp\left(-b_j \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{\mathbf{l}^2}\right) + c$$

permet le calcul de $f_0(\sin \theta / \lambda)$ pour toute valeur de $\sin \theta / \lambda$ comprise entre 0 et 2 \AA^{-1} . Les coefficients a_j , b_j et c sont des données numériques, résultant d'un ajustement par moindres carrés.

14.6 Diffusion anormale des rayons X

Dans un traitement semi-classique de ces effets de dispersion, on considère que l'atome est formé de dipôles oscillants dont les fréquences de résonance correspondent aux énergies d'excitation $E_s = h\omega_s$ des niveaux électroniques de l'atome.

Ces oscillations sont celles d'un électron (m , e) en mouvement autour du noyau supposé au repos sous l'effet du champ électrique valant à l'instant t et à la position de l'électron : $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_0 \exp i\omega t$

Le déplacement de la charge e vérifie l'équation :

$$\frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + k \frac{d\vec{u}}{dt} + \omega_s^2 \vec{u} = \frac{-|e| \vec{E}_0}{m} \exp i\omega t$$

où k est un facteur d'amortissement. La solution $\vec{u}(t)$ s'écrit :

$$\vec{u}(t) = \frac{-|e|}{m} \vec{E}_0 \frac{\exp i\omega t}{\omega_s^2 - \omega^2 + ik\omega}$$

Le dipôle oscillant $\vec{p}(t) = -|e| \vec{u}(t)$ émet une onde sphérique de même fréquence

$\omega / 2\pi$ et dont l'amplitude vaut à la distance r :
$$A = r_e \frac{1}{r} \sin \mathbf{a} \frac{E_0}{\omega_s^2 - \omega^2 + ik\omega}$$

L'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre excité dans les mêmes conditions est obtenue en faisant $k = 0$ et $\omega_s = 0$ dans l'expression ci-dessus :

$$A_e = -r_e \frac{1}{r} \sin \mathbf{a} E_0$$

Le facteur de diffusion du dipôle est égal au rapport :
$$f(\mathbf{w}) = \frac{A}{A_e} = -\frac{\mathbf{w}^2}{\omega_s^2 - \omega^2 + ik\omega}$$

Ce facteur de diffusion a une composante réelle et imaginaire, c'est-à-dire en phase et en quadrature. Pour tenir compte de ces effets de résonance dans l'expression du facteur de diffusion atomique, on a besoin de connaître le nombre des oscillateurs de fréquence $\omega / 2\pi$ existant dans l'atome.

14.6.1 Facteur de diffusion anormal

Finalement, lorsque la longueur d'onde du faisceau X est proche des longueurs d'onde critiques de l'atome, on ajoute les termes de dispersion $f'(I)$ et $f''(I)$ au facteur de forme de l'atome $f_0(\sin q / I)$, Fig. 14.7 :

$$f_a(\sin q / I, I) = f_0(\sin q / I) + f'(I) + i f''(I)$$

ou encore, :

$$f_a(q, E) = f_0(q) + f'(E) + i f''(E)$$

avec $E = hc / I$ et $q = 4p \sin q / I$

- $f'(I)$ est **négligé**, il diminue le nombre effectif d'électrons diffusant sous l'angle θ ; il existe des deux cotés du seuil et il est toujours négatif.
- $f''(I)$ est positif, il est important du côté des longueurs d'onde courtes (ou énergies grandes).

Pour les atomes allant du Be ($Z = 4$) à l'Argon ($Z = 18$), les longueurs d'onde usuelles en radiocristallographie sont telles que $\lambda_k \ll \lambda$ (λ_k longueur d'onde du seuil d'absorption K). Vis à vis de la longueur d'onde, les électrons se comportent comme des charges quasi-libres : la correction de dispersion est négligeable. Par contre, pour les atomes de $Z > 20$, les électrons des couches internes K et L ont des énergies de liaison comparables à l'énergie quantique du rayonnement incident. Comme ces électrons K et L restent confinés dans une région proche du noyau, les termes $f'(E)$ et $f''(E)$ de diffusion en première approximation **indépendants de l'angle q**

Remarque : en spectroscopie des rayons X, on a l'habitude d'utiliser une échelle en énergie, : 1 Å correspond à 12 396 eV

La partie imaginaire $f''(E)$ de la correction de dispersion correspond à la composante de la radiation diffusée en quadrature retard par rapport à l'onde incidente; elle est proportionnelle à la section efficace d'absorption des rayons X :

$$f''(E) = C s_a(E)$$

C est une constante dépendant des unités.

