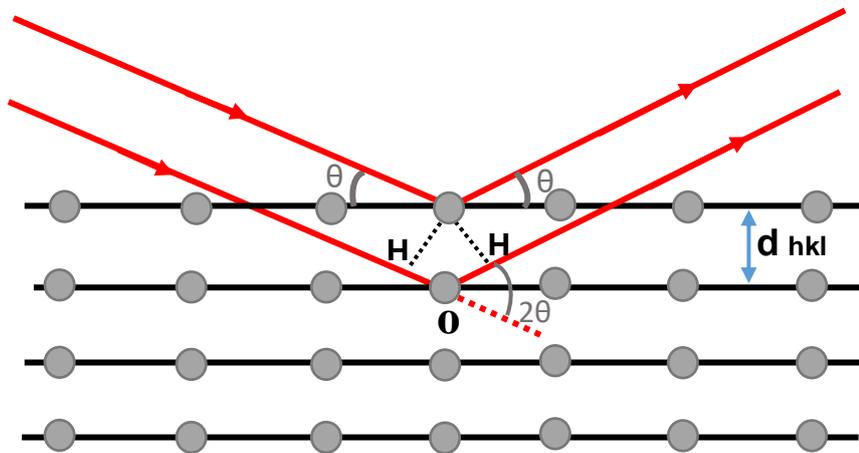




Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des sciences de la matière
- Annexe Sougureur -

Polycopié de Cristallographie

*Cours
et
exercices corrigés*



Réalisé par :
Dr. Khaled MAHI

Avant-propos

Ce polycopié de cristallographie (cours et exercice résolu) a été rédigé à l'intention des étudiants de 1ère année Master chimie organique qui préparent, dans le cadre de la réforme L.M.D., une master dans le domaine des sciences de la matière (SM). Il s'adresse aussi aux étudiants des autres paliers d'enseignement supérieur qui voudraient élargir leurs connaissances en cristallographie. Il est conforme au programme officiel. Il a été rédigé dans le but de permettre d'avoir un outil de travail et de référence recouvrant les connaissances qui leur sont demandés.

Le polycopié est composé de deux grandes parties :

La première partie est consacré à des rappels sur les états de la matière et des Notions de cristallographie de base comme les nœuds d'un réseau, la maille cristalline, le réseau cristallin etc..... La fin de cette partie est réservé à des propriétés principales du réseau réciproque et à l'étude des opérations de symétrie qui ont conduit aux quatorze réseaux de Bravais.

Dans la deuxième partie, la production des rayons X, interaction des rayons X avec la matière et diffraction par un cristal sont abordés pour décrire leur utilisation dans la détermination des structures cristallines.

Chaque partie a été consolidée par des exercices résolus pour approfondir la compréhension et tester le degré de maîtrise de chaque notion présentée auparavant.

En fin, nous souhaitons que cet ouvrage soit utile et servira de bonne référence, à toute personne, intéressée par l'étude de la cristallographie.

Dr. Khaled MAHI

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos

Table des matières

PARTIE I

1.	Le réseau tripériodique d'un cristal	01
1.1.	Bases et mailles élémentaires	01
1.1.1.	Rappels sur les états de la matière	01
1.1.2.	Notions de cristallographie	03
1.1.2.1.	Les nœuds d'un réseau	03
1.1.2.2.	Motif	03
1.1.2.3.	Réseau cristallin	04
1.1.2.4.	La maille cristalline	06
1.1.2.5.	Structure cristalline	06
1.2.	Rangées et plans réticulaires	07
1.2.1.	Rangée	07
1.2.2.	Plans réticulaires	08
1.2.3.	Indices de Miller	09
	Exercices résolus	11
2.	Systèmes cristallins et réseaux de Bravais	17
2.1.	Les quatre principaux types de réseaux P, F, I, C (ou A, ou B)	17
2.2.	Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais	17

2.3.	La multiplicité	23
2.4.	La compacité	23
2.5.	La masse volumique ρ et la densité d d'un solide	23
Exercices résolus		25
3.	Le réseau réciproque	30
3.1.	Vecteurs de base du réseau réciproque	30
3.1.	Propriétés principales du réseau réciproque	34
Exercices résolus		35
4.	Symétrie dans les cristaux	41
4.1.	Symétrie d'orientation et de position	41
4.1.1.	L'inversion (centre de symétrie)	41
4.1.2.	Plan de symétrie (réflexion)	42
4.1.3.	La rotation (axes de rotation d'ordre n)	43
4.1.4.	Produit d'opération de symétrie	44
4.1.4.a.	L'inversion rotatoire	44
4.1.4.b.	Axes de rotation-reflexion n' (axe de roto-reflexion)	45
4.2.	Groupes de symétrie	46
4.2.1.	Groupes ponctuels à trois dimensions	46
4.2.3.	Représentation et répartition des 32 classes cristallines	47
4.2.4.	Groupes d'espace	48
4.2.5.	Représentation et répartition de quelques groupes d'espace	49
Exercices résolus		50

PARTIE II

5.	Production des rayons X	56
5.1.	Rayonnements	56
5.1.1.	Rayonnements électromagnétiques	56
5.1.2.	Rayonnements corpusculaires	56
5.1.3.	Énergie des rayonnements	56
5.1.4.	Loi d'atténuation	56
5.2.	Production des rayons X	57
5.2.1.	Technologie de la production des rayons X	58
5.2.2.	Puissance du tube à rayons X	59
5.2.3.	Rendement E du tube à rayons X	60
5.2.4.	Mécanisme de la production des rayons X	60
5.2.4.a.	Le spectre continu	60
5.2.4.b.	Le spectre de raies (ionisation)	61
5.2.4.c.	Spectre réel	63
	Exercices résolus	64
6.	Interaction des rayons X avec la matière	72
6.1.	Diffusion des rayons X par une particule chargée (électron, proton)	72
6.2.	Diffusion des rayons X par un atome	74
6.3.	Diffusion des rayons X par la matière	74
	Exercices résolus	75

7.	Diffraction par un cristal	81
7.1.	Les conditions de Laue et la relation de Bragg	84
7.1.1.	Conditions de Laue	84
7.1.2.	Condition de Laue dans le réseau réciproque	86
7.1.3.	Condition de Bragg	87
7.2	Amplitude et intensité diffractées par un cristal	89
7.3	Méthodes expérimentales de diffraction X	89
7.3.1	Méthode Debye-Scherrer	89
	7.3.1.1 Description de la méthode	89
	7.3.1.2 Exploitation des films Debye-Scherrer	91
7.3.2	La Méthode de Laue	92
7.3.3	Diffraction sur poudre	93
7.3.4	Poudres cristallines	93
7.3.5	Diffractogrammes, identification de phases et autres applications	93
	7.3.5.1 Identification de phases	93
	7.3.5.2 Paramètres de maille	95
	7.3.5.3 Taille des cristallites	95
	Exercices résolus	96
	Références Bibliographiques	104

PARTIE I

1. Le réseau tri périodique d'un cristal

1.1. Bases et mailles élémentaires

1.1.1. Rappels sur les états de la matière

On peut distinguer trois principaux états de la matière : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

- a. Dans l'état liquide, les particules sont moins fortement liées entre elles. Elles possèdent suffisamment d'énergie pour se déplacer librement, mais elles sont toujours soumises à des forces intermoléculaires qui les maintiennent relativement proches les unes des autres

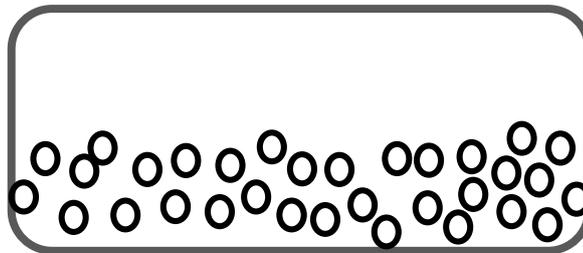


Figure 1.1 : Récipient avec liquide.

- b. Dans l'état gazeux, les particules (molécules ou atomes) sont beaucoup plus éloignées les unes des autres par rapport au état liquide. Elles se déplacent rapidement et indépendamment, occupant tout l'espace disponible. Cet état est caractérisé par un désordre complet où les particules n'ont pas de positions.

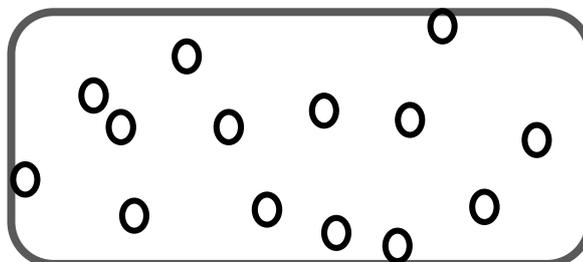


Figure 1.2 : Récipient avec gaz.

- c. Dans l'état solide, les particules de la matière (atomes, ions ou molécules) sont fortement liées les unes aux autres et organisées de manière à former une structure compacte et ordonnée. Ce type d'arrangement donne aux solides leurs caractéristiques distinctives :

L'état amorphe est caractérisé par l'arrangement désordonné des espèces qui le constituent. Les solides amorphes ne possèdent pas de structure répétitive et régulière à longue portée.

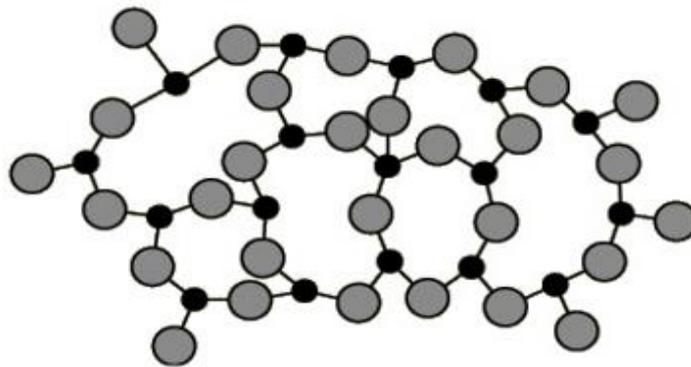


Figure 1.3 : Etat amorphe.

L'état cristallisé des particules sont disposées de façon ordonnée dans les trois directions de l'espace.

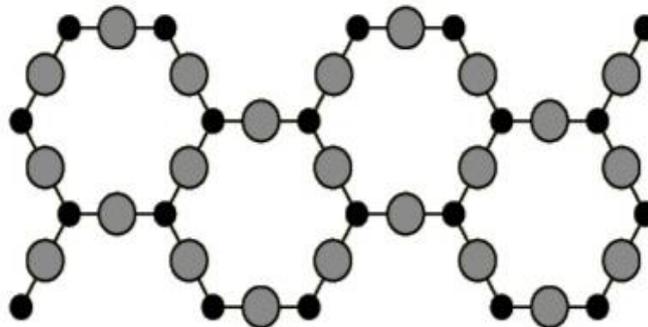


Figure 1.4 : Etat cristallisé.

1.1.2. Notions de cristallographie

1.1.2.1. Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules (atomes, ions ou molécules) sont appelés nœuds du réseau.

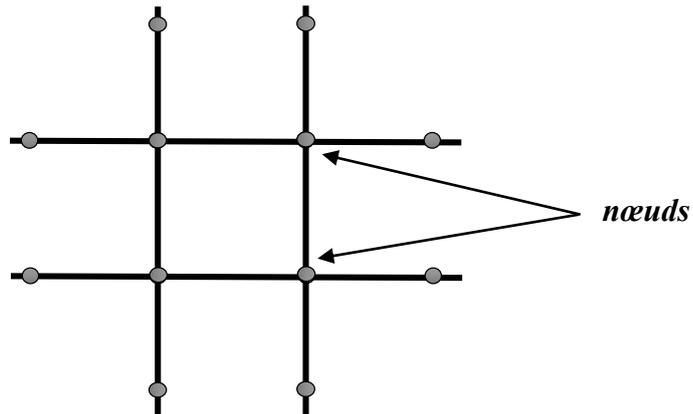


Figure 1.5 : Représentation schématique des nœuds.

1.1.2.2. Motif

Le motif cristallin est l'ensemble des entités contenues dans la maille (atomes, ions ou molécules).

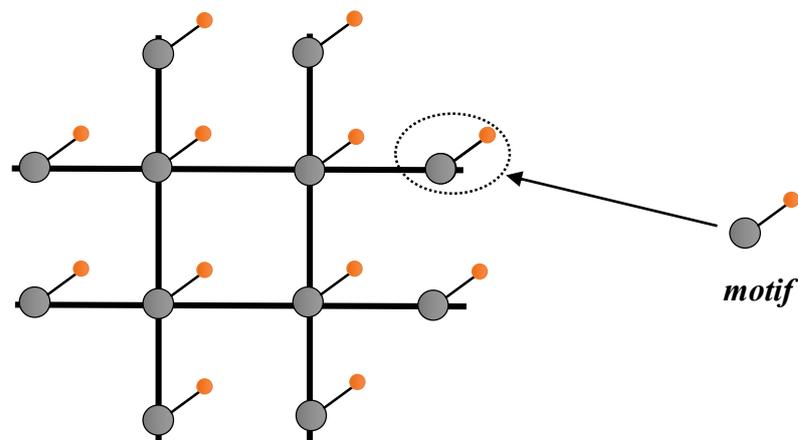


Figure 1.6 : Représentation schématique du motif.

1.1.2.3. Réseau cristallin

Réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'objets identiques disposés de façon périodique dans une direction, un plan ou un espace tridimensionnel.

Réseaux unidimensionnels

On appelle réseau unidimensionnel un ensemble de points équidistants de même nature situés sur une même droite.

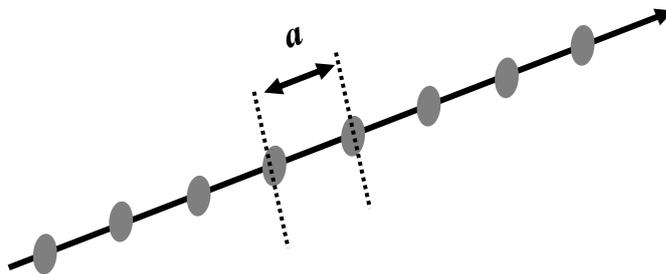


Figure 1.7 : Réseaux unidimensionnels.

Ce réseau peut également se définir par un ensemble de translations représentées par les vecteurs :

$$\vec{n} = u\vec{a}$$

u prenant toutes les valeurs entières, positives, négatives ou nulles.

\vec{a} vecteur de base.

Réseaux bidimensionnels

Construisons deux familles de droites parallèles et équidistantes. Ils sont aux extrémités des vecteurs de même origine satisfaisant la relation :

$$\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

u et v prenant toutes les valeurs entières, positives, négatives ou nulles. \vec{a} et \vec{b} d'origine o sont appelés vecteurs de base.

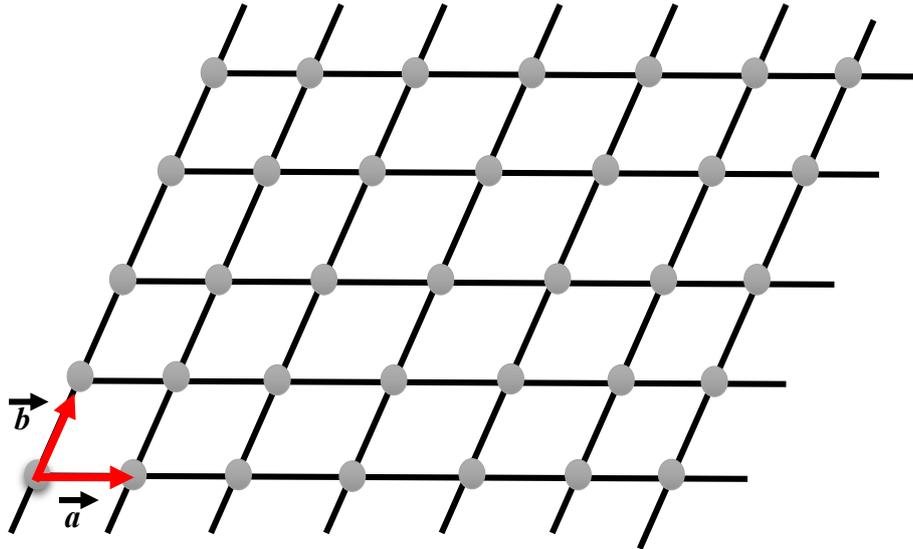


Figure I.8 : Réseaux bidimensionnels.

Réseaux tridimensionnels

Le réseau tridimensionnel est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans les trois directions de l'espace.

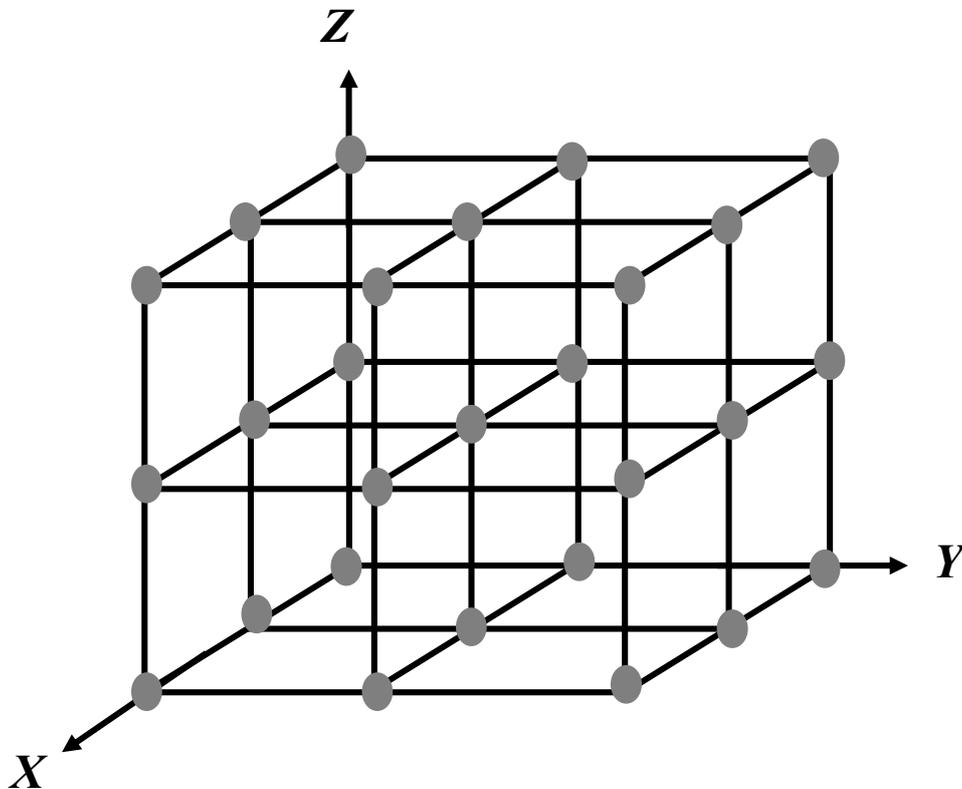


Figure 1.9 : Réseaux tridimensionnels.

1.1.2.4. La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a , b , c et par les trois angles α , β , γ . a , b et c constituent les paramètres de la maille.

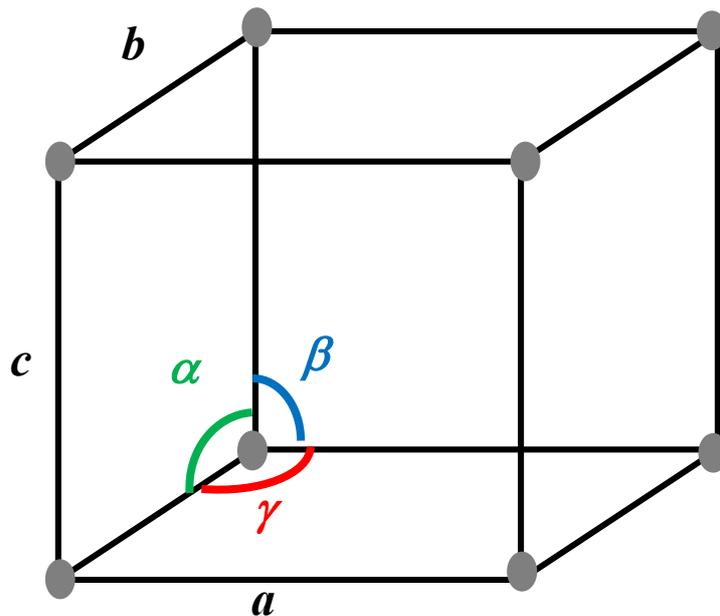


Figure 1.10 : Maille cristalline.

- Une maille est dite simple si elle contient un seul nœud.
- Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.
- La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

1.1.2.5. Structure cristalline

D'une façon plus simple, une structure cristalline est formée d'un réseau de nœuds plus un motif. Généralement, cet arrangement (ou structure) est décrit par :

- un réseau cristallin défini par un ensemble de nœuds.
- un motif élémentaire (généralement dans les métaux ou les gaz inertes, le motif élémentaire contient un seul atome, mais il existe des structures pour lesquelles le motif contient plus de 1000 atomes).

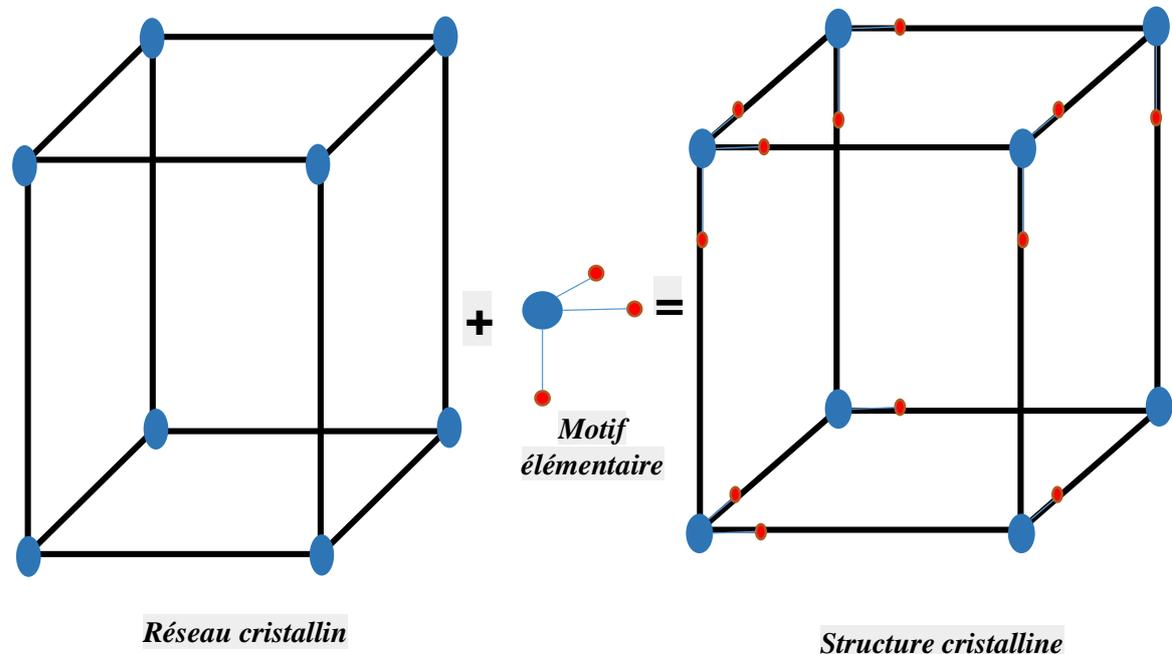


Figure 1.11 : Structure cristalline.

1.2. Rangées et plans réticulaires

1.2.1. Rangée

On appelle rangée réticulaire toute droite passant par deux nœuds d'un réseau ponctuel. A toute rangée correspond une rangée particulière qui passe par l'origine et par un nœud extrémité du vecteur $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b}$ avec u et v premiers entre eux qui est l'un des deux premiers nœuds de la rangée à partir de l'origine.

On notera la famille de rangée correspondante : $[m \ n \ p]$

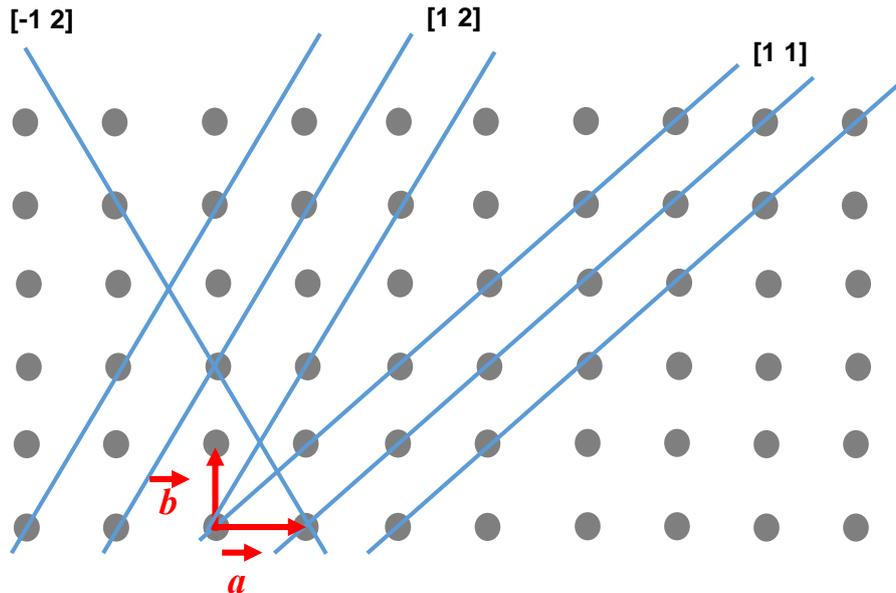


Figure 1.12 : Rangée réticulaire.

1.2.2. Plans réticulaires

- Tous les nœuds d'un réseau tridimensionnel peuvent être regroupés en plans parallèles, appelés plans réticulaires, contenant chacun au moins trois points non alignés de ce réseau.
- Tout plan ainsi défini contiendra un nombre infini de points du réseau qui formeront un réseau de Bravais bidimensionnel dans le plan.
- Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans réticulaires parallèles et équidistants qui contiennent dans leur ensemble tous les points du réseau de Bravais tridimensionnel.

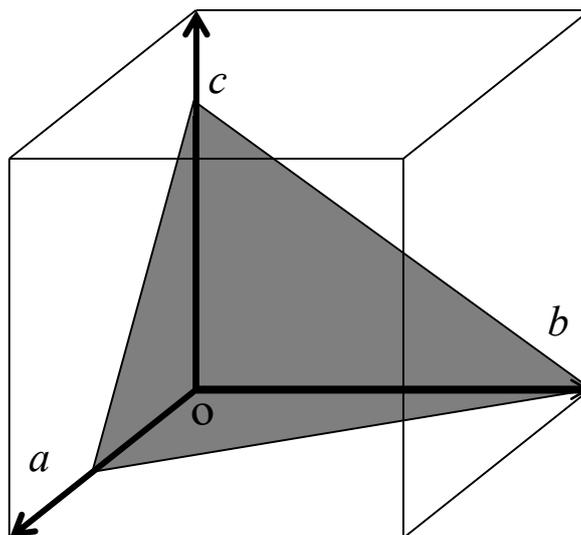


Figure 1.13 : Plans réticulaires

1.2.3. Indices de Miller

• Une famille de plans parallèles entre eux sera représentée par trois entiers relatifs h , k , ℓ appelés indices de Miller du plan et notée : $(h\ k\ \ell)$.

• Dans la base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} l'équation du plan le plus proche de l'origine est :

$$hx + ky + \ell z = 1$$

L'équation du plan de $n^{\text{ème}}$ plan à partir de l'origine est :

$$hx + ky + \ell z = n$$

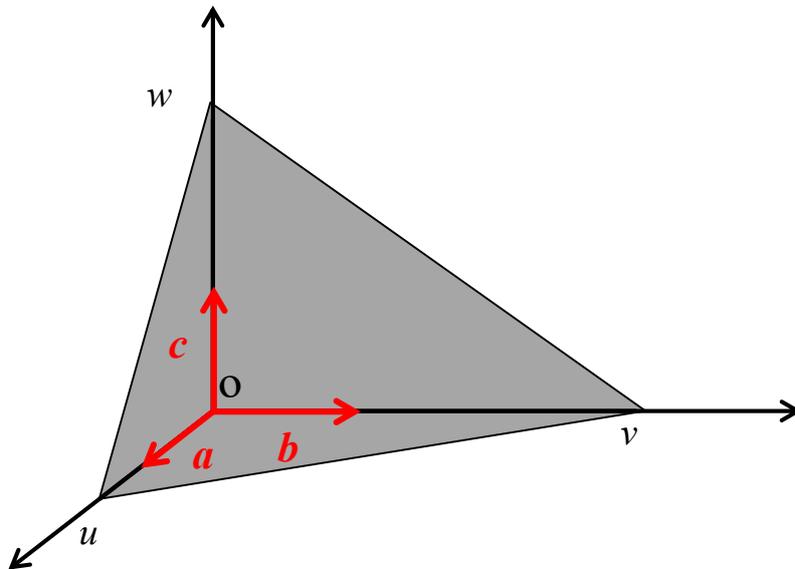


Figure 1.12 : Indices de Miller.

Pour déterminer les indices de Miller d'un plan on procède de la manière suivante :

- On cherche les points d'intersection u , v , w de ce plan avec les trois axes.
- On calcule les inverses $1/u$, $1/v$, $1/w$.
- Les indices de Miller $(h\ k\ \ell)$ du plan sont les plus petits entiers dans le même rapport que ces inverses.

PARTIE I : LE RESEAU TRIPERIODIQUE D'UN CRISTAL

Dans le cas particulier où u , v et w sont

des entiers naturels et m le plus petit multiple commun de u , v et w alors :

$$h = \frac{m}{u}$$

$$k = \frac{m}{v}$$

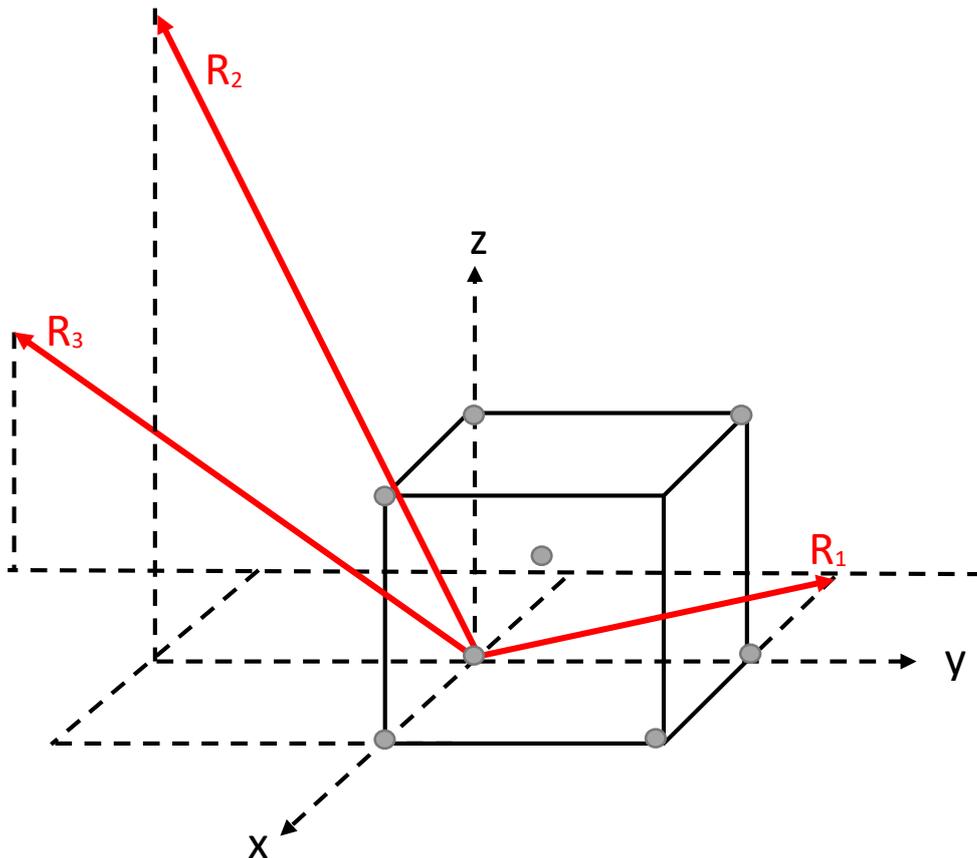
$$l = \frac{m}{w}$$

- Quand le point d'intersection est à l'infini, l'indice de Miller correspondant est zéro.
- Quand le point d'intersection est du côté négatif de l'axe, on écrit l'indice de Miller correspondant avec une barre au-dessus. Par exemple si l'intersection avec l'axe vertical est négative les indices de Miller seront notés $(h k \bar{l})$.

Exercices résolus

Exercice 01 :

On considère un réseau cubique centre de vecteurs de bases $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.



- 1- Donner les indices de la rangée R_1 .
- 2- Donner les indices de la rangée R_2 .
- 3- Donner les indices de la rangée R_3 .

Solution :

- R_1 passant par les points de coordonnées $(0\ 0\ 0)$ et $(-1\ 1\ 0)$ se sera notée $[\bar{1}\ 1\ 0]$.

➤ R_2 passant par les points de coordonnées (0 0 0) et (0 -1 2)
se sera notée $[0 \bar{1} 2]$.

➤ R_3 passant par les points de coordonnées (0 0 0) et (-1 -2 1)
se sera notée $[\bar{1} \bar{2} 1]$.

Exercice 02 :

Représenter à l'intérieur de la maille cubique les directions cristallographiques des rangées suivantes :

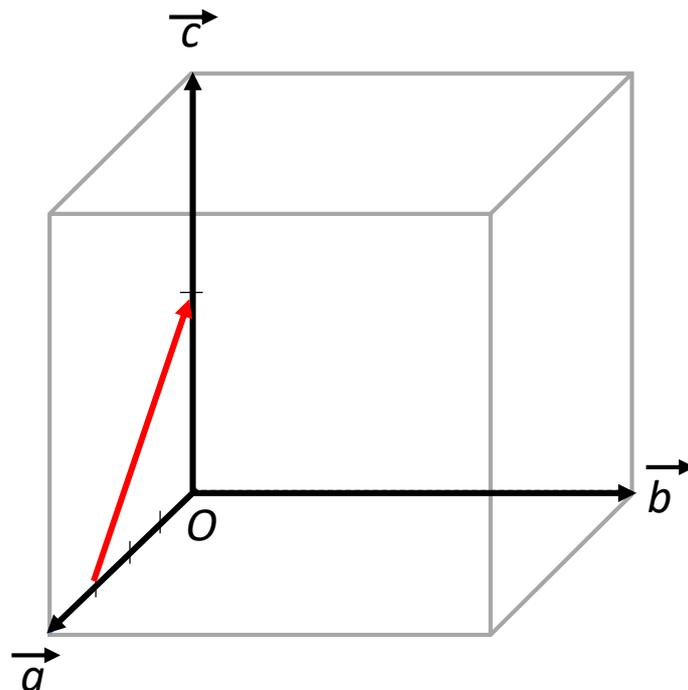
1- Rangée : $[\bar{3} 0 2]$

2- Rangée : $[4 4 \bar{3}]$

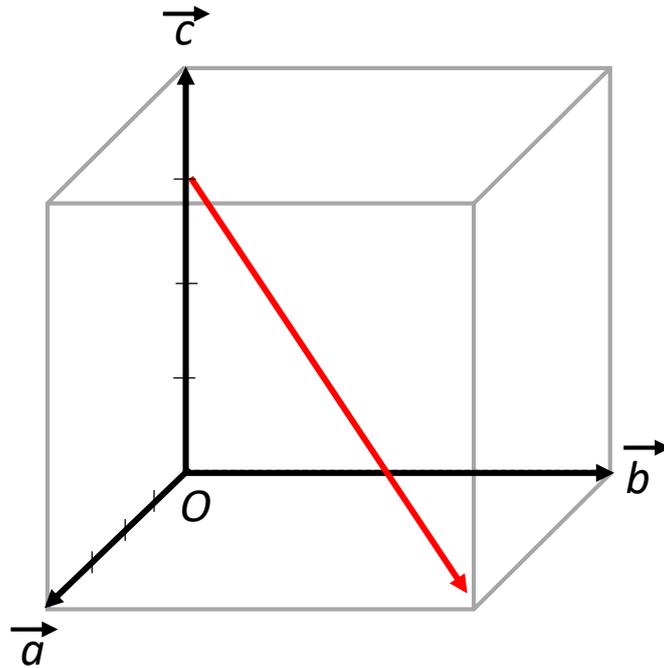
Solution :

Représentation des directions suivantes :

1- $[\bar{3} 0 2]$



2- $[4\ 4\ \bar{3}]$

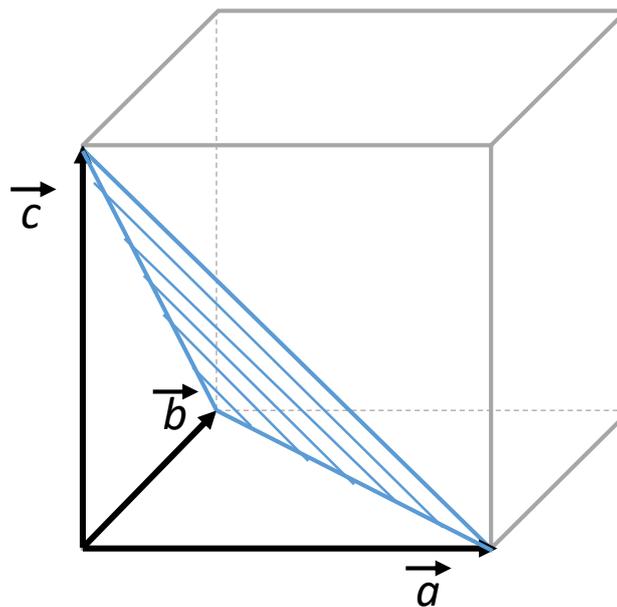


Exercice 03 :

Représenter les plans réticulaires d'indices de Miller suivantes : $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 0)$ et $(2\ 0\ 0)$.

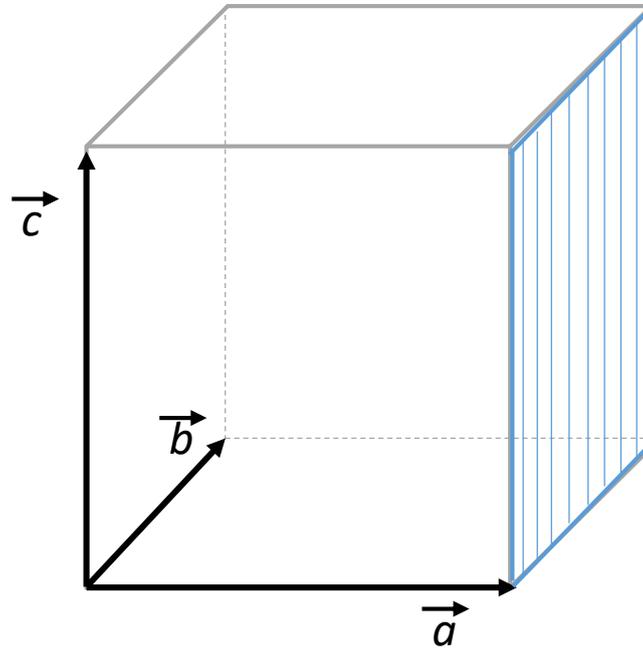
Solution :

- Le plan réticulaires d'indices de Miller $(1\ 0\ 0)$.

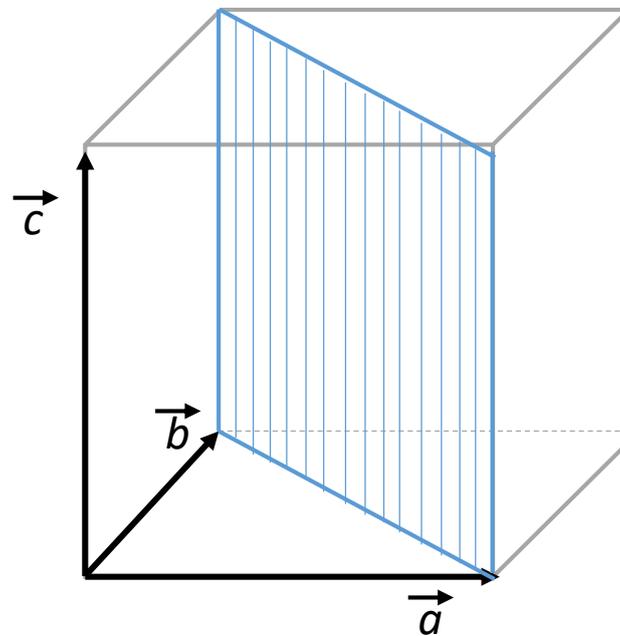


- Le plan réticulaires d'indices de Miller (1 1 1).

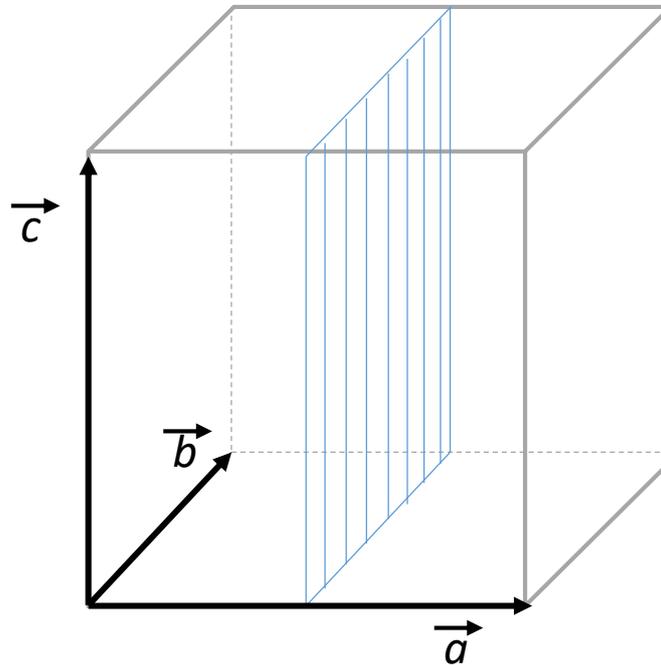
➤



- Le plan réticulaires d'indices de Miller (1 1 0).



➤ Le plan réticulaires d'indices de Miller (2 0 0).



Exercice 04 :

Représenter les trois premiers plans de la famille de plans réticulaires (1 3 2) dans un réseau cubique.