Le terme $f_0(q)$ du facteur de diffusion atomique donne le nombre d'électrons de l'atome répondant en opposition de phase avec l'onde incidente, le terme $f'(E)$ (négatif) donne le nombre de ceux qui répondent en phase.

$f'(E)$ et $f''(E)$ sont reliés entre eux par la relation de Kramers - Krönig : (1)

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} V_p \int f''(E_0) \frac{E_0^2}{E^2 - E_0^2} dE_0$$

A 100 eV du seuil, approximativement, $f'(E)$ commence à décroître. Le "pic" négatif atteint environ 10 électrons qui sont soustraits aux $f_0(q)$ électrons comptés dans le facteur de forme. Pour fixer les idées, $f'(E)$ peut représenter le quart de $f_0(q)$ Cette fraction croît considérablement aux grandes valeurs de q , parce que $f'(E)$ et $f''(E)$

restent constants et que $f_0(q)$ diminue. Dans le domaine de la diffraction, les seuils K et L (pour les éléments lourds) sont les seuls accessibles.

La détermination de $f'(E)$ se fait habituellement par une mesure de $f''(E)$ à partir du spectre d'absorption du matériau puis ensuite par l'application de la relation de Kramers-Krönig.

En conclusion, pour bénéficier au maximum des effets de la dispersion anormale dans une expérience de diffraction, il sera préférable de se placer dans une région où q est grand.

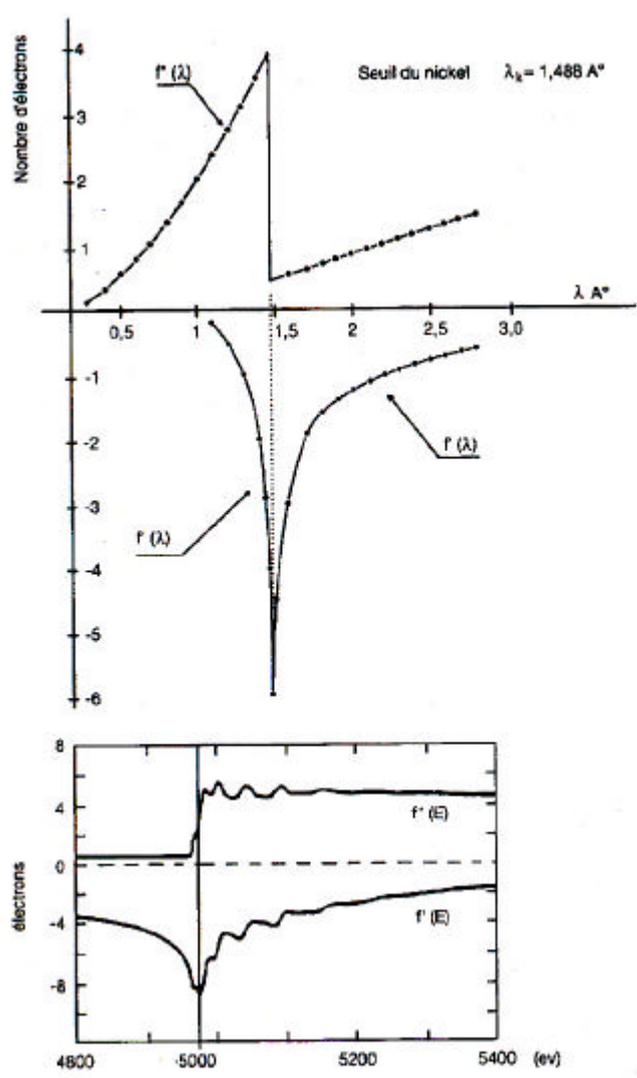


Figure 14.7 - Facteurs de diffusion anormale f' et f'' au voisinage des seuils K : figure du haut, Nickel, du bas, Titane

On utilise aussi un diagramme pour représenter les composantes du facteur de diffusion atomique La composante réelle f' se soustrait au facteur de forme f_0 , tandis que la composante imaginaire est tournée de 90° dans le sens direct. Le carré de son module est égal à $|f_a|^2 = (f_0 + f')^2 + f''^2$, Fig.14.8..