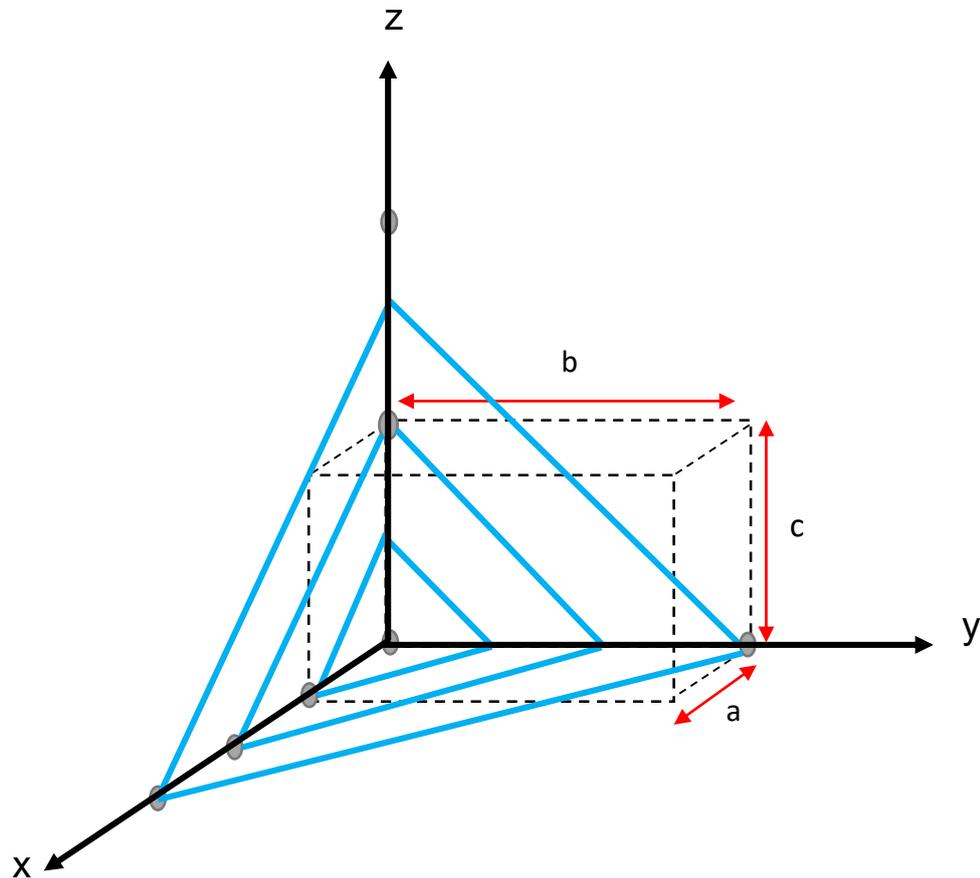
Solution :

Pour représenter un plan nous avons besoin de 3 points :

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 1 coupe : l'axe (ox) en $\frac{a}{1}$, l'axe (oy) en $\frac{b}{3}$, l'axe (oz) en $\frac{c}{2}$.

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 2 coupe : l'axe (ox) en $\frac{2a}{1}$, l'axe (oy) en $\frac{2b}{3}$, l'axe (oz) en $\frac{2c}{2}$.

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 3 coupe : l'axe (ox) en $\frac{3a}{1}$, l'axe (oy) en $\frac{3b}{3}$, l'axe (oz) en $\frac{3c}{2}$.



2. Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

Les cristaux peuvent se répartir en 7 types de mailles (systèmes cristallins) et 14 types de réseaux (réseaux de Bravais). Cette classification repose sur la symétrie et les paramètres géométriques des mailles élémentaires, qui sont les plus petites unités répétitives dans la structure cristalline.

2.1. Les quatre principaux types de réseaux P, F, I, C (A ou B)

On distingue quatre types de réseaux :

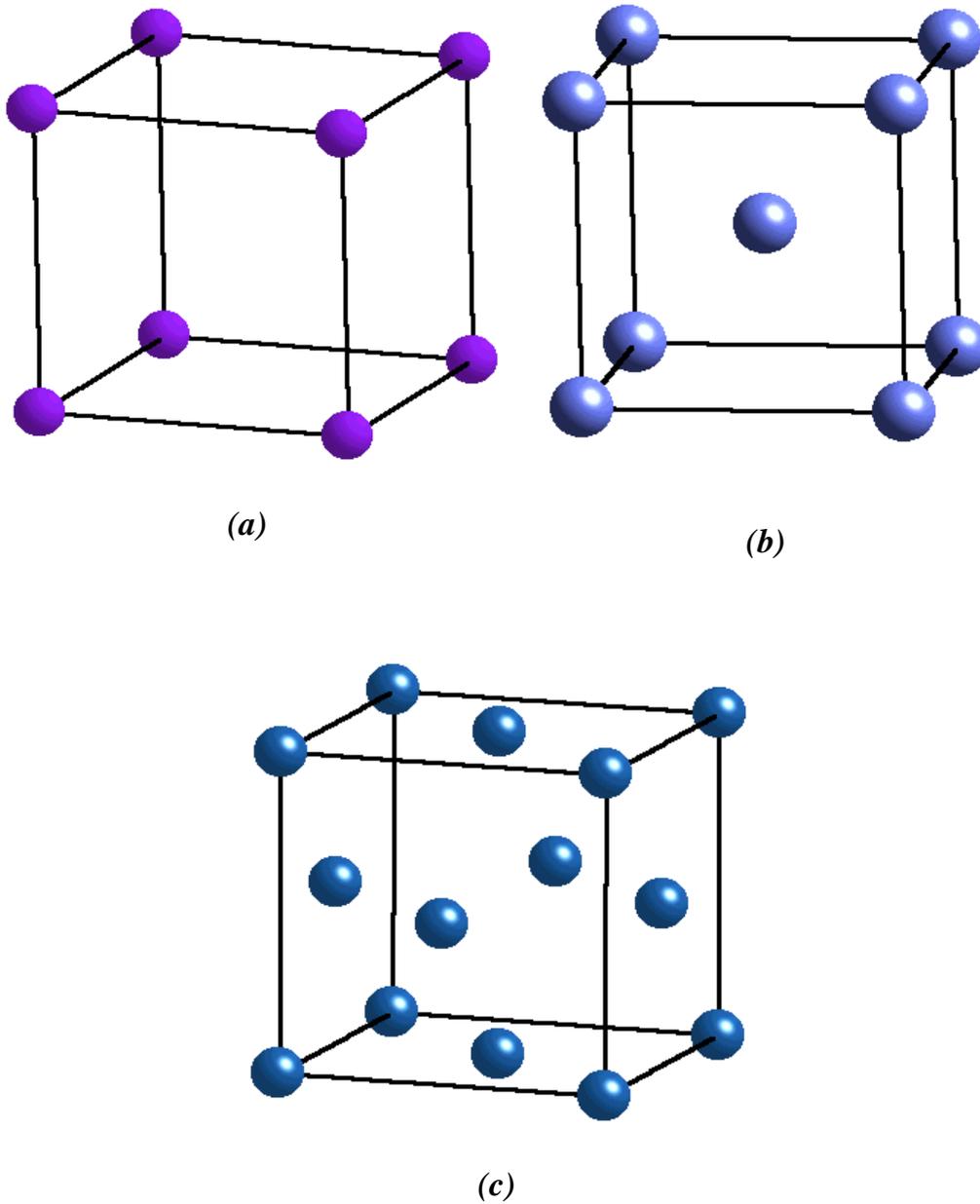
- Les réseaux primitifs (P) où les atomes sont positionnés aux angles de la maille.
- Les réseaux centrés (I) où les atomes sont positionnés aux angles et au centre de la maille.
- Les réseaux faces centrées (F) où les atomes sont positionnés aux angles et sur le centre de chacune des faces de la maille.
- Les réseaux à bases centrées (A, B ou C) où les atomes sont positionnés aux angles et au centre de deux faces opposées.

2.2. Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais

Le système cubique

Où $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Réseaux possibles : Trois réseaux (simple (P) ; centré (I) et à faces centrées (F)).



**Figure 2.1 : a- Cubique simple (P),
b- Cubique centré (I),
c- Cubique à faces centrées (F).**

Le système hexagonal

Où $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$.

Réseaux possibles : Un seul réseau (simple P).

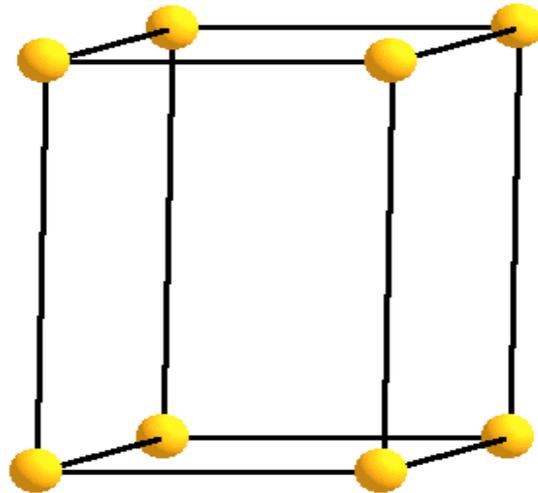
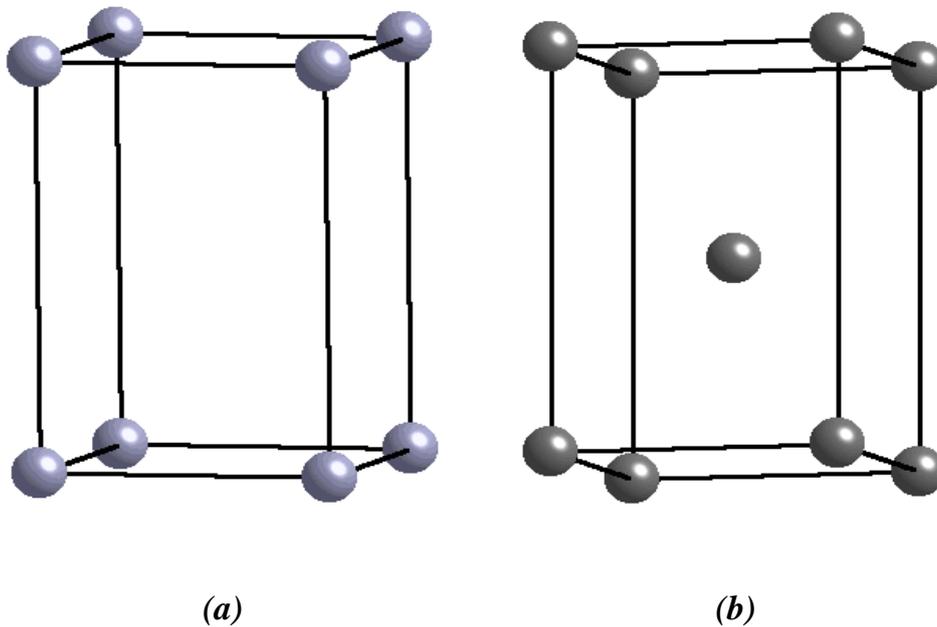


Figure 2.2 : Système hexagonal simple (P).

Le système quadratique

Où $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Réseaux possibles : Deux réseaux (simple (P) et centré (I)).



**Figure 2.3 : a- Système quadratique simple (P),
b- Système quadratique centré (I).**

Le système rhomboédrique

Où $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

Réseaux possibles : Un seul réseau (Primitif P).

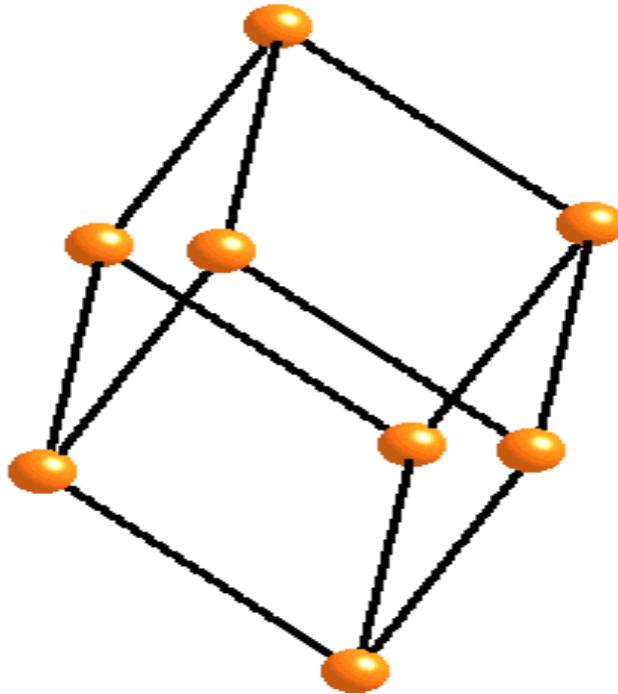
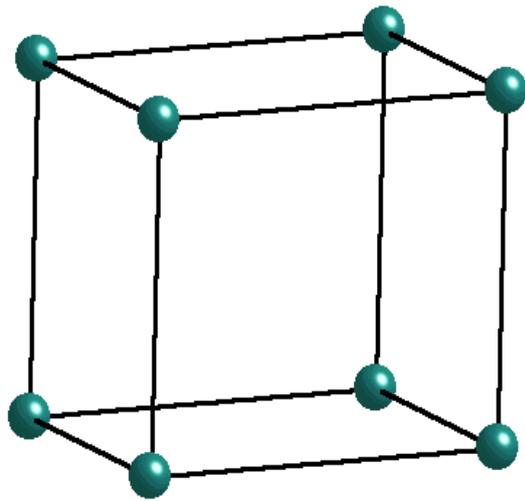


Figure 2.4 : Système rhomboédrique simple (P).

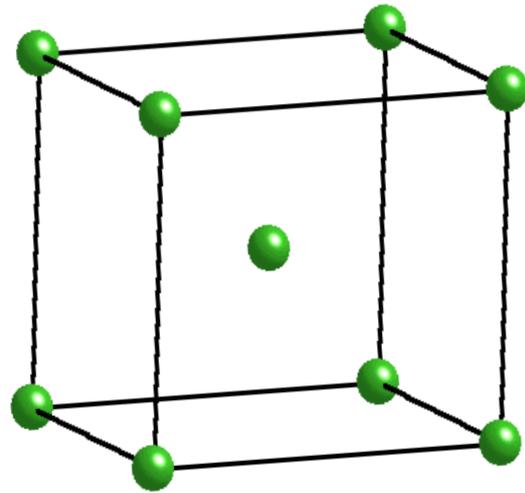
Le système orthorhombique

Où $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

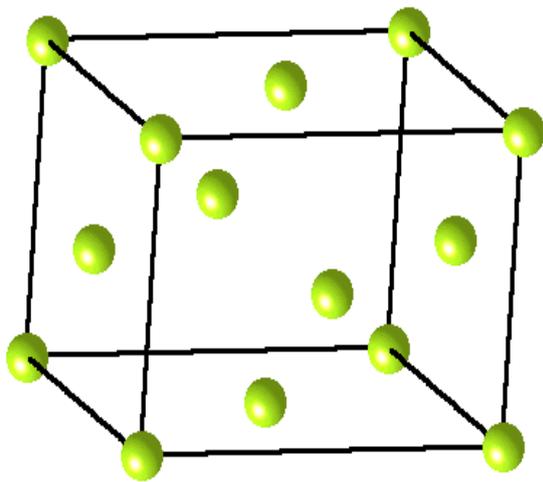
Réseaux possibles : Quatre réseaux (simple (P); centré (I) ; à faces centrées (F) et à bases centrées (C)).



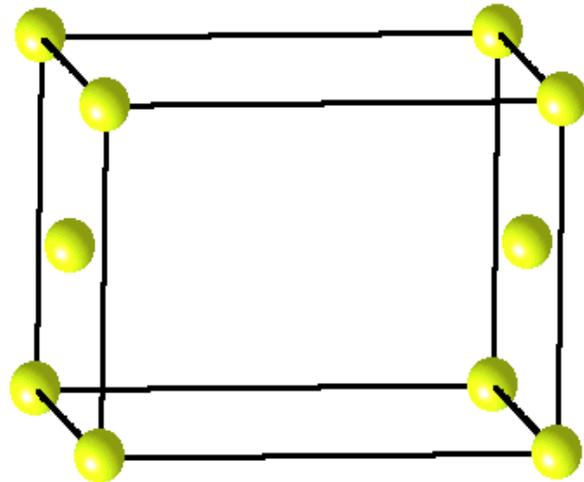
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2.5 : a- Système orthorhombique simple (P),

b - Système orthorhombique centré (I),

c- Système orthorhombique à faces centrées (F),

d- Système orthorhombique à bases centrées(B).

Le système monoclinique

Où $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$.

Réseaux possibles : Deux réseaux (simple (P) et à bases centrées (C)).

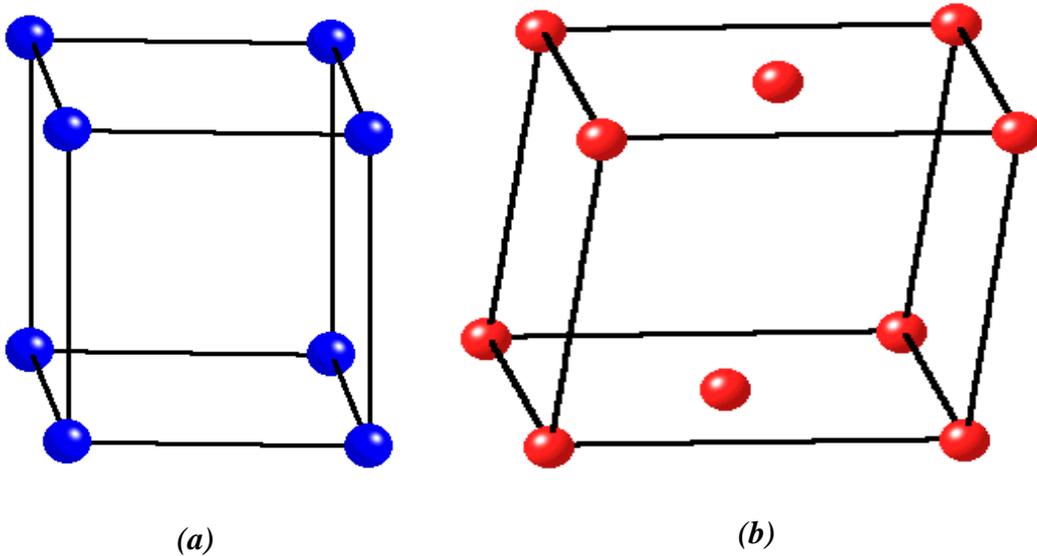


Figure 2.6 : a- Système monoclinique simple (P),

b - Système monoclinique à bases centrées (C).

Le système triclinique

Où $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (quelconque).

Réseaux possibles : Un seul réseau (Primitif P).

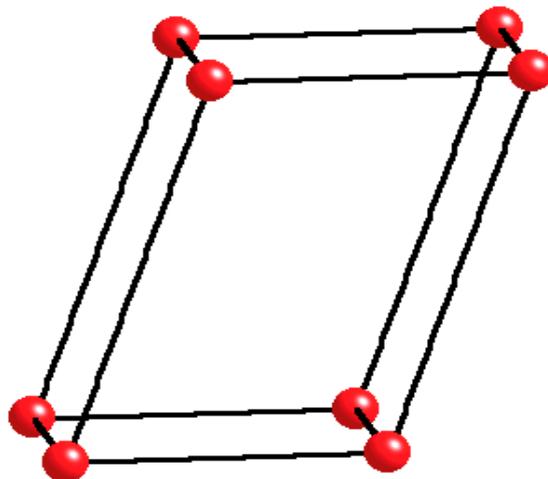


Figure 2.7 : Système triclinique simple (P).

PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

2.3. La multiplicité

La multiplicité m , n ou z d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

2.4. La compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation :

$$C = \frac{z \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}}$$

Avec :

C : La compacité

$$V_{maille} = \vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})$$

z : La multiplicité.

r : rayon de la sphères.

On utilise aussi le taux de compacité défini par : $\tau = 100 C$

2.5. La masse volumique ρ et la densité d d'un solide

La masse volumique, aussi appelée densité volumique de masse, est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} \quad (\text{en g/cm}^3)$$

Si on se réfère à une maille :

$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}}$$

PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

La densité d'un matériau est, pour les solides et les liquides, le rapport de la masse volumique de ce matériau à celle de l'eau. Pour les gaz, la densité est calculée en rapport avec la masse volumique de l'air.

PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

Exercices résolus

Exercice 01 :

Calculer la multiplicité d'une maille cristalline du :

- a- Réseau cubique simple.
- b- Réseau cubique à faces centrées.

Solution :

- a- Réseau cubique simple :

$$8 \text{ sommets} \times 1/8 = 1 \text{ (chaque sommet appartient à 8 mailles).}$$

- b- Réseau cubique faces centrées :

$$(8 \text{ sommets} \times 1/8) + (6 \text{ centres} \times 1/2) = 4$$

Exercice 02 :

Soit la maille élémentaire d'une maille cubique à face centrée.

- 1- Calculer le nombre d'atome z contenu dans la maille.
- 2- Trouver la relation entre le rayon r de l'atome et le paramètre a du cube.
- 3- Calculer la compacité de cette maille.

Solution :

- 1- Le nombre d'atome contenu dans une maille cubique à face centrée est :

$$z = (8 \text{ sommets} \times 1/8) + (6 \text{ centres} \times 1/2)$$

Donc

$$z = 4 \text{ atomes}$$

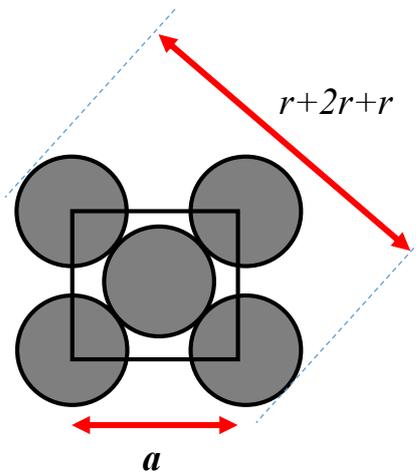
PARTIE 1 : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

2- Relation entre le rayon r d'un atome et le paramètre a du cube :

$$a\sqrt{2} = r + 2r + r = 4r$$

Donc :

$$a = 2r\sqrt{2}$$



3- Compacité de la structure :

$$C = \frac{z \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}}$$
$$= \frac{16\pi}{3 \times 8 \times 2\sqrt{2}} = 0.74$$

PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

Exercice 03 :

Soit la maille élémentaire du polonium.

- 1- Calculer la compacité du polonium.
- 2- Masse volumique du cristal de polonium

On donne : $a = 335.2 \text{ pm}$ et $M_{\text{Po}} = 209 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution :

- 1- Compacité du polonium :

On se place dans le cadre du modèle des sphères dures tangentes.

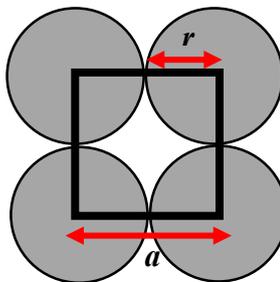
$$V_{\text{maille}} = a^3 \times V_{\text{motif}}$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

La tangence des plus proches voisins donne : $a = 2r$ d'où :

$$C = \frac{1}{8r^3} \times \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{pour le polonome } m = 1)$$

$$C = \frac{1}{6} \approx 0.52$$



PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

2- Masse volumique :

$$m_{\text{motif}} = m_{p0} = \frac{M_{p0}}{N_A} \quad \text{avec} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$\rho_{p0} = \frac{M_{p0}}{N_A a^3}$$

$$\rho_{p0} = 9.22 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Exercice 04 :

Le dioxygène cristallise selon le système cubique du paramètre $a=683 \text{ pm}$. La masse volumique du solide est de 1.32 kg/m^3 .

Combien de molécules de dioxygène la maille élémentaire contient t-elle ?

Solution :

Le dioxygène se cristallise selon un système cubique du paramètre $a=683 \text{ pm}$.

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \frac{m}{V}$$

Ou : $V=a^3$

$$\rho = \frac{m}{a^3}$$

PARTIE I : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

Nous avons :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow m = \frac{NM}{N_A}$$

$$\rho = \frac{NM}{N_A a^3} \Rightarrow N = \frac{\rho N_A a^3}{M} \quad \text{le nombre de molécules par maille}$$

AN :

$$N = 7.91 \approx 8 \text{ molécules}$$

Donc il y a 8 molécules par maille.

3. Le réseau réciproque

C'est un réseau purement théorique (aucune existence physique) qui sert à l'interprétation des résultats expérimentaux du phénomène de la diffraction. Le réseau réciproque est une construction mathématique qui correspond à la transformée de Fourier du réseau direct (réseau cristallin réel). Il permet de simplifier l'analyse des phénomènes périodiques dans les matériaux cristallins.

3.1. Vecteurs de base du réseau réciproque

Ce réseau est généré par des vecteurs de bases \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* et les angles α^* entre (\vec{b}^*, \vec{c}^*) , β^* entre (\vec{a}^*, \vec{c}^*) , et γ^* entre (\vec{a}^*, \vec{b}^*) .

$$\text{Avec : } \alpha + \alpha^* = \beta + \beta^* = \gamma + \gamma^* = \pi$$

On définit les vecteurs de base du réseau réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* par :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{c}}{V}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

V : est le volume de la maille construite sur \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^*

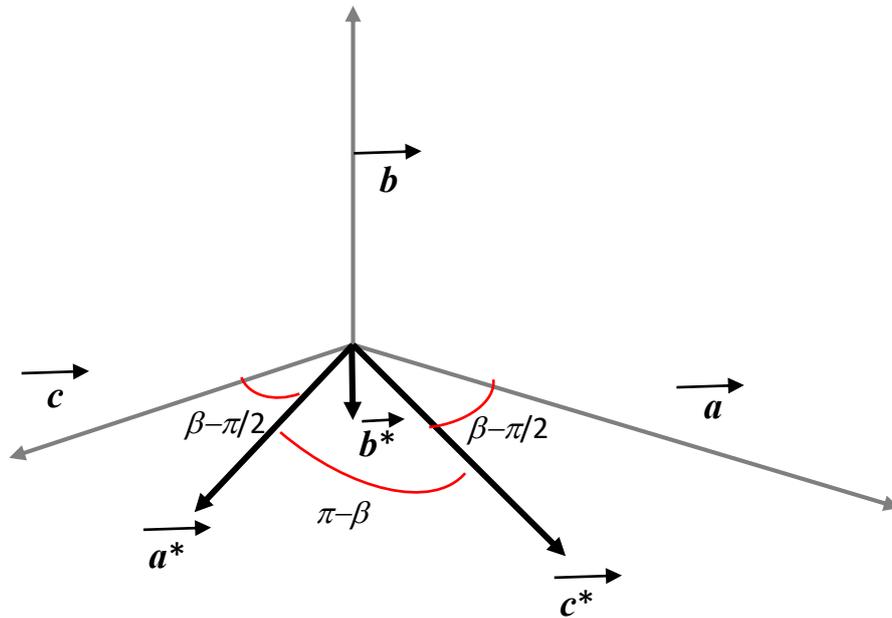


Figure 3.1 : Représentation des vecteurs de bases et des angles du réseau réciproque.

\vec{a}^* normal au plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*)

\vec{b}^* normal au plan (\vec{a}^*, \vec{c}^*)

\vec{c}^* normal au plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*)

Les relations de définitions sont les suivantes :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 \quad , \quad \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad , \quad \vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 \quad , \quad \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1 \quad , \quad \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0$$

$$\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad , \quad \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \quad , \quad \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

À toute famille de plans $(h k l)$ correspond nœud noté $h k l$ et un vecteur du réseau réciproque noté \vec{n}_{hkl}^* défini par :

$$\vec{n}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

\vec{n}_{hkl}^* est perpendiculaire à tous les plans de la famille (hkl) .

La distance interréticulaire (d_{hkl}) d'une famille de plans $(h k l)$ est égale à l'inverse de la norme du vecteur du réseau réciproque correspondant :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{n}_{hkl}^*|}$$

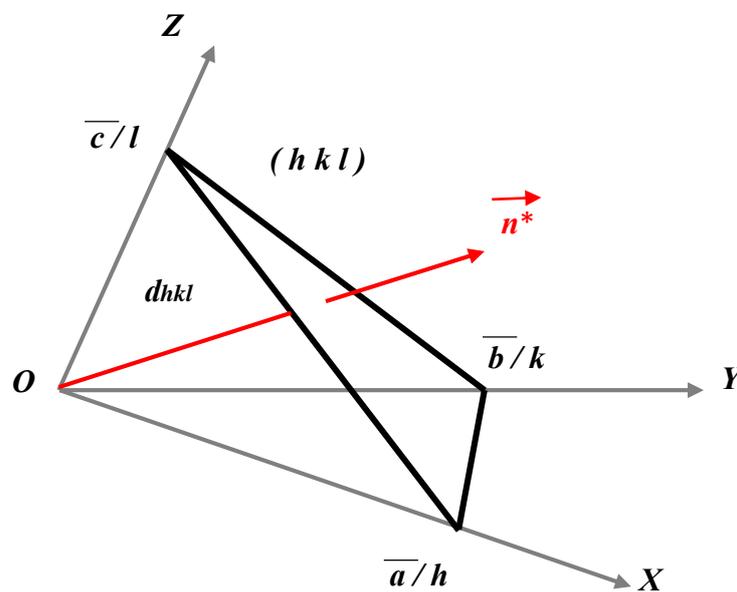


Figure 3.2 : Représentation de la distance interréticulaire (d_{hkl}).

L'expression de la distance interreticulaire d_{hkl} pour les différents systèmes :

- Système monoclinique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hk}{ac} \cos \beta\right) \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

- Système orthorhombique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

- Système quadratique (tetragonal) :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

- Système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + hk + \frac{3a^2}{4c^2} l^2}}$$

- Système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

3.1. Propriétés principales du réseau réciproque

Le réseau réciproque, concept central en cristallographie et en physique des solides, possède plusieurs propriétés essentielles qui facilitent l'analyse et la compréhension des structures cristallines.

- 1- Toute rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires (hkl) du réseau direct dont les indices sont égaux aux indices de la rangée réciproque.
- 2- Si V est le volume de la maille du réseau direct et V^* celui de celle du réseau réciproque, on a la relation : $V.V^* = 1$
- 3- Le réseau réciproque conserve les symétries du réseau direct. Ainsi, les opérations de symétrie (rotations, inversions, etc.) qui s'appliquent au réseau direct s'appliquent également au réseau réciproque.

Exercices résolus

Exercice 01 :

Représenter l'allure générale du réseau réciproque :

- 1- d'un réseau orthorhombique ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).
- 2- puis d'un réseau monoclinique ($\alpha=\gamma=90^\circ$).

Solution :

- 1- Réseau réciproque d'un réseau orthorhombique :

$$a^* = \frac{1}{a}$$

$$b^* = \frac{1}{b}$$

$$c^* = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$$

- 2- Réseau réciproque d'un réseau monoclinique :

$$a^* = \frac{1}{a \times \sin \beta}$$

$$b^* = \frac{1}{b}$$

$$c^* = \frac{1}{c \times \sin \beta}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$$

$$\gamma^* = 180^\circ - \beta$$

Exercice 02 :

1- Quelle est la base réciproque d'un réseau orthorhombique ? Un tel réseau est caractérisé par : $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$.

2- Exprimer ensuite la distance réticulaire $d(h,k,l)$.

Solution :

1- Calcul des paramètres réciproques :

Nous avons :

$$a^* = \frac{1}{V} (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

Donc, \vec{a}^* est perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} , il est donc de même direction et de même sens que le vecteur \vec{a} , puisque $\beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. Même raisonnement pour \vec{b}^* et \vec{c}^* .

De plus, nous avons :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 = a \cdot a^* \times \cos(\vec{a} \cdot \vec{a}^*)$$

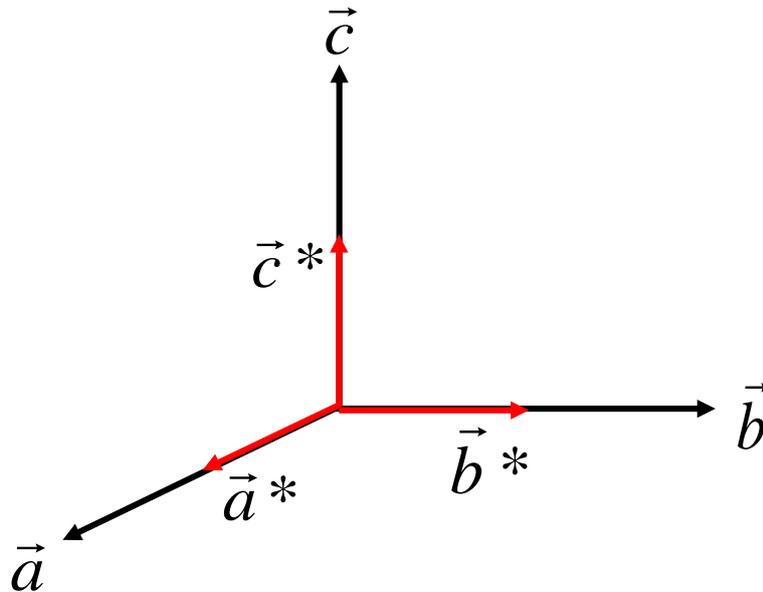
Comme

$$\cos(\vec{a} \cdot \vec{a}^*) = 1$$

$$\text{alors : } a^* = \frac{1}{a}$$

de même pour $b^* = \frac{1}{b}$ et $c^* = \frac{1}{c}$

Donc les deux réseaux sont représentés sur la figure ci-dessous :



2- Calcul de la distance réticulaire d(h,k,l).

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{n}_{hkl}^*|}$$

Avec : $\vec{n}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

Donc $n_{hkl}^2 = \vec{n} \cdot \vec{n} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}$

Puisque $\cos \alpha^* = \cos \beta^* = \cos \gamma^* = 0$

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{n}_{hkl}^*|}$$
$$= (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2})^{-\frac{1}{2}}$$

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

Puisque $a^* = \frac{1}{a}$, $b^* = \frac{1}{b}$ et $c^* = \frac{1}{c}$

Exercice 03 :

Calculer la distance interréticulaire d'une maille orthorhombique pour a = 0.82 nm, b = 0.94 nm et c = 0.75 nm pour les deux cas.

a) pour les plans (1 2 3)

b) pour les plans (2 4 6)

Solution :

1- pour les plans (1 2 3)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{0.82^2} + \frac{2^2}{0.94^2} + \frac{3^2}{0.75^2}}} \Rightarrow d_{123} = 0.21 \text{ nm}$$

2- pour les plans (2 4 6)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2^2}{0.82^2} + \frac{4^2}{0.94^2} + \frac{6^2}{0.75^2}}} \Rightarrow d_{246} = 0.11 \text{ nm}$$

Exercice 04 :

A température ambiante, l'indium métallique cristallise dans un réseau tétragonal simple de paramètres de maille $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 4,95 \text{ \AA}$.

1- Déterminer son réseau réciproque.

2- On appelle V le volume de la maille du réseau direct et V^* le volume de la maille du réseau réciproque.

a. Calculer numériquement les valeurs de V et V^* .

b. Calculer la valeur du produit $V \times V^*$.

Solution :

1- Translation fondamentaux du réseau direct et réciproque s'écrivent :

$$\vec{a} = 3\vec{i} \quad \vec{a}^* = 1\vec{i}$$

$$\vec{b} = 3\vec{j} \quad \vec{b}^* = 1\vec{j}$$

$$\vec{c} = 4\vec{k} \quad \vec{c}^* = 1\vec{k}$$

Le réseau réciproque de l'indium est caractérisé par :

$$a^* = b^* \neq c^* ; a^* = b^* = c^* = 90^\circ$$

On conclut que le réseau réciproque est aussi tétragonal primitif.

2-

a. $V = 52,3 \text{ \AA}^3$

$$V^* = 4,73 \text{ \AA}^{-3}$$

b. $V \times V^* = 247$

4. Symétrie dans les cristaux

Les opérations de symétrie d'une maille par exemple sont des opérations qui laissent invariant cette maille. D'une façon générale, on dit qu'une figure F possède de la symétrie s'il existe une ou plusieurs opérations (de symétrie) qui, appliquées aux éléments de la figure, la transforment en une figure F' indiscernable de F.

4.1. Symétrie d'orientation et de position

Les éléments de symétrie sont :

- (a) le centre de symétrie (ou d'inversion)
- (b) le plan de symétrie (ou miroir)
- (c) les axes de rotation d'ordre n (appelés aussi axes directs ou axes propres)
- (d) les axes de rotation-inversion d'ordre n (appelés aussi axes indirects ou axes impropres)
- (e) les axes de rotation-réflexion d'ordre n.

4.1.1. L'inversion (centre de symétrie)

C'est la symétrie par rapport à un point, appelé centre d'inversion, si par exemple le centre d'inversion est l'origine d'un repère orthonormé (O x y z), tout point de coordonnées (x,y,z) aura comme image le point de coordonnées (-x,-y,-z)

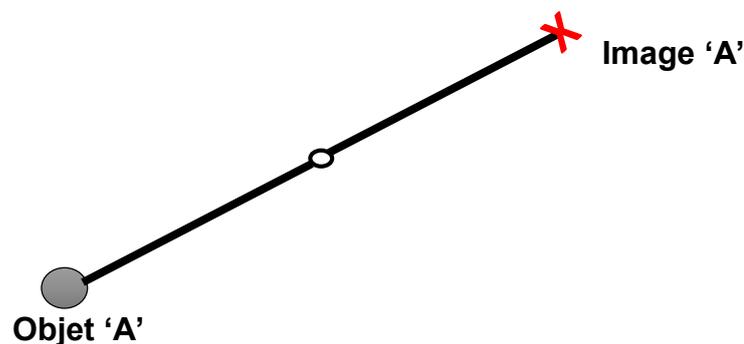


Figure 4.1 : Centre de symétrie \bar{I} .

4.1.2. Plan de symétrie (réflexion)

Une figure possède un plan de symétrie ou miroir, si tout point A situé d'un côté du miroir admet comme image un point B situé de l'autre côté du miroir et à la même distance du miroir que le point A.

Le symbole de l'élément de symétrie est : **m**

— pour m perpendiculaire au plan du dessin.

└ pour m dans le plan du dessin.

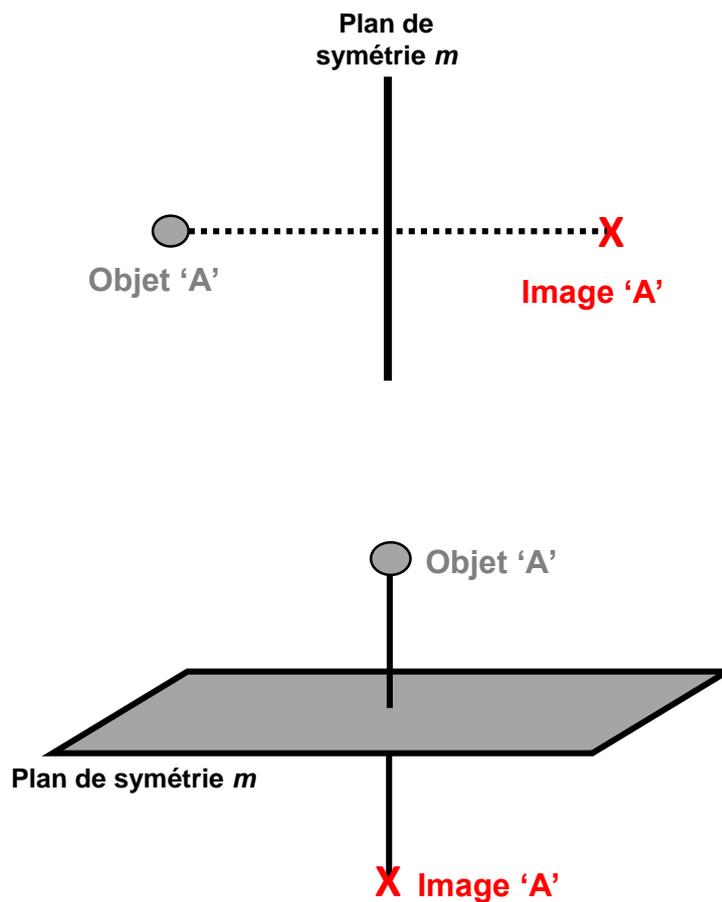


Figure 4.2 : Plan de symétrie.

4.1.3. La rotation (axes de rotation d'ordre n)

C'est une opération de symétrie s'effectuant par rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe de symétrie.

Avec :

n est un nombre entier.

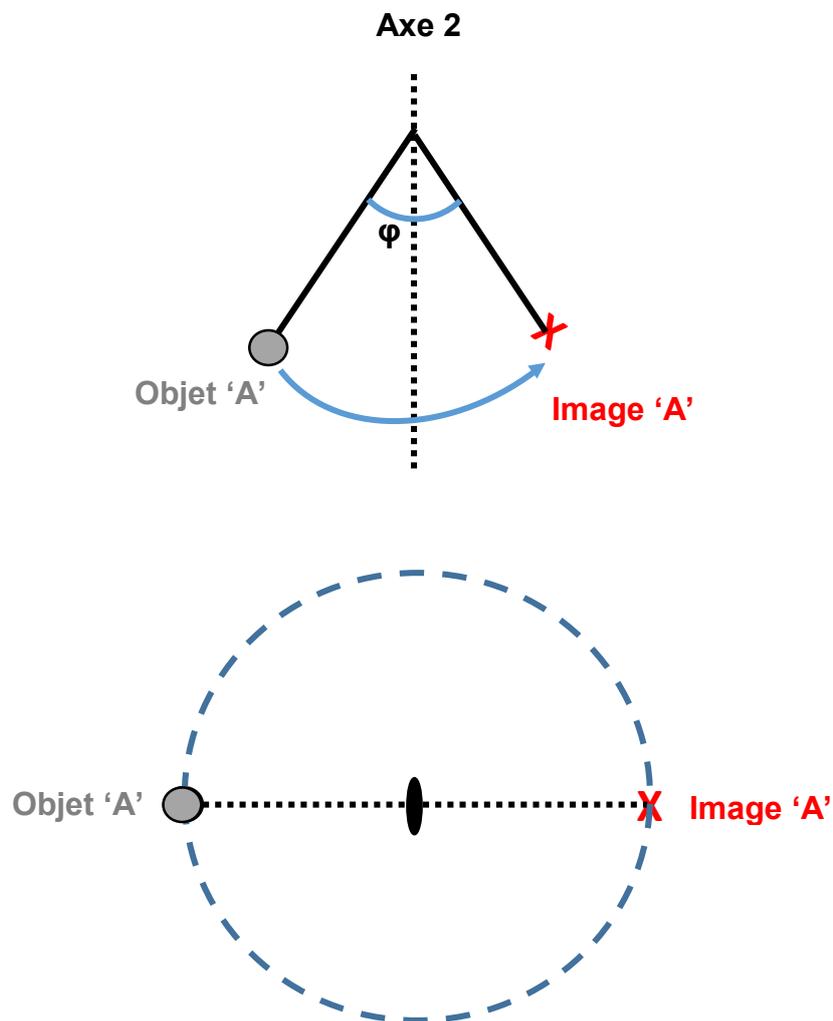


Figure 4.3 : Axes de rotation.

4.1.4. Produit d'opération de symétrie

Une opération de symétrie est un déplacement, selon des règles bien définies, d'un point ou d'un ensemble de points, par rapport à un élément géométrique qui peut être un point (centre), une droite (axe) ou un plan.

4.1.4.a. L'inversion rotatoire

C'est une opération qui consiste en une rotation de $2\pi/n$ suivie d'une inversion dans un centre situé sur l'axe de rotation.