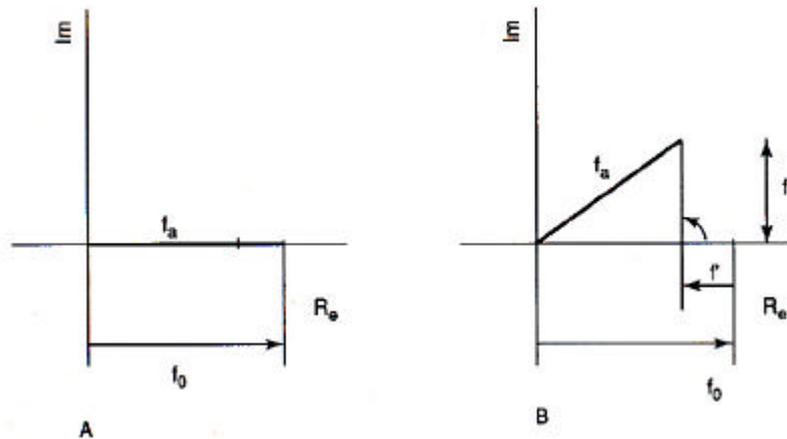


Figure 14.8 : Représentation vectorielle du facteur de diffusion atomique

Généralement f' et f'' sont considérées comme des corrections par rapport à f_0 , sauf si la diffusion est anormale.

La diffusion anormale est recherchée pour la résolution de problèmes particuliers, ce que permet le rayonnement synchrotron. Il est en effet possible d'ajuster la longueur d'onde incidente à une valeur très proche de celles des seuils.

14.7 Intensité diffractée : Loi de FRIEDEL

On envisage le cas (finalement assez exceptionnel) où les termes de dispersion sont négligeables devant le facteur de forme électronique

L'intensité d'une réflexion est proportionnelle au produit du facteur de structure $F(H)$ et de son complexe conjugué $F^*(H)$: $I(H) = k F(H)F^*(H)$

$$\text{avec : } F(H) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2i\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_j) \quad \text{et} \quad F^*(H) = \sum_{j=1}^N f_j \exp -2i\mathbf{p} \cdot (\vec{H} | \vec{r}_j)$$

On vérifie que: $F^*(H) = F(-H)$ et que $F(H) = F^*(-H)$

Il s'en suit que : $I(H) = k F(H)F^*(H) = k F^*(-H)F(-H) = I(-H)$

Lorsque les termes de dispersion sont négligeables, les intensités des réflexions $h k l$ et $-h -k -l$ sont égales et le spectre (complet) de diffraction X présente un centre de symétrie.

14.7.2 Un exemple de diffusion anormale : l'Arséniure de Gallium (AsGa)

L'AsGa a une structure non-centrosymétrique. Le réseau est cubique à faces centrées, les atomes du motif sont placés respectivement en :

$$\text{As : } 0 \ 0 \ 0 \quad \text{Ga : } 1/4 \ 1/4 \ 1/4$$

Les longueurs d'onde critique sont :

$$\text{As} = 1.0450 \text{ \AA}^\circ ; 11 \ 863 \text{ eV} \quad \text{Ga} = 1.1958 \text{ \AA}^\circ ; 10 \ 368 \text{ eV}$$

Si h, k, l sont de même parité : $F(hkl) = 4(f_{As} + f_{Ga} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4})$

alors : $F(111) = 4(f_{As} - if_{Ga})$ $F(-1-1-1) = 4(f_{As} + if_{Ga})$

Pour une longueur d'onde incidente située **loin** du seuil de As ou Ga, par exemple supérieure à 1,6 Å (Fig. 14.9A) :

$$I(111) = I(-1-1-1) = 16(f_{As}^2 + f_{Ga}^2)$$

Lorsque la longueur d'onde incidente "allume" les termes anomaux, on voit sur les diagrammes vectoriels, Fig. 14.9B, représentant les phases et les amplitudes de $F(111)$ et $F(-1-1-1)$ que : $I(111) \neq I(-1-1-1)$