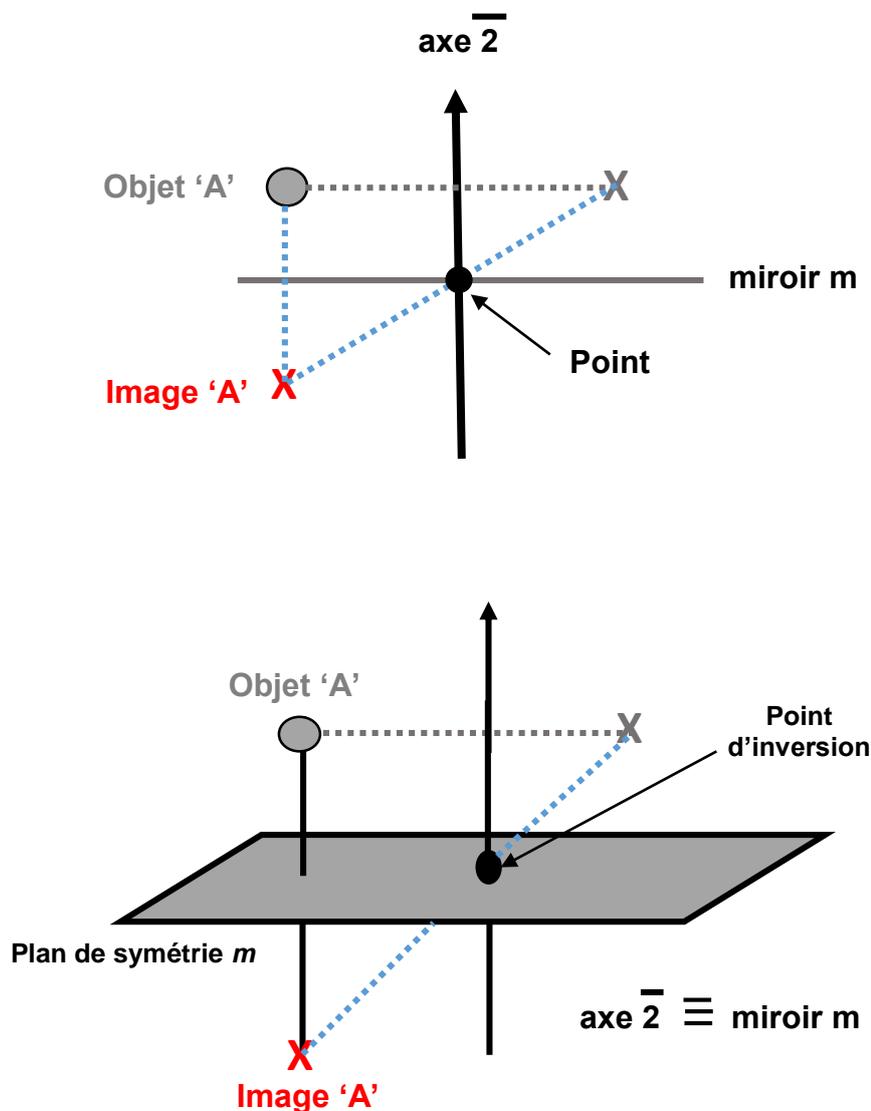


Figure 4.4 : Axes de rotation-inversion.

4.1.4.b. Axes de rotation-reflexion n' (axe de roto-reflexion)

Un axe de rotation-réflexion fait coïncider le cristal avec lui-même après une rotation d'angle $2\pi/n$ autour de l'axe n , suivie d'une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe.

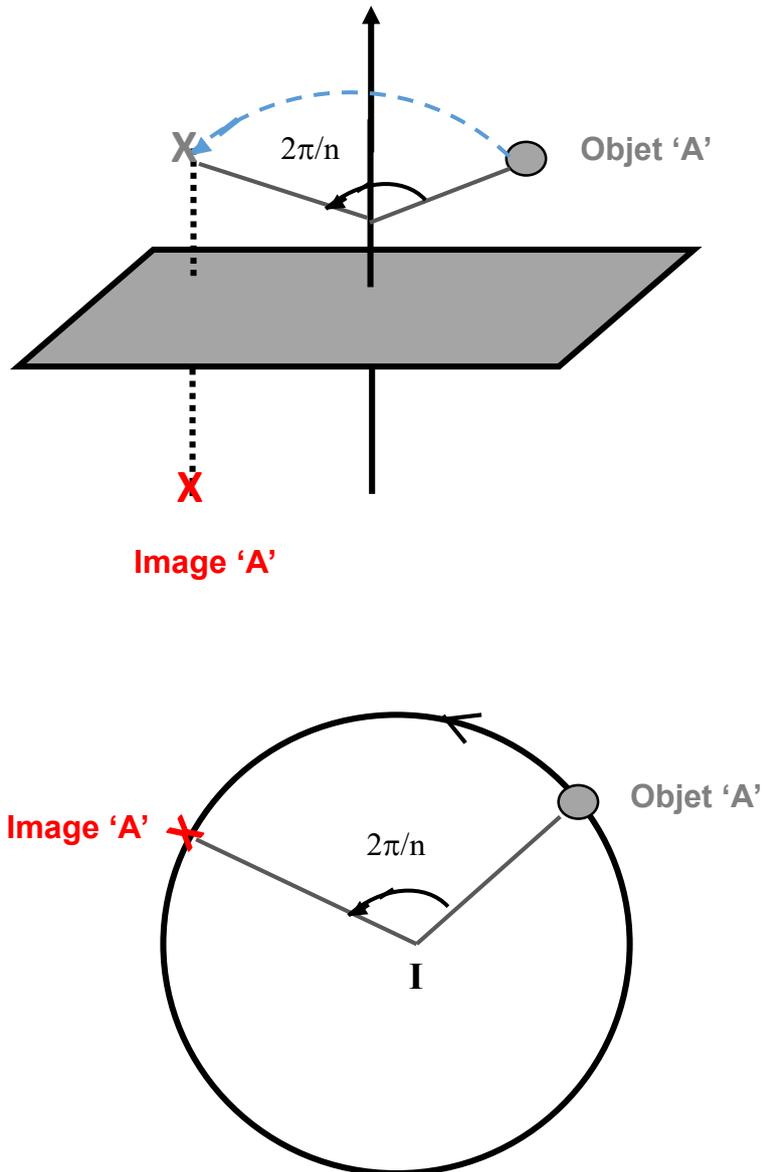


Figure 4.5 : Axes de rotation-reflexion.

4.2. Groupes de symétrie

Lorsqu'une figure possède un ou plusieurs éléments de symétrie, les opérations de symétrie forment un groupe au sens mathématique du terme. Un groupe de symétrie a les caractéristiques suivantes :

- a- Le produit de plusieurs opérations de symétrie du groupe est toujours une opération de symétrie de ce groupe.
- b- Le produit de plusieurs opérations de symétrie A, B et C doit être associatif :
 $A.(B.C)=(A.B).C$
- c- L'opération « identité » existe : c'est l'opération 1.
- d- A toute opération correspond une opération inverse, tel que leur produit soit 1 ; $n.n^{-1}=1$; n^{-1} est une rotation d'un angle $(2\pi - (2\pi / n))$ ou encore, ce qui est identique à une rotation semblable à n mais dans le sens inverse.

4.2.1. Groupes ponctuels à trois dimensions

Lorsqu'une figure finie (la maille par exemple) possède plusieurs éléments de symétrie, ces éléments doivent se couper au moins en un point, d'où le nom de groupe ponctuel. Le symbole du groupe ponctuel s'écrit en désignant les éléments de symétrie qui le composent.

Il est commode de diviser les groupes ponctuels à trois dimensions en deux catégories :

- 1- Catégorie des groupes n'ayant au plus qu'un seul axe d'ordre supérieur à 2.
- 2- Catégorie des groupes qui ont plusieurs axes d'ordre supérieur à 2.

Le nombre des groupes ponctuels cristallographiques à trois dimensions est égal à 32 groupes ponctuels (32 classes cristallines).

4.2.3. Représentation et répartition des 32 classes cristallines

Les symboles utilisés pour la dénomination des classes cristallines sont les suivants :

$$1; 2; 3; 4; 6; \bar{1}; m; \bar{3}; \bar{4}; \bar{6}; 2/m; 4/m \text{ et } 6/m$$

La répartition des 32 classes cristallines dans le tableau ci-dessous est basée sur la notation internationale d'Hermann-Mauguin et les axes de symétrie sont orientés selon les directions des axes du système de coordonnées.

Pour les miroirs, c'est la direction de la normale au plan qui est prise en compte. Pour les systèmes possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, la direction de l'axe Oz est celle de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé du groupe. Les classes du système trigonal font exception à cette règle.

Tableau 01 : Répartition des 32 classes cristallines sur les 7 systèmes cristallins.

Système	Groupes ponctuels (classes cristallines)
Triclinique	$1; \bar{1}$
Monoclinique	$2; m; 2/m$
Orthorhombique	$222; 2mm; mmm$
Trigonal (Rhomboédrique)	$3; \bar{3}; 32; 3m; \bar{3}m$
Tétragonal (Quadratique)	$4; \bar{4}; 4/m; 4mm; 422; \bar{4}2m; 4/mmm$
Hexagonal	$6; \bar{6}; 6/m; 6mm; 622; \bar{6}2m; 6/mmm$
Cubique	$23; m\bar{3}; 432; \bar{4}3m; m\bar{3}m$

4.2.4. Groupes d'espace

Un groupe d'espace est la combinaison d'un sous-groupe de translation (réseau) et d'opérations de symétrie dont les éléments sont apparentés au groupe ponctuel (groupe qui décrit la symétrie d'une figure finie) :

Groupes d'espace + translation = Groupes d'espace

Les divers groupes d'espace à 1, 2 ou 3 dimensions sont répertoriés dans les tables internationales de cristallographie et sont désignés par des symboles (Symboles de Hermann Mauguin). Les symboles d'Hermann-Mauguin ont le mérite de représenter sous forme très condensée les opérations de symétrie essentielles aux groupes. Le caractère utilisé pour la lettre du mode de réseau indique s'il s'agit d'un groupe à 1, 2 ou 3 dimensions.

Exemple :

À 2 dimensions → caractères minuscules : p, c

À 3 dimensions → caractères majuscules : P, F, I, C.

Comment lire le symbole P21/m ?

- P majuscule désigne un groupe d'espace à 3 dimensions de mode de réseau primitif,
- Les opérations de symétrie sont ceux de la classe cristalline $2/m$, mais l'axe binaire 2 s'est transformé en un axe hélicoïdal 21 ,
- Le système compatible avec $2/m$ est le système monoclinique.

4.2.5. Représentation et répartition de quelques groupes d'espace

Le dénombrement des groupes d'espace à 3 dimensions est abouti au nombre de 230 groupes. Ils décrivent les 230 manières différentes d'arranger régulièrement dans l'espace des éléments de symétrie relatifs à des figures périodiques infinies tridimensionnelles.

Le groupe d'espace résulte de la combinaison d'un mode de réseau avec un groupe ponctuel appartenant au même système. Les 230 groupes d'espace sont décrits dans des tables internationales et sont répartis sur les 7 systèmes cristallins. Le tableau 02 donne la représentation et la répartition de quelques groupes d'espace.

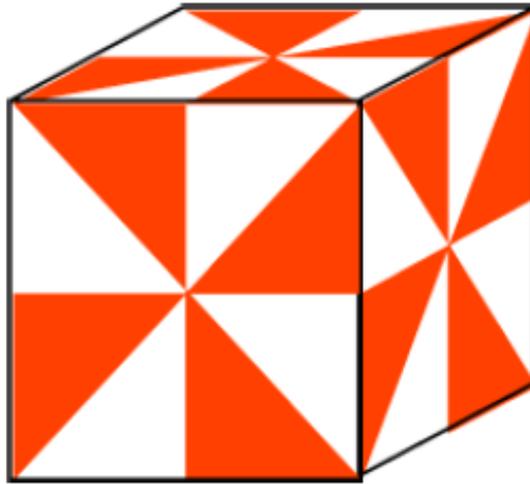
Tableau 02 : Représentation et répartition de quelques groupes d'espace à trois dimensions.

Groupes d'espace	Groupes ponctuels	Système	Mode de réseau
$P\bar{1}$	$\bar{1}$	Triclinique	P
$P2t/c$	$2/m$	Monoclinique	P
$P2t2t2t$	222	Orthorhombique	P
$P6_3mc$	$6mm$	Hexagonal	P
$Fd3c$	$m3m$	Cubique	F

Exercices résolus

Exercice 01 :

Soit le cube peint représenté par la figure suivante :



- 1- Déterminer les éléments de symétrie de ce cube.
- 2- A quel système cristallin appartient t-il ? Pourquoi ?
- 3- Indiquer la notation d'Hermann Mauguin de ce cube.

Solution :

1- Les éléments de symétrie de ce cube sont :

3 axes d'ordre 4 (aux centres des faces) 1 axe d'ordre 4 unique.

4 axes d'ordre 3 (aux sommets) 1 axe d'ordre 3 unique.

6 axes d'ordre 2 (au centre des arêtes) 1 axe d'ordre 2 unique.

Aucun plan de symétrie (miroir) et centre de symétrie (centre d'inversion) à cause des peintures.

2- Appartient au système cubique parce qu'il possède plus de deux axes d'ordre 4 et le seul système cristallin qui possède plus de 2 axes d'ordre 4 est le cubique.

3-

1 axe d'ordre 4 unique.

1 axe d'ordre 3 unique.

1 axe d'ordre 2 unique.

La Notation H-M : 432

Exercice 02 :

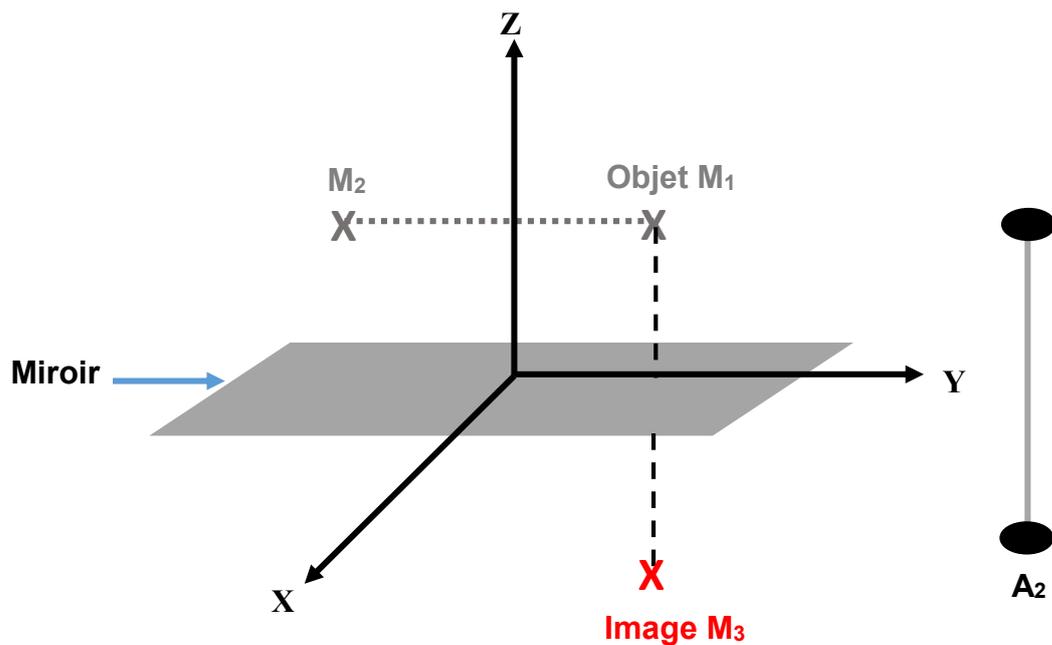
1- Montrer qu'un axe $\bar{2}$ est équivalent à un plan miroir.

2- Montrer qu'un axe $\bar{6}$ est équivalent à un axe 3 perpendiculaire à un miroir.

Solution :

1- Montrer que : $\bar{2} \equiv m$

$\bar{2}$: Rotation de $\pi : (\frac{2\pi}{2})$ suivie d'une inversion par rapport à O.



$$M_1 \xrightarrow{2} M_3$$

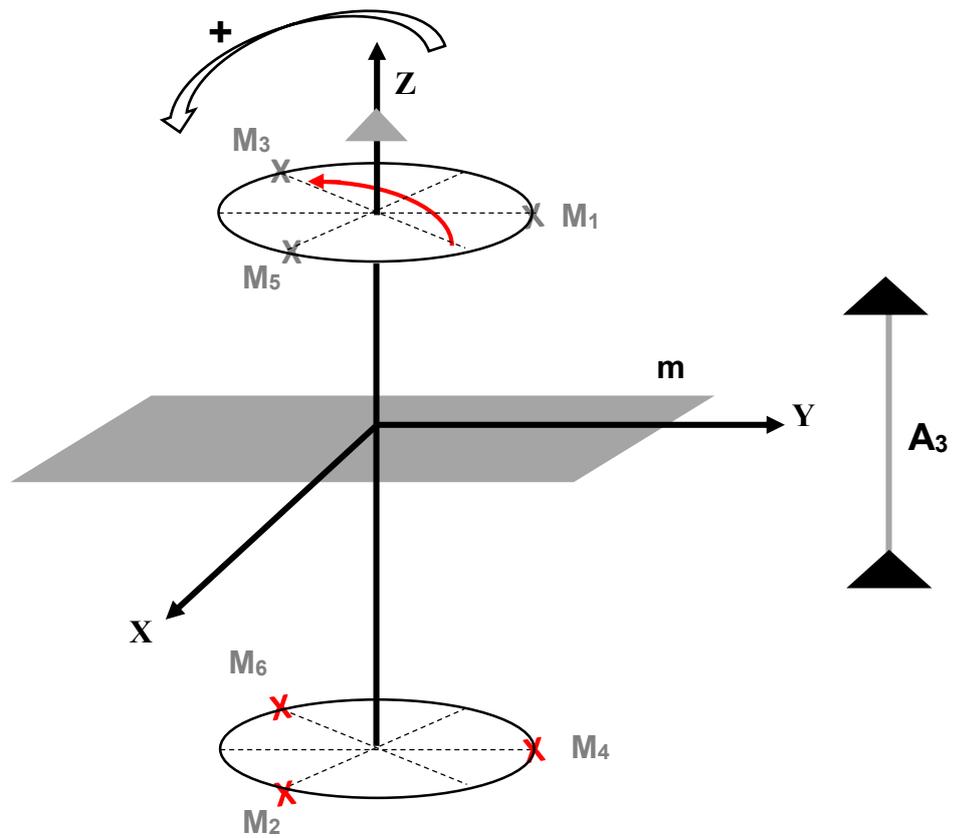
$$M_1 \xrightarrow{\bar{2}} M_3$$

$$M_2 \xrightarrow{i} M_3$$

$$M_1 \xrightarrow{m} M_3$$

$$\Rightarrow m \perp 3$$

2- Montrer que : $\bar{6} \equiv 3 \perp m$



$$M_1 \xrightarrow{\frac{2\pi}{3}} M_3$$

$$M_1 M_3 M_5 \xrightarrow{\bar{6}} M_2 M_4 M_6$$

$$M_1 M_3 M_5 \xrightarrow{m} M_2 M_4 M_6$$

$$M_1 \xrightarrow{3} M_3 \xrightarrow{3} M_5$$

$$\Rightarrow \bar{6} \equiv 3 \perp m$$

Exercice 03 :

On effectue les produits entre dans les cas suivantes :

- a- 2 axes binaires sécants séparés par un angle α .
- b- 2 miroirs sécants séparés par un angle α .
- c- 1 axe binaire et un miroir dont la normale fait l'angle α avec l'axe.
- d- On suppose que l'intersection des éléments de symétrie étudiés dans les trois premiers cas est aussi un centre d'inversion.

Déterminer la symétrie globale résultante pour $\alpha = 90^\circ, 60^\circ, 45^\circ$ et 30° et tracer les 16 projections stéréographiques correspondantes.

Solution :

En utilisant les lois de composition des éléments de symétrie, on trouve les groupes ponctuels suivants :

α	Cas a- A2-A2	Cas b- m-m	Cas c- A2-m	Cas d- + inversion
90°	222	mm2	mm2	mmm
60°	32	3m	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$
45°	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm
30°	622	6mm	$\bar{6}2m$	6/mmm

On peut aussi tracer sur une projection stéréographique les éléments de symétrie initiaux, les appliquer pour déduire les images d'un pôle et déterminer toutes les symétries qui en découlent.

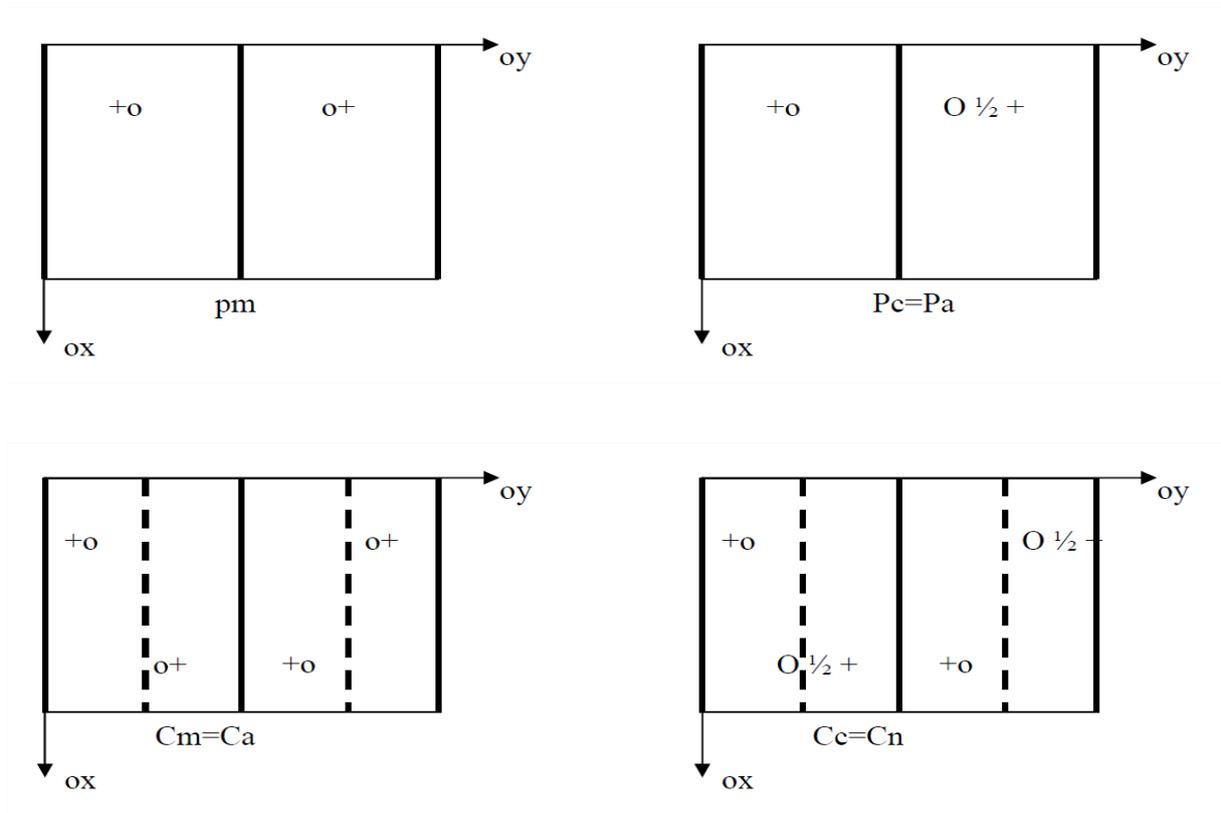
Exercice 04 :

Déterminer tous les groupes d'espace qui dérivent de la classe m.

Solution :

Par une permutation des axes a et c on transforme Pc en Pa et par un changement d'origine (O' en 0, 1/4, 0) on transforme Cm en Ca et Cc en Cn.

A priori on devrait aussi envisager aussi le groupe Pn mais en effectuant le changement d'axes $a' = a/2$, $b' = b$, $c' = c/2$ on se ramène au groupe Cc.



PARTIE II

5. Production des rayons X

5.1. Rayonnements

On distingue deux types de rayonnements, suivant leur nature : les rayonnements électromagnétiques et les rayonnements corpusculaires.

5.1.1. Rayonnements électromagnétiques

Ce sont des ondes sinusoïdaux de fréquence ν , qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière c (longueur d'onde $\lambda=c/\nu$). Leur énergie est $E = h\nu$ où h est la constante de Planck.

5.1.2. Rayonnements corpusculaires

Ils sont constitués par des corpuscules de masse m , d'énergie cinétique $E=1/2 mv^2$, associer une *onde*, de longueur d'onde $\lambda = h/p = h/mv$.

Exemples : électrons, neutrons.

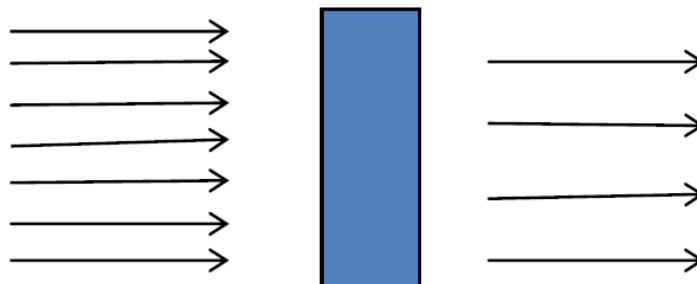
Pour les deux types de rayonnements, il apparaît donc une **dualité onde-corpuscule** qui explique les similitudes observées dans l'interaction de ces rayonnements avec la matière.

5.1.3. Énergie des rayonnements

Dans le système internationale (S.I.), l'unité d'énergie est le joule (J), ou l'électron-volt (eV): $1eV=1,602.10^{-19}$ J.

5.1.4. Loi d'atténuation

L'interaction du rayonnement avec la matière se traduit par l'atténuation du faisceau incident.



le nombre de rayons émergeant N n'ayant subi aucune interaction dans la traversée d'un écran d'épaisseur $x(\text{cm})$ est lié au nombre de rayons incidents N_0 par la relation :

$$N(x) = N_0 e^{-\mu x}$$

Avec :

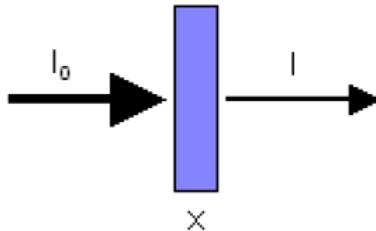
μ est le coefficient d'atténuation linéique, son unité est le cm^{-1}

N_0 est le nombre initial de photons

x l'épaisseur de la matière traversée.

Une relation analogue relie l'énergie incidente (I_0) et son énergie après avoir traversé une épaisseur x :

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$



5.2. Production des rayons X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895. Les rayons X ne constituent pas un phénomène naturel sur Terre. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de $0,1 \text{ \AA}$ à 100 \AA ($0,1 - 100 \text{ keV}$). Leur énergie est supérieure à $13,6 \text{ eV}$.

Toutes les distances entre l'électron incident et le noyau étant possibles, toutes les valeurs de $h\nu$ sont possibles :

- depuis : $h\nu=0$ lorsque l'électron incident passe loin du noyau.
- jusqu'à : $h\nu=Ec=E_{\text{max}}$ lorsque toute l'énergie cinétique de l'électron incident est transférée au photon.

Loi de Duane et Hunt : si la totalité de l'énergie cinétique E_c de l'électron incident est transformée en rayonnement électromagnétique, on a :

$$\lambda_{\min} = \frac{12400}{E(eV)}$$

En radiocristallographie λ comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

5.2.1. Technologie de la production des rayons X

La source usuelle des rayons X est le tube de Coolidge. Il s'agit d'un tube où règne un vide poussé et dans lequel se trouvent deux électrodes : l'anode et la cathode.

La cathode, constituée d'un filament de tungstène, émet par effet thermoélectronique, des électrons qui sont projetés sur l'anode. Une plaque de tungstène sortie dans une portion inclinée de l'anode reçoit les électrons et génère les rayons X.

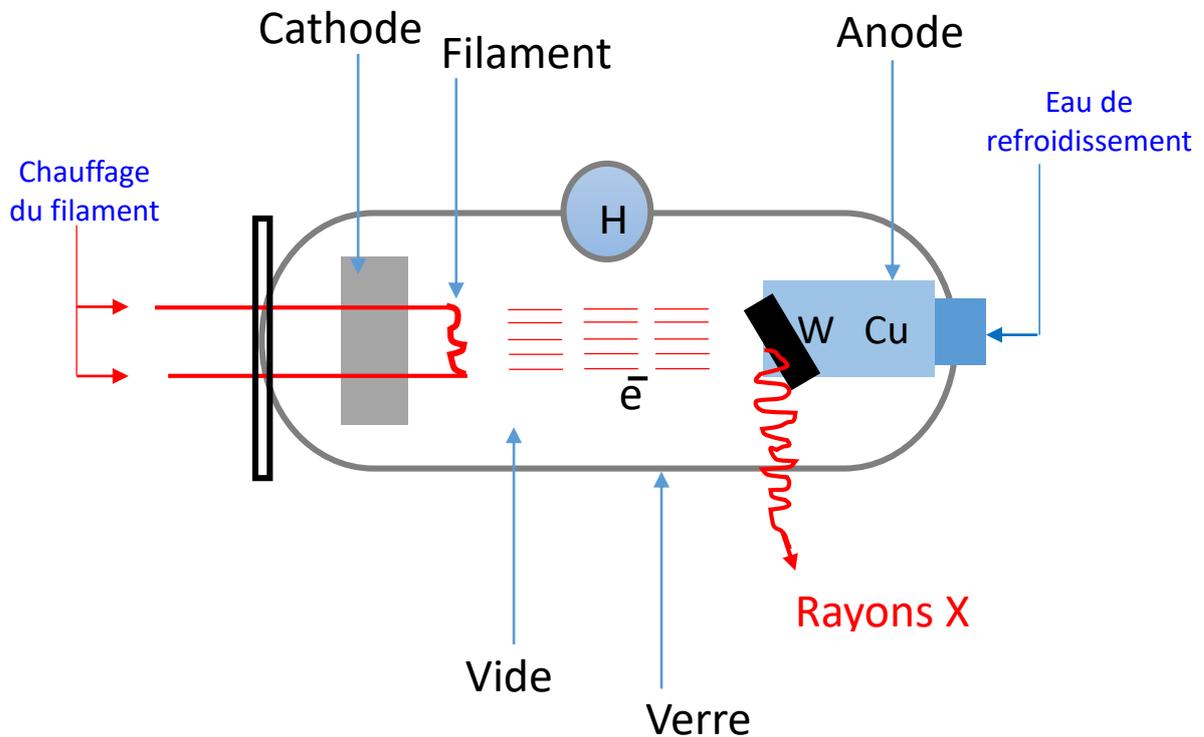


Figure 5.1 : Schéma de principe d'un tube de la production des rayons X.

Le tube est composé de trois constitués principale :

- 1- Une cathode responsable de l'émission des électrons.
- 2- Une anode qui est la source de production des rayons X.
- 3- Une ampoule en verre assurant le vide et permettant l'évacuation de la chaleur qui sera produite lors de la production des rayons X .

Le filament de tungstène émet alors des électrons qui sont accélérés par une tension (quelque dizaines de keV), et qui se précipitent vers une cible métallique. Sous l'action du champ électrique V, ils acquièrent une énergie cinétique :

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2$$

Le spectre des rayons X sortant d'un tube est formé par la superposition de deux types d'émissions :

- 1 - un fond continu de rayonnement polychromatique.
- 2 - un spectre de raies caractéristiques.

5.2.2. Puissance du tube à rayons X

La puissance rayonnée par le faisceau de rayons x est donnée par :

$$P = k.I.Z.V^2$$

Avec :

P : Puissance en watts (W)

k : Constante propre au tube

I : Intensités du courant anodique (Ampère)

Z : Numéro atomique du noyau (cible, pour tungstène Z=74)

V : Tension accélération (Volts).

- Si l'intensité du courant anodique (I) augmente, le nombre d'électrons émis augmente, et donc le nombre de photons X émis augmente.
- Si la tension accélération (V) augmente, l'énergie des électrons émis augmente, et donc l'énergie maximale des photons X émis augmente.

5.2.3. Rendement E du tube à rayons X

La plupart de la puissance électrique $P = I.V$ est consommée sous forme de chaleur, si bien que la puissance rayonnée effectivement sous forme de rayons X ($P = k.I.Z.V^2$) est faible (tube de Coolidge ~ 2%).

Donc le rendement du tube est donné par :

$$R = k.Z.V$$

5.2.4. Mécanisme de la production des rayons X

L'étude spectrale du rayonnement X émis montre qu'il est formé de la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies. Ces deux composantes correspondent à deux mécanismes d'émission bien distincts.

- Interaction des électrons accélérés avec les noyaux de la cible (spectre continu ou spectre de Bremsstrahlung).
- Ionisation des couches profondes des atomes de la cible (spectre de raies).

5.2.4.a. Le spectre continu

Ce spectre correspond au rayonnement de freinage.

Rayonnement X de freinage

- L'électron (négligé) incident arrive sur la cible.
- Il s'approche d'un atome, qui le dévie du fait de la charge négative du nuage électronique.
- L'électron est donc ralenti. L'énergie de freinage est dégagée sous forme d'un photon X.

- L'électron continue sa course sur une autre trajectoire ayant été dévié par le freinage, jusqu'à l'atome suivant où il produira un autre photon X.

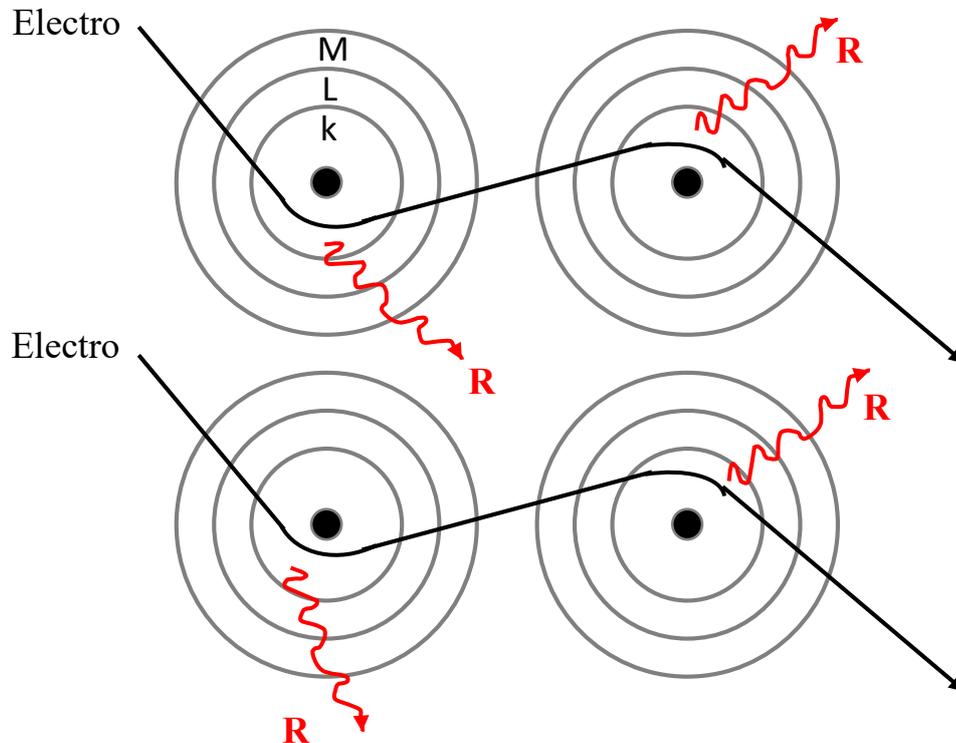


Figure 5.2 : Production des rayons X de freinage.

5.2.4.b. Le spectre de raies (ionisation)

Le spectre de raies est caractéristique du métal qui constitue la cible (anticathode).

Dans l'atome-cible, chaque électron est lié au noyau avec une certaine énergie de liaison E_L . L'électron incident possède une énergie : E_c

Lorsqu'un électron incident arrive sur un atome de la cible, la probabilité pour qu'il heurte un électron du cortège électronique n'est pas négligeable.

Si $E_c \geq E_L$, un électron de la cible est expulsé du cortège électronique de l'atome-cible, celui-ci s'ionise.

Rayonnement de fluorescence

L'électron incident expulse un électron atomique. Il se produit alors un réarrangement électronique, un électron d'une couche supérieure, voir un électron libre, prenant sa place.

Durant ce réarrangement un photon X d'énergie caractéristique de la transition est émis. Souvent le réarrangement se fait avec plusieurs électrons, plusieurs raies X sont donc émises.

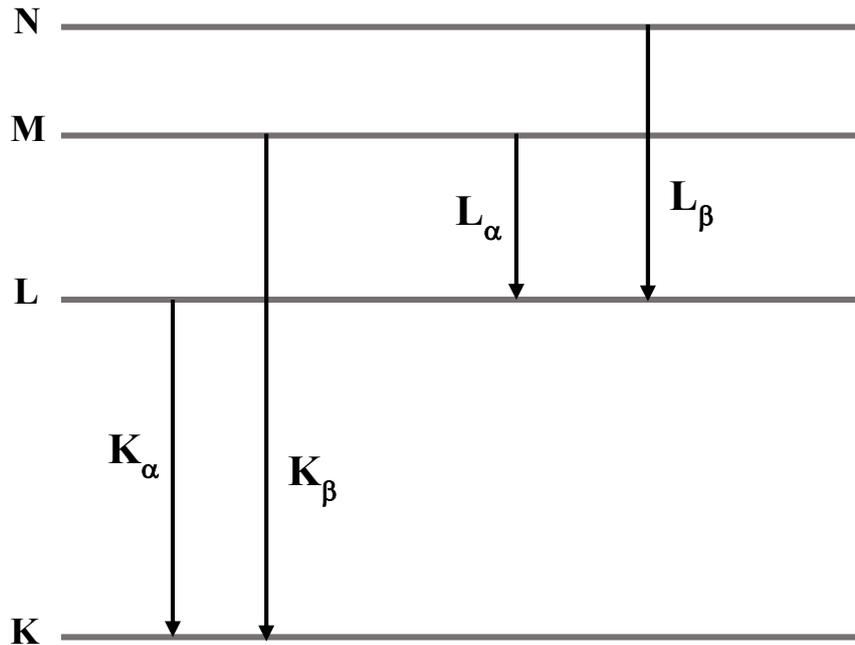


Figure 5.3 : Niveaux d'énergie de l'atome.

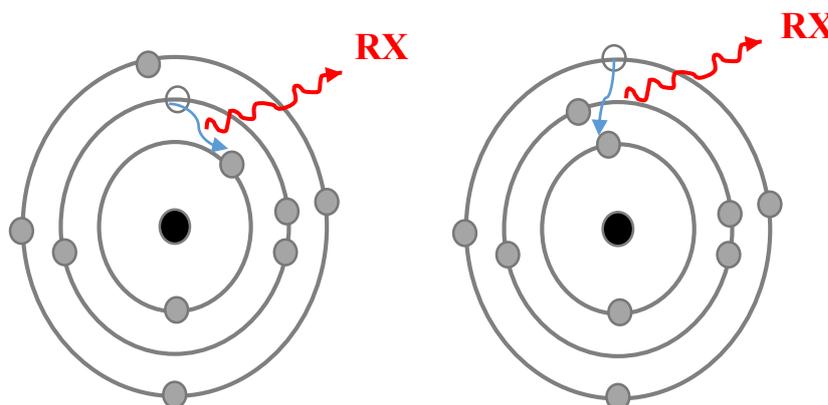


Figure 5.4 : Photo X fluorescent (Désexcitation).

Le rayonnement de fluorescence peut être utilisé pour analyser la composition chimique d'un matériau. En effet, chaque élément chimique a une signature de fluorescence unique qui peut être détectée et analysée.

Le rayonnement de fluorescence est également utilisé en imagerie médicale pour visualiser certaines parties du corps. Dans ce cas, un colorant fluorescent est injecté dans le corps et émet un rayonnement de fluorescence lorsqu'il est excité par une source de lumière appropriée. Cette technique est appelée imagerie par fluorescence.

5.2.4.c. Spectre réel

Le spectre d'émission d'un tube à rayons X est donc formé d'un fond continu (Bremsstrahlung) sur lequel se superposent des raies.

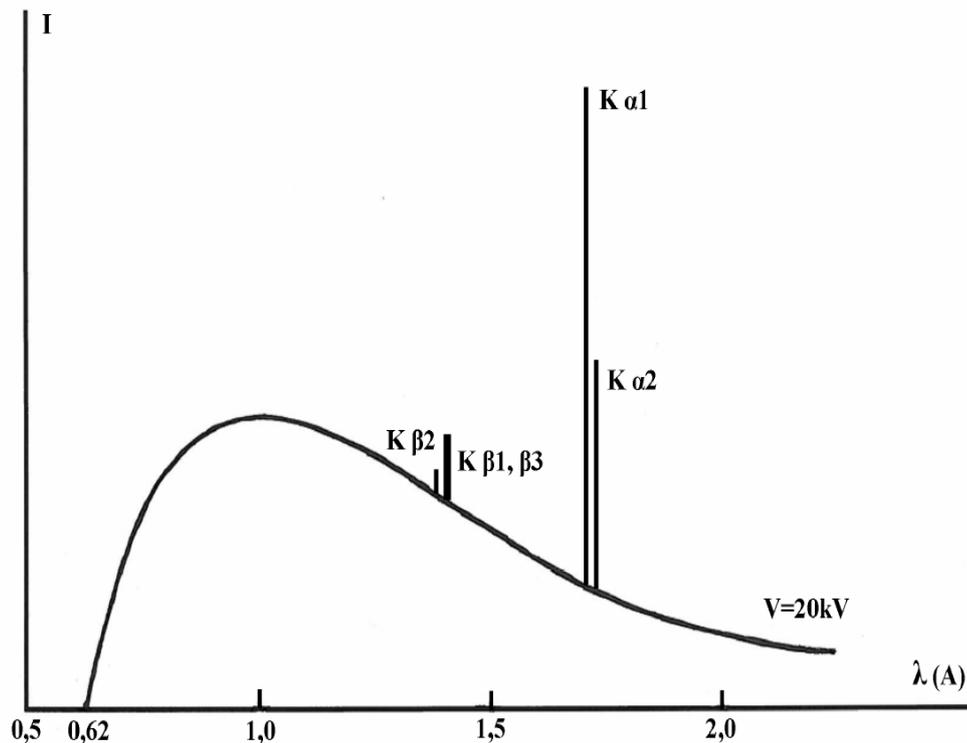


Figure 5.5 : Spectre global d'émission des rayons X.

Exercices résolus

Exercice 01 :

Un tube à rayons X est une source celée sous vide (voir schéma ci-dessus figure 5.1). Le rayonnement X émis par l'anode suite au bombardement par un faisceau d'électrons de haute énergie (typiquement 20 keV à 100 keV) est extrait du tube par une fenêtre en béryllium d'épaisseur 0,5 mm.

- 1- Le tube est équipé d'une anode de cuivre. Donner les longueurs d'onde et les énergies des raies émises par l'anode.
- 2- Calculer la transmission de la fenêtre en béryllium pour la raie Ka.
- 3- Reprendre les questions 1) et 2) pour une anode de tungstène.

Solution :

- 1- Les électrons arrivent sur l'anode avec une énergie de 40 keV. Ils ont donc suffisamment d'énergie pour exciter (ioniser) tous les niveaux électroniques du cuivre car leur énergie est supérieure à toutes les énergies de liaison.

Les raies émises sont donc les suivantes : $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$.

Les énergies de photon correspondant à ces raies sont données dans le X-ray data.

Les longueurs d'onde correspondantes se calcul avec la formule :

$$\lambda \text{ [nm]} = 1239,84 / E \text{ [eV]}$$

- 2- Nous avons :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{l_{abs}}\right)$$

Avec :

$$l_{abs} = \frac{1}{\rho\mu}$$

Nous avons pour le Be à 8050 eV : $l_{abs} = 5,371 \text{ mm}$

On en déduit que la transmission de la fenêtre en Be pour la raie $K\alpha$ du Cu est d'environ 91%.