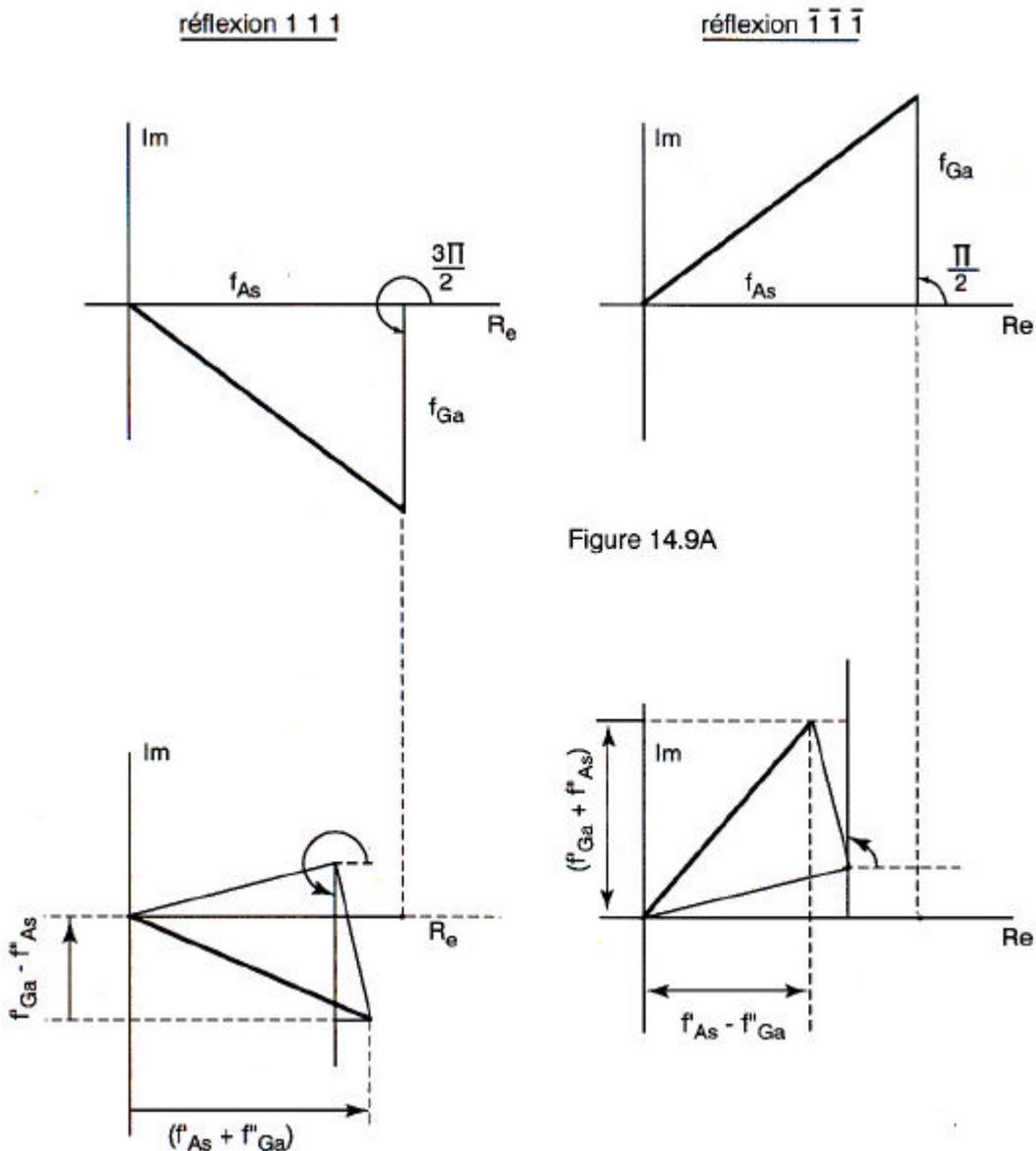


Figure 14.9A : Diffusion "normale"

Figure 14.9B : Diffusion "anormale "

$$I(111) = (f'_{As} + f''_{Ga})^2 + (f'_{Ga} - f''_{As})^2 \quad I(-1-1-1) = (f'_{As} - f''_{Ga})^2 + (f'_{Ga} + f''_{As})^2$$

Dans cette expression : $f'_{As} = f_{0As} + f'_{As}$ et $f'_{Ga} = f_{0Ga} + f'_{Ga}$

14.7.3 Expression générale du facteur de structure. Validité de la loi de FRIEDEL

On écrit le facteur de diffusion anormale de l'atome j sous la forme simplifiée :

$$f_j = f'_j + if''_j \quad \text{avec } f'_j = f_{0j} + f'_j$$

Le facteur de structure d'un motif composé de N atomes devient :

$$F(H) = \sum_{j=1}^N (f'_j + if''_j) (\cos 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j) + i(\sin 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j)))$$

Pour la réflexion H (h k l) on obtient en regroupant les termes réel A(+H) et imaginaire B(+H) :

$$A(+H) = \sum_{j=1}^N [f'_j \cos 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j) - f''_j \sin 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j)]$$

$$B(+H) = \sum_{j=1}^N [f'_j \sin 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j) + f''_j \cos 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j)]$$