- 3- Les électrons de niveau K du tungstène ont une énergie de liaison supérieure à 69 keV. Ils ne peuvent donc pas être arrachés par des électrons de 40 keV. Les raies K ne pourront donc pas être émises dans ces conditions.

Les raies émises sont donc les suivantes : $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\gamma$, $M\alpha$.

Les énergies de photon correspondant à ces raies sont données dans le X-ray data.

Exercice 02 :

Dans un tube émetteur de R-X, les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de 60 kilovolts ?

On donne la masse de l'électron : $m(e^-) = 9.1.10^{-31} \text{ Kg}$.

- 1- Quelle est l'énergie cinétique acquise par ces électrons (en J et KeV)? Calculer leur vitesse ?
- 2- Quelle est la valeur maximale que peut prendre la fréquence du photon ? à quelle longueur d'onde correspond-elle ?
- 3- Le rendement de ce tube étant de 2%, calculer la valeur de la constante k pour une anode en tungstène ($Z=74$).

- 4- En déduire la puissance en W du rayonnement émis si l'intensité du courant anodique est de 20 mA.

Solution :

- 1- Calcule de l'énergie cinétique :

$$E_{cmax} = \frac{1}{2}mv^2 = eV$$

$$AN : E_{cmax} = 1.6 \times 10^{-19} \times 60 \times 10^3$$

$$E_{cmax} = 96 \times 10^{-16} \text{ J} = 60 \text{ KeV}$$

- Calcule de la vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} = \sqrt{\frac{2E_{cmax}}{m}}$$

$$AN : v = \sqrt{\frac{2 \times 96 \times 10^{-16}}{9.1 \times 10^{-31}}}$$

$$v = 1.45 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

2- La valeur maximale de la fréquence :

$$h\nu_{max} = E_{cmax} \Rightarrow \nu_{max} = \frac{E_{cmax}}{h}$$

$$AN : \nu_{max} = \frac{96 \times 10^{-16}}{6.62 \times 10^{-34}}$$

$$\nu_{max} = 1.45 \times 10^{19} Hz$$

- Calcule de la longueur d'onde correspond-elle :

$$\lambda_{mix} = \frac{c}{\nu_{max}}$$

$$AN : \lambda_{mix} = \frac{3 \times 10^8}{1.45 \times 10^{19}}$$

$$\lambda_{mix} = 20.7 pm$$

3- Calcule de la valeur de la constante k pour une anode en tungstène (Z=74) :

$$R = kZV \Rightarrow k = \frac{R}{V}$$

$$AN : k = \frac{0.02}{74 \times 60 \times 10^3}$$

$$k = 4.50 \times 10^{-9}$$

4- Calcule la puissance en W du rayonnement émis :

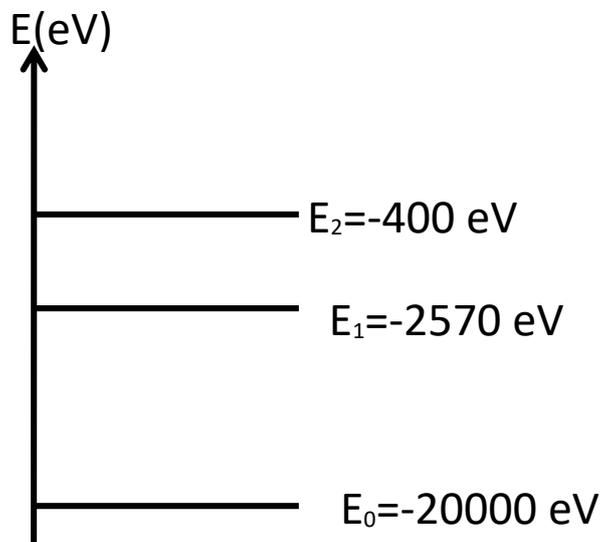
$$P = kIZV^2$$

$$P = 4.50 \times 10^{-9} \times 20 \times 10^{-3} \times 74 \times (60 \times 10^3)^2$$

$$P = 24W$$

Exercice 03 :

L'émission d'un photo X par un métal est due a certaines transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie. Le diagramme des niveaux d'énergie du molybdène est donné sur la figure ci-dessous :



1- Transition électronique.

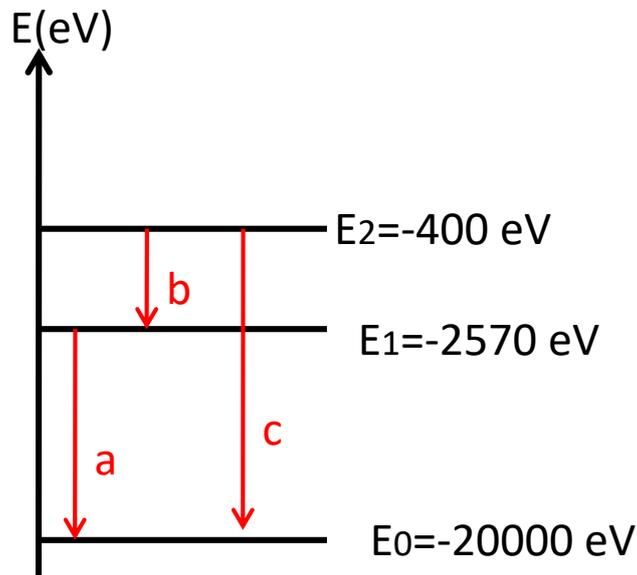
a- Reproduire le schéma et indiquer par des flèches toutes les transitions envisageables qui s'accompagnent de l'émission d'un photon.

- b- Calculer en eV la variation d'énergie d'un correspondant a ces transitions.
- 2- L'énergie E transportée par un photon X associé a un rayonnement de fréquence ν est donnée par la relation de Planck : $E=h \nu$
 - a- Connaissant l'énergie E transportée par un photon X, donner la relation permettant de déterminer la longueur d'onde λ du rayonnement associe.
 - b- Quelle est parmi les transitions envisagées, celle qui produit le photon X associe au rayonnement ayans la plus petite longueur d'onde ?
 - c- Calculer la valeur de cette longueur d'onde.

Solution :

1-

a- le schéma



b- Calculer en eV la variation d'énergie d'un correspondant a ces transitions.

$$\text{➤ } E_{pha} = E_1 - E_0 = 17430eV$$

$$\text{➤ } E_{phb} = E_2 - E_1 = 2170eV$$

$$\text{➤ } E_{phc} = E_2 - E_0 = 19600eV$$

2-

a- La relation permettant de déterminer la longueur d'onde λ du rayonnement associe :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$$

b- La plus petite longueur d'onde correspond à l'énergie la plus élevée puisque λ est inversement proportionnelle à E .

Il agit donc de celle de la transition c :

$$E_{photon} = E_2 - E_0 = 19600 eV$$

c- Calcule de la valeur de cette longueur d'onde :

$$\begin{aligned} E_{phc} &= 19600 \times 1.6 \times 10^{-19} \\ &= 3.14 \times 10^{-15} \quad J \end{aligned}$$

Donc :

$$\lambda c = \frac{hc}{E}$$

$$= 6.3 \times 10^{-11} m$$

Exercice 04 :

- 1- Quels sont les deux phénomènes physiques qui ont lieu lors de la propagation des rayons X dans l'air.
- 2- Rappeler la loi donnant la valeur de l'intensité du rayonnement I en fonction de la distance parcourue d et de l'intensité initiale I₀.

Solution :

- 1- Les deux phénomènes physiques qui interviennent sont l'absorption et la diffusion.
- 2- On définit la longueur d'absorption l_{abs} comme la distance de propagation pour laquelle le rayonnement est atténué de 63%.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{l_{abs}}\right)$$

$$\text{Avec : } l_{abs} = \frac{1}{\rho\mu}$$

6. Interaction des rayons X avec la matière

Dans le cas d'un faisceau monochromatique de rayons X, de section unité, d'intensité incidente I , qui traverse une épaisseur dx d'un écran homogène, perd une énergie dI (<0) proportionnelle à la masse $dm = \rho dx$ et à l'intensité I :

$$\begin{aligned}dI &= -\mu_{\rho} \cdot I \cdot dm \\ &= -\mu_{\rho} \cdot \rho \cdot I \cdot dx \\ &= -\mu \cdot I \cdot dx\end{aligned}$$

Avec :

ρ : est la masse volumique de l'écran ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

μ_{ρ} : est le coefficient d'absorption massique de l'écran ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

$\mu = \rho \cdot \mu_{\rho}$: est le coefficient d'absorption linéaire de l'écran (cm^{-1})

Si I_0 est l'intensité incidente et x l'épaisseur totale traversée, par intégration on obtient l'expression du coefficient de transmission (T) :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

μ dépend de l'énergie des photon incidents (plus de l'énergie E élevée plus de coefficient μ élevée) et la nature du matériaux.

6.1. Diffusion des rayons X par une particule chargée (électron, proton)

Généralement, les charges électriques sont sensibles aux champs électrique et magnétique. Si la masse d'une particule chargée (électron, proton) est suffisamment faible, elle

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

pourra suivre les oscillations de très grandes fréquences du champ électromagnétique d'un rayonnement optique ou X. C'est le cas des électrons dont la masse est extrêmement faible.

Une charge accélérée émet à son tour un rayonnement électromagnétique. Les électrons, que le champ électromagnétique X très rapidement variable fait osciller, émettent donc un rayonnement X.

Considérons un électron de charge e et de rayon r_p éclairé par une onde électromagnétique de longueur d'onde λ de vecteur d'onde incident \vec{k}_i d'intensité incidente I_0 .

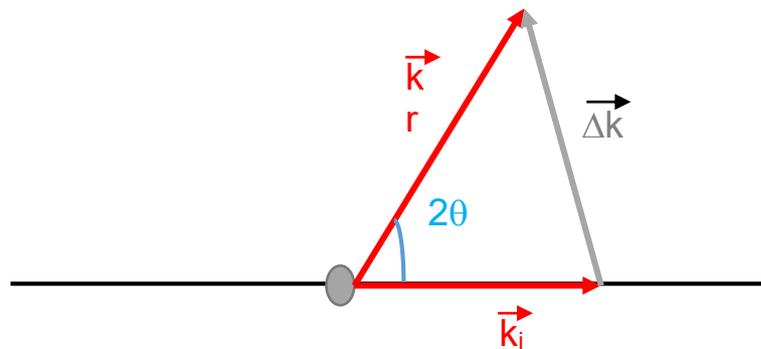


Figure 6.1 : Diffraction des rayons X par une particule chargée.

L'intensité diffusée par unité d'angle solide est donnée par:

$$I = I_0 \cdot r_p^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

On pose :

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

L'amplitude diffusée rapportée à l'amplitude de l'onde incidente appelée facteur de Thomson est donnée par:

$$T(2\theta) = \sqrt{\frac{I}{I_0}} = r_p \sqrt{P(2\theta)}$$

6.2. Diffusion des rayons X par un atome

La diffusion des rayons X par un atome dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de l'atome, la direction du rayon X incident par rapport à l'axe de symétrie de l'atome, et la longueur d'onde du rayon X. Ces facteurs peuvent être exploités pour étudier la structure et les propriétés des matériaux à l'échelle atomique.

Lorsqu'un rayon X rencontre un atome, il peut interagir avec lui de plusieurs manières, notamment par diffusion élastique et diffusion inélastique.

Dans la diffusion élastique, le rayon X est dévié par l'atome sans perdre d'énergie. La direction de propagation et la longueur d'onde du rayon X incident sont conservées dans le rayon X diffusé. Ce processus est analogue à la réflexion de la lumière sur un miroir. La diffusion élastique est utilisée dans de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux, telles que la diffraction des rayons X et la réflectométrie des rayons X.

Dans la diffusion inélastique, le rayon X perd de l'énergie lorsqu'il interagit avec l'atome. Cela entraîne une modification de la longueur d'onde et de la direction de propagation du rayon X diffusé. Les électrons de l'atome peuvent absorber une partie de l'énergie du rayon X et entrer dans des états d'énergie plus élevée, ou éjecter des électrons de l'atome. La diffusion inélastique est utilisée pour étudier les propriétés physiques et électroniques des matériaux.

6.3. Diffusion des rayons X par la matière

La diffusion des rayons X par la matière est un phénomène important dans de nombreuses applications scientifiques et industrielles.

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de haute énergie qui sont capables de traverser la matière. Lorsque les rayons X frappent un matériau, ils peuvent être diffusés de deux manières différentes : la diffusion élastique et la diffusion inélastique.

Diffusion élastique se produit lorsque les rayons X sont déviés par les atomes du matériau, mais sans perdre d'énergie. Cela signifie que la longueur d'onde des rayons X diffusés est identique à celle des rayons X incident. La diffusion élastique est utilisée dans de nombreuses techniques d'analyse, telles que la diffraction des rayons X, la réflectométrie des rayons X et la spectroscopie de diffusion des rayons X.

Diffusion inélastique se produit lorsque les rayons X perdent de l'énergie lors de leur interaction avec les atomes du matériau. Cela signifie que la longueur d'onde des rayons X diffusés est différente de celle des rayons X incident. La diffusion inélastique peut être utilisée pour étudier la structure et la dynamique des atomes et des molécules dans un matériau.

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

Exercices résolus

Exercice 01 :

Pour le béryllium (Be) : $\rho=2,16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\mu_{\rho}=1,5\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K α 1.

Calculer le coefficient de transmission des fenêtres Be de 300 μm d'épaisseur d'un tube à anticathode de cuivre pour la radiation K α 1.

Solution :

Pour le béryllium (Be) : $\rho=2,16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\mu_{\rho}= 1,5\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K α 1.

$$\mu = \mu_{\rho}\cdot\rho = 1,5\times 2,16 = 3,24\text{ cm}^{-1}$$

$$T = I/I_0 = \exp(-\mu x) = \exp(-0,0972) = 0,907 \rightarrow T \approx 91\%$$

Exercice 02 :

On considère une lame cristalline de BaSO $_4$ *. Elle est placée perpendiculairement à un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ . On donne :

	Ba	S	O
μ_{ρ} (cm 2 .g $^{-1}$) pour λ	330	89,1	11,5
masses d'une mole d'atomes (g)	137,33	32,064	16

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

- 1- Calculer le coefficient d'absorption massique μ_p de la lame pour cette longueur d'onde.
- 2- Sachant que la masse volumique de BaSO₄ est $\rho=4,5 \text{ g.cm}^{-3}$, en déduire le coefficient d'absorption linéaire μ de BaSO₄, la distance moyenne de pénétration $\langle x \rangle$ des rayons X dans la lame, le coefficient d'atténuation α de l'intensité du faisceau de rayons X pour une lame d'épaisseur **50 μm** .

Solution :

- 1- Calcul du coefficient d'absorption massique μ_p de la lame :

$$M = 233,4\text{g} \rightarrow \mu_p = (1/233,4) (330 \times 137,33 + 89,1 \times 32,064 + 11,5 \times 64)$$

$$= 209,6 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$$

- 2- $\rho=4,5 \text{ g.cm}^{-3} \rightarrow \mu = \mu_p.\rho = 943 \text{ cm}^{-1}$

- 3-

$$\langle x \rangle = 1/\mu = 10,6 \mu\text{m}$$

α pour une lame d'épaisseur $50\mu\text{m}$:

$$\alpha = \exp(-\mu x) = \exp(-4,715) = 9.10^{-3} \rightarrow \alpha \approx 0,9\%$$

Exercice 03 :

Pour caractérisée des matériaux par diffraction des RX, on a le choix entre les raies $K\alpha_1$ de 4 anticathodes : Cr, Co, Cu et Mo.

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

En utilisant la relation $\lambda (\text{Å}) \approx 12400/E (\text{eV})$:

- 1- pour l'étude d'un matériau contenant du fer, quelle(s) anticathode(s) peut-on utiliser si on veut éviter d'exciter la fluorescence du fer. Sachant que $W_K(\text{Fe})=7,11\text{keV}$?
- 2- même question pour l'étude d'un matériau contenant du manganèse, si on veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse. Sachant que $W_K(\text{Mn})=6,54 \text{ keV}$?

Solution :

- 1- On veut éviter d'exciter la fluorescence du fer :

$$W_K(\text{Fe})=7,11\text{keV} \rightarrow \lambda_{K(\text{Fe})} \approx 12400/E (\text{eV})=1,744\text{Å}.$$

Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha 1) > \lambda_{K(\text{Fe})}$.

On peut utiliser les anticathodes de chrome ($\lambda(K\alpha 1)=2,29\text{Å}$) ou de cobalt ($\lambda(K\alpha 1)=1,79\text{Å}$).

- 2- On veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse :

$$W_K(\text{Mn})=6,54 \text{ keV} \rightarrow \lambda_{K(\text{Mn})} \approx 12400/E (\text{eV})=1,896\text{Å}.$$

Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha 1) > \lambda_{K(\text{Mn})}$.

Il n'y a que l'anticathode de chrome d'utilisable ($\lambda(K\alpha 1)=2,29\text{Å}$).

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

Exercice 04 :

1. Quelle est la valeur du coefficient d'atténuation massique μ_m de l'aluminium sachant que le coefficient d'atténuation linéaire μ est égal à $8,1 \text{ cm}^{-1}$ pour des photons d'énergie donnée $E = 20 \text{ keV}$. On donne la densité de l'aluminium $d = 2,7$.

Un écran de ce même métal de dimension $5 \times 10 \text{ cm}^2$ pèse $13,5 \text{ g}$ un détecteur, dont la fenêtre est précédée de cet écran, mesure un flux de $2200 \text{ photons/seconde/cm}^2$, photons d'énergie 20 keV .

2. Quel est le flux incident de photons venant frapper l'écran.

On donne $\text{Ln}(2,2) = 0,8$; $\text{Ln}(5) = 1,61$

Solution :

- 1.

La valeur du coefficient d'atténuation massique μ_m est :

$$\mu_m = \mu / \rho$$

Avec : $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$

$$\rho = 2,7 \times 1 \text{ g/cm}^3$$

$$= 2,7 \text{ g/cm}^3$$

Donc : $\mu_m = \mu / \rho = 8,1 / 2,7$

$$\mu_m = 3 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

- 2.

$$\text{surface} = 5 \times 10 \text{ cm}^2 = 50 \text{ cm}^2$$

$$\text{masse} = 13,5 \text{ g}$$

donc la masse par unité de surface du matériau considéré est :

PARTIE II : INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE

$$m = 13.5 / 50 = 0.27 \text{ g/cm}^2$$

le flux de photon incident N_0 venant frapper l'écran on :

$$N = N_0 e^{-\mu_m \times m}$$

$$N = 2200 e^{-3 \times 0.27}, \text{ ou } N = 2200 \text{ photons/seconde/cm}^2$$

$$N = 4945.40 \text{ photons/seconde/cm}^2$$

7. Diffraction par un cristal

Les rayons X correspondent à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ comprise entre 0.1 et 100 Å. L'énergie E des photons associés à ce rayonnement, donnée par l'expression suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Cette énergie comprise entre 0.1 et 100 keV.}$$

Avec :

E : est l'énergie du photon (en joules).

h : est la constante de Planck dont une valeur approchée est : $h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J/s}^{-1}$.

c : est la célérité de la lumière dans le vide.

λ : est la de longueur d'onde.

Le rayonnement X est particulièrement adapté à l'étude de la matière condensée (phases liquides et solides), d'une part parce que la longueur d'onde du rayonnement correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques, et d'autre part car l'énergie des photons correspond à l'énergie de liaison des électrons de coeur au sein des atomes.

Ainsi, l'interaction des rayons X avec la matière se décline dans une grande variété de processus permettant de déterminer la composition chimique, les états électroniques et la structure atomique de l'échantillon.

Les photons peuvent être absorbés par les atomes (effet photoélectrique). Cet effet donne lieu à la fluorescence et à l'effet Auger (Figure 7.1 et 7.2), dont l'analyse en énergie permet d'identifier les éléments chimiques constituant le matériau.

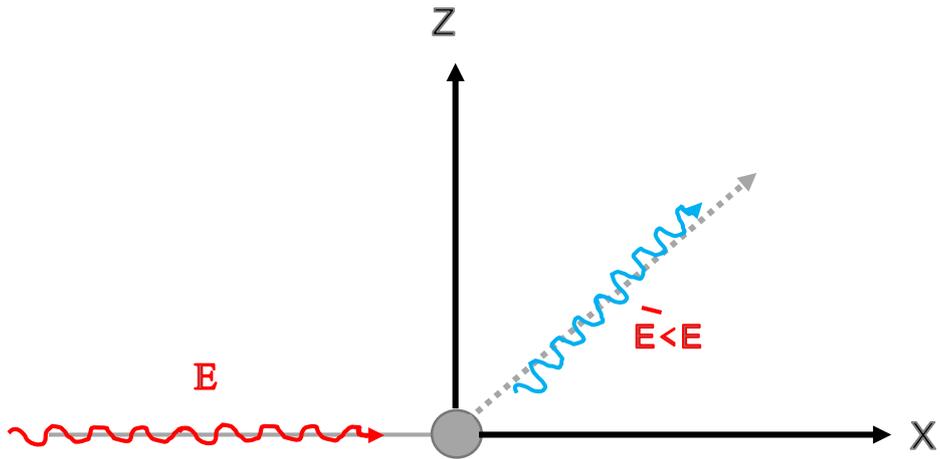


Figure 7.1 : Représentation du phénomène d'absorption des rayons X par effet photoélectrique.