Pour la réflexion H (-h, -k, -l) on obtiendra de la même façon les termes réel A(-H) et imaginaire B(-H) :

$$A(-H) = \sum_{j=1}^N [f'_j \cos 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j) + f''_j \sin 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j)]$$

$$B(-H) = \sum_{j=1}^N [-f'_j \sin 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j) + f''_j \cos 2\mathbf{p}(\vec{H}|\vec{r}_j)]$$

Pour une réflexion h k l, il faut donc considérer les deux facteurs de structure :

$$|F(+H)| = \sqrt{A^2(+H) + B^2(+H)} \quad \text{et} \quad |F(-H)| = \sqrt{A^2(-H) + B^2(-H)}$$

Dans le cas général, l'intensité $I(+H)$ est différente de $I(-H)$

o Cas des structures centrosymétriques. :

En rapportant l'origine sur un centre, chaque atome j repéré par le vecteur position \vec{r}_j a son équivalent en $-\vec{r}_j$

$$A(+H) = A(-H) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j' \cos 2\mathbf{p}(\vec{H} | \vec{r}_j)$$

$$B(+H) = B(-H) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j'' \cos 2\mathbf{p}(\vec{H} | \vec{r}_j)$$

Alors : $|F(+H)| = |F(-H)|$

En conclusion : la loi de Friedel est valable sans restriction si la structure est centrosymétrique.

o **Cas des poudres (parfaites)** (2).

Lorsqu'une famille (h k l) est en position de réflexion, il y a **autant** de cristallites (Chap. 15) en position (+H) et (-H), le module du facteur de structure pour les poudres s'écrit alors :

$$|F(H)| = \frac{1}{2} [|F(+H)| + |F(-H)|]$$

Si la structure de la poudre est centrosymétrique, le facteur de structure retrouve l'expression standard qu'on utilise aussi lorsque les effets de la dispersion anormale sont négligés :

$$|F(H)| = \sqrt{A^2(H) + B^2(H)}$$

14.7.4 Expression générale de l'intensité diffractée

Pour simplifier, on considère que le motif est composé de deux atomes de facteur de diffusion f_1 et f_2 , situés en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 dans la maille : $f_1 = f_{01} + f_1' + f_1''$ $f_2 = f_{02} + f_2' + f_2''$

Posons : $f_1' = f_{01} + f_1'$ et $f_2' = f_{02} + f_2'$

Le facteur de structure s'écrit avec les notations habituelles :

$$F(H) = (f_1' + i f_1'') \exp 2i\pi(\vec{H} | \vec{r}_1) + (f_2' + i f_2'') \exp 2i\pi(\vec{H} | \vec{r}_2)$$

Après avoir écrit $F(H)$ sous la forme "A+iB", on obtient l'intensité $I(H)$, à un facteur de normalisation près :

$$I(H) = f_1'^2 + f_1''^2 + f_2'^2 + f_2''^2 + 2(f_1' f_2' + f_1'' f_2'') \cos(2\mathbf{p}(\vec{H} | \vec{r}_1 - \vec{r}_2)) + 2(f_1' f_2'' - f_2' f_1'') \sin(2\mathbf{p}(\vec{H} | \vec{r}_1 - \vec{r}_2))$$

On vérifie que : $I(0) = (f_1' + f_2')^2 + (f_1'' + f_2'')^2$

Le dernier terme de $I(H)$ (**terme "croisé"**) restreint la validité de la loi de FRIEDEL : $I(H) \neq I(-H)$

En généralisant à N atomes :

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

Références

Relations de KRAMERS-KRONIG (1) :

On trouvera un exposé général sur l'application de ces relations en Physique : Causalité et relations de Kramers-Kronig par N.G. van KAMPEN et F. LURCAT - Journal de Physique et du Radium (1961) 22 179 - 191

Determination of the anomalous Scattering Factors for Cu Ni Ti using the dispersion relation. - J.J. HOYT et al. J. Appl. Cryst. (1984) 17 344 - 351

LOGICIELS de calcul des facteurs de structure (2) :

Lazy-Pulverix, K. YVON, W. JEITSCKO, E. PARTHE, Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH1211 GENÈVE 4, SUISSE.

Poudrix (pour Microsoft Windows 95 et NT), J. LAUGIER, B. BOCHU, INPG, Domaine Universitaire, BP 46, F38402 ST-MARTIN d'HÈRES, www.INPG.fr/LMGP.

CARINE - Cristallographie 3.0 (pour Microsoft Windows 95 et NT), C. BOUDIAS, D. MONCEAU, 17 rue du Moulin du Roy, F60300 SENLIS. monceau@cict.fr.