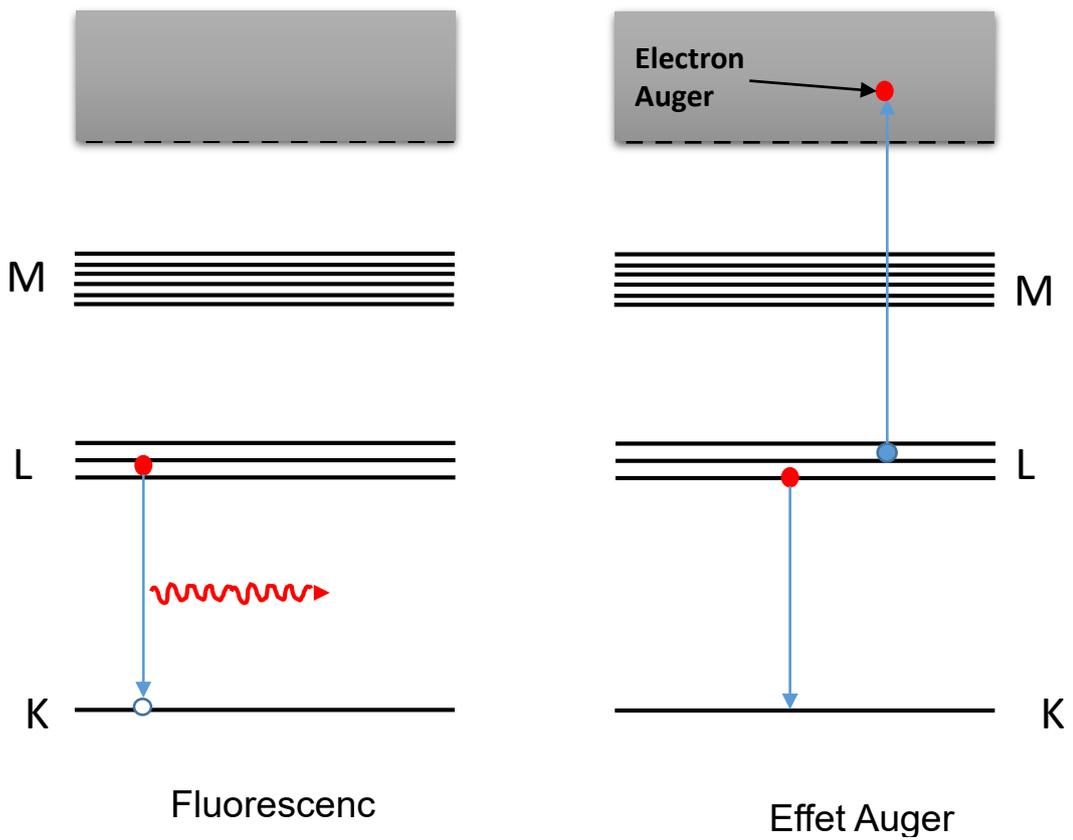


Figure 7.2 : Processus de fluorescence et d'effet Auger.

Les photons peuvent subir une diffusion inélastique. Il existe deux types de diffusion inélastique :

- Diffusion inélastique avec création/annihilation de phonons : dans ce cas, le transfert d'énergie ΔE permet de modifier l'état vibratoire de la matière. L'énergie des modes propres de vibration étant de quelques meV, celle des photons X étant de quelques keV, on constate que le changement relatif en énergie $\Delta E/E$ est très petit, de l'ordre de 10^{-6} .
- Diffusion Compton : dans ce cas, il y a un transfert d'énergie depuis le photon X vers un électron libre ou faiblement lié (Figure 3). L'étude de la diffusion Compton permet de caractériser les fonctions d'ondes électroniques.

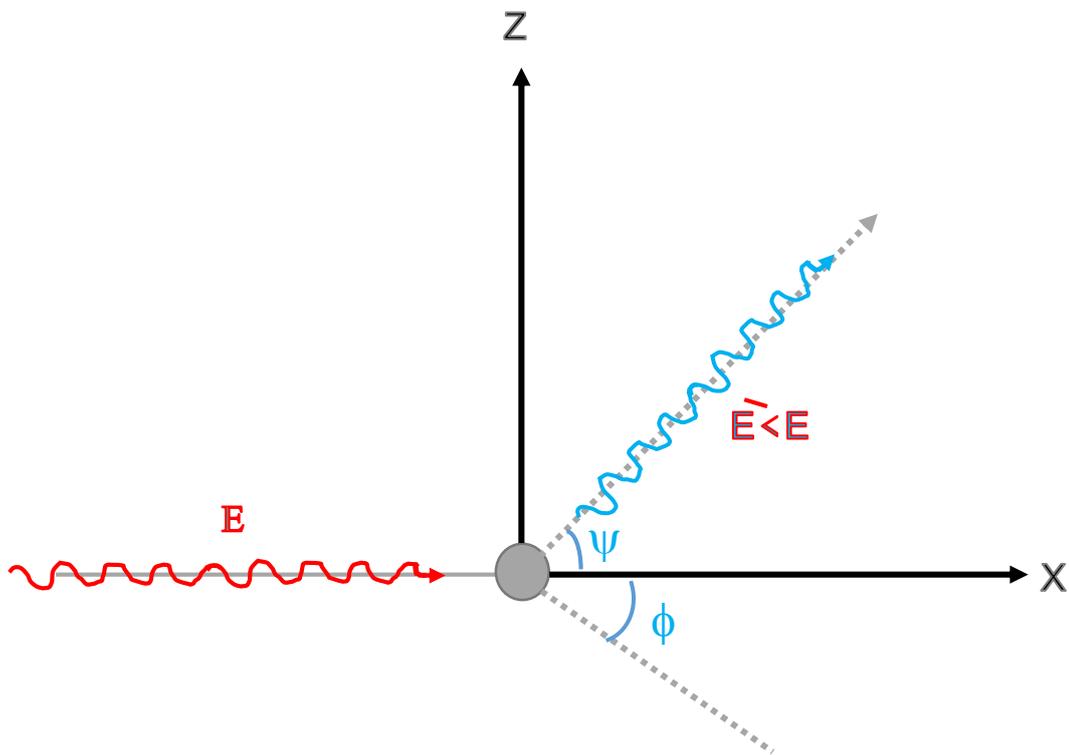


Figure 7.3 : Représentation du processus de diffusion Compton.

Enfin, les photons peuvent être diffusés élastiquement, c'est-à-dire déviés de leur trajectoire initiale sans perte d'énergie (Figure 4).

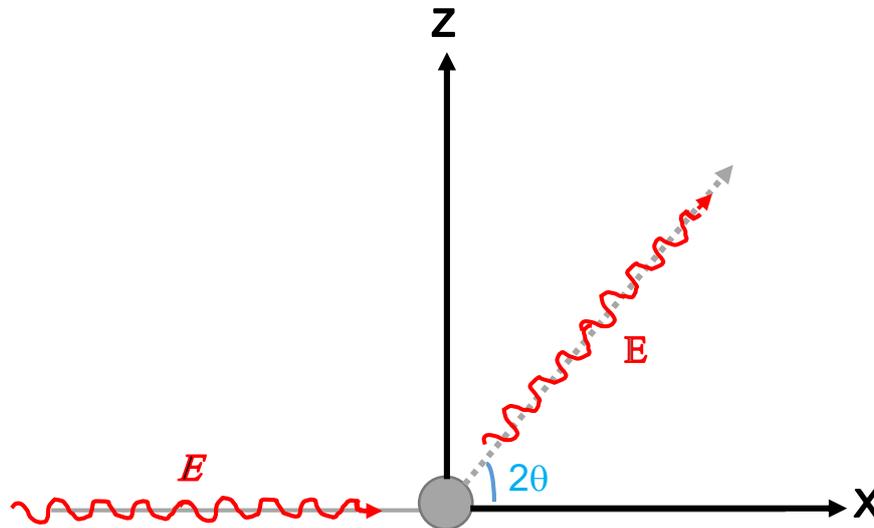


Figure 7.4 : Représentation d'un processus de diffusion élastique (appelée diffusion Thomson).

Les ondes diffusées élastiquement ont toutes la même longueur d'onde, et peuvent donc interférer entre elles. La figure d'interférences dépend directement de la distribution des électrons dans l'échantillon, et donc de la structure atomique.

7.1. Les conditions de Laue et la relation de Bragg

Les conditions géométriques de diffraction des RX par un cristal peuvent s'exprimer par les conditions de Laue et Conditions de Bragg :

7.1.1. Conditions de Laue

On appelle condition de Laue une condition indispensable et suffisante pour l'observation d'un faisceau diffracté dans une configuration donnée.

On considère des nœuds du réseau alignés suivant une direction [100] : il y a diffraction si la différence de marche est multiple de la longueur d'onde :

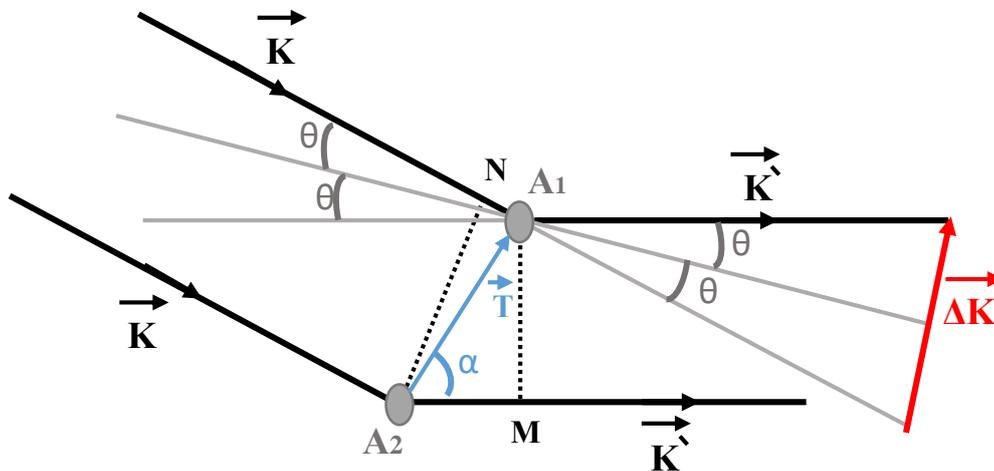


Figure 7.5 : Diagramme de diffraction de Laue.

Calcul de la différence de marche δ :

On pose :

$$\vec{n}_0 = \frac{\vec{K}_0}{K_0} \text{ et } \vec{n} = \frac{\vec{K}}{K}$$

$$K = K_0 = \frac{1}{\lambda}$$

La différence de marche δ , entre les rayons diffusés par deux nœuds successifs est :

$$\begin{aligned}\delta &= OH + OM \\ &= \vec{a} \cdot \vec{n} - \vec{a} \cdot \vec{n}_0 \\ &= \lambda \cdot \vec{a} (\vec{K} - \vec{K}_0) = \lambda \cdot \vec{a} \cdot \vec{R}\end{aligned}$$

Avec : $\Delta\vec{K} = \vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{R}$ (vecteur de diffraction)

pour la rangée [1 0 0] : $\delta = n\lambda = \lambda \cdot \vec{a} \cdot \vec{R} \Rightarrow \vec{a} \cdot \vec{R} = n$

pour la rangée [0 1 0] : $\vec{b} \cdot \vec{R} = p$ ou n, p et q sont des entiers.

pour la rangée [0 0 1] : $\vec{c} \cdot \vec{R} = q$

Les trois équations constituent alors les conditions de Laue.

Et plus généralement, le long d'une rangée [u v w]:

$$\begin{aligned}\vec{r}_n \cdot \vec{R} &= n \cdot \lambda \\ &= u \cdot \vec{a} \cdot \vec{R} + v \cdot \vec{b} \cdot \vec{R} + w \cdot \vec{c} \cdot \vec{R} \\ &= u \cdot n + v \cdot p + w \cdot q\end{aligned}$$

$$\vec{r}_n \cdot \vec{R} = m$$

7.1.2. Condition de Laue dans le réseau réciproque

Soit \vec{g}_{hkl} un vecteur du réseau réciproque définit par :

$$\vec{g}_{hkl} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$$

et \vec{r}_n un vecteur de l'espace direct définit par :

$$\vec{r}_n = u.\vec{a} + v.\vec{b} + w.\vec{c}$$

Le calcul du produit scalaire $\vec{g}_{hkl}.\vec{r}_n$ permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\vec{g}_{hkl}.\vec{r}_n = u.h + v.k + w.l$$

$$\vec{g}_{hkl}.\vec{r}_n = m'$$

Nous avons : $\vec{r}_n.\vec{R} = m$

Donc : $\vec{g}_{hkl} = \vec{R}$

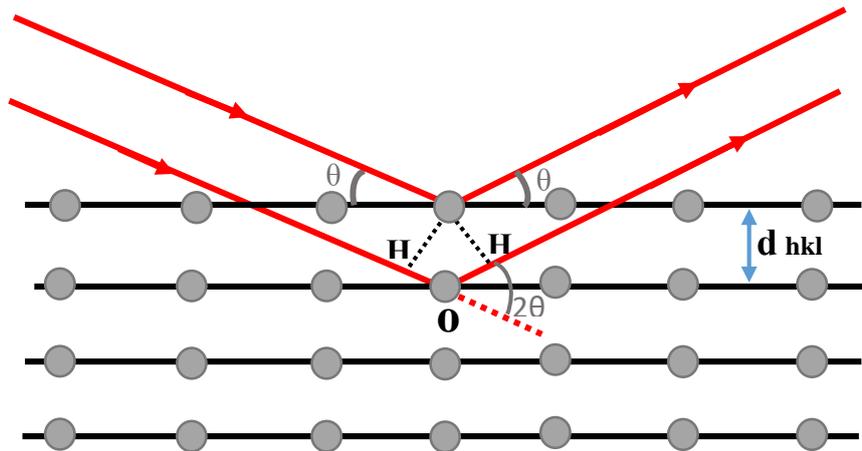
Finalement : $\vec{R} = \vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}_{hkl}$

La condition de Laue devient : il y a diffraction si le vecteur de diffraction Δk est un vecteur du réseau réciproque, et les extrémités des vecteurs d'onde incidente et diffracté sont des nœuds du réseau réciproque.

7.1.3. Condition de Bragg

La loi de Bragg relie la distance entre les plans réticulaires d'une même famille à la direction dans laquelle le faisceau diffracté est observé et sa longueur d'onde.

La figure suivante permet de retrouver la condition de diffraction de Bragg de la façon suivante :



**Figure 7.6 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires
et visualisation de la loi de Bragg.**

La différence de chemin optique entre les deux rayons frappant deux plans réticulaires consécutifs vaut :

$$\begin{aligned}\delta &= H'O + OH \\ &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\ &= 2d_{hkl} \sin \theta\end{aligned}$$

Pour que l'interférence soit constructive, il faudrait que : $\delta = n.\lambda$

$$n.\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

d_{hkl} est la distance entre deux plans consécutifs de la famille d'indices de Miller h, k et l.
n (entier) étant l'ordre de la diffraction.

7.2 Amplitude et intensité diffractées par un cristal

L'amplitude et l'intensité des ondes diffractées dépendent de la structure cristalline du matériau et de la longueur d'onde de l'onde incidente.

L'amplitude des ondes diffractées dépend de la géométrie de la diffraction et des propriétés du matériau. Plus précisément, l'amplitude est proportionnelle à l'amplitude de l'onde incidente et à la distribution des atomes dans le cristal.

L'intensité des ondes diffractées dépend également de la géométrie de la diffraction, mais aussi de l'amplitude des ondes diffractées et de la distance parcourue par les ondes diffractées. En général, l'intensité des ondes diffractées est maximale lorsque les ondes diffractées sont en phase.

7.3 Méthodes expérimentales de diffraction X

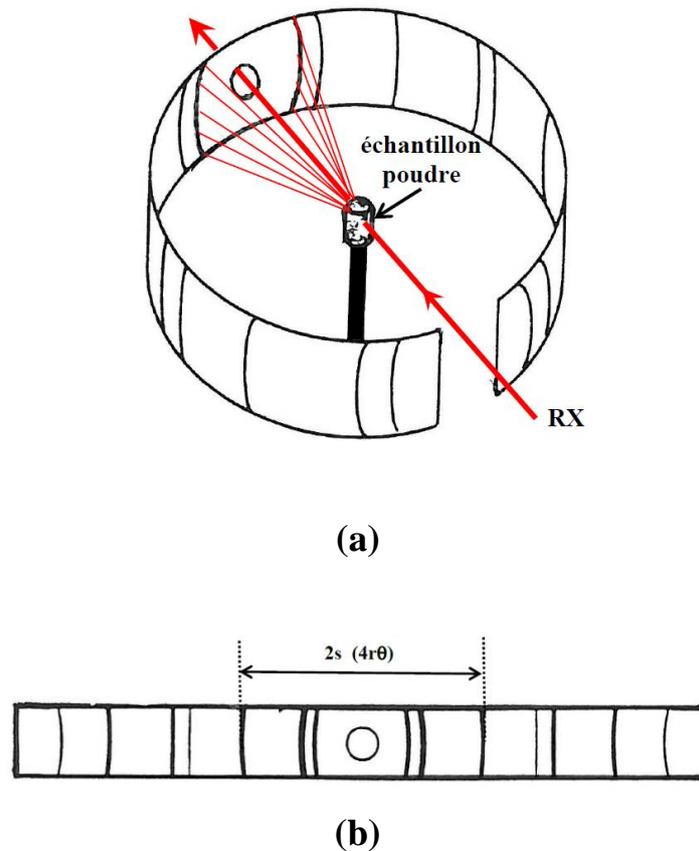
7.3.1 Méthode Debye-Scherrer

7.3.1.1 Description de la méthode

La technique de Debye-Scherrer est une méthode de diffraction des rayons X qui permet d'analyser la structure cristalline des matériaux. Elle a été développée par Peter Debye et Paul Scherrer en 1915.

Cette technique utilisée pour déterminer la structure cristalline de poudres. Les échantillons sont généralement placés dans une petite capsule en verre ou en métal (chambre Debye-Scherrer) et exposés aux rayons X. Les rayons X sont générés par un tube à rayons X et dirigés sur l'échantillon. L'échantillon doit être précisément sur l'axe du cylindre et doit être tourné à l'aide d'un moteur autour de son axe afin que le caractère aléatoire des orientations des cristallites de poudre soit aussi grand que possible.

La figure ci-dessous montre une coupe suivant l'axe qui met en évidence les différents éléments constitutifs :



**Figure 7.7 : a-Chambre de Debye-Scherrer.
b-Cliché de Debye-Scherrer.**

Étant donné le très grand nombre de cristallites contenus dans l'échantillon polycristallin, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle défini par la relation de Bragg : $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$. Chaque cristallite orientée convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau incident.

L'ensemble des faisceaux diffractés forme un cône d'ouverture 4θ et dont l'axe est le faisceau incident. Lorsque la loi de Bragg est vérifiée pour d'autres valeurs d'angle θ il s'en suit la formation d'autres cônes de diffraction tous concentriques. Les cônes de diffraction coupent le film et laisse leurs traces comme des anneaux (ou arcs) symétriques concentriques dont chacun représente une distance réticulaire d_{hkl} .

7.3.1.2 Exploitation des films Debye-Scherrer

L'exploitation consiste à mesurer la distance L (en mm) entre deux raies (ou arcs) symétriques mesurée dans le plan équatorial du film, provenant du même cône de diffraction. Connaissant le périmètre (circonférence) de la chambre, on peut remonter à l'angle de diffraction de Bragg θ (en $^\circ$). On peut alors déterminer les distances réticulaires d_{hkl} correspondantes. La figure 7 résume les données exploitées du film.

Afin d'obtenir des informations utiles, il est nécessaire d'indexer les raies de diffraction, c'est-à-dire d'attribuer pour chaque cône de diffraction la famille de plans (hkl) provoquant la diffraction. Puis on peut déterminer le mode de réseau de Bravais et enfin le paramètre de la maille.

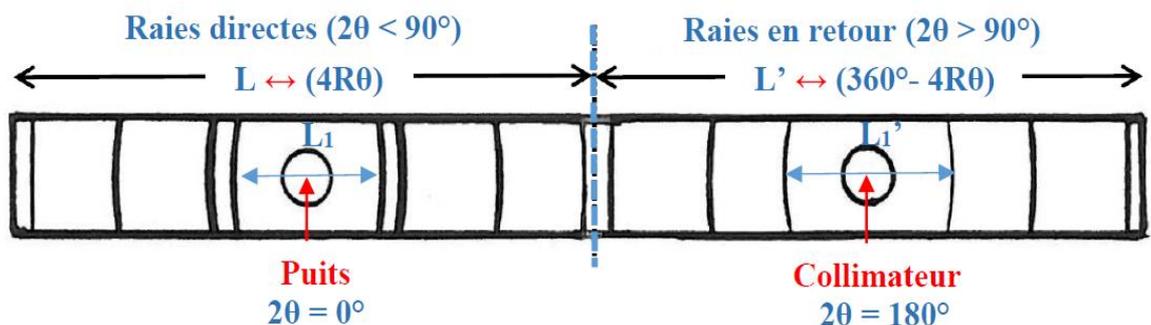


Figure 7.8 : Exploitation du film Debye Scherrer.

$$\frac{L}{2\pi R} = \frac{2\theta}{360^\circ}$$

Où

L : est la distance qui sépare deux arcs symétriques sur le film.

R : est le rayon de la chambre.

$2\pi R$: est la circonférence de la chambre.

4θ : est l'ouverture du cône de diffraction pour une famille de plans (hkl) .

7.3.2 La Méthode de Laue

C'est la première technique expérimentale qui a été utilisée par le physicien allemand Von Laue et ses collaborateurs sur un monocristal de sulfure de cuivre puis sur la blende en 1912.

Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X polychromatique sur un monocristal fixe préalablement orienté. Tout se passe comme si, chaque famille de plan va "choisir" la longueur d'onde λ qui vérifie la relation de Bragg $2d \cdot \sin\theta = \lambda$.

A chaque direction de diffraction correspond une tache sur le film disposé perpendiculairement au faisceau (voir la figure ci-dessous). La technique de Laue est utilisée pour identifier la symétrie des cristaux et pour faire un calcul approximatif des paramètres.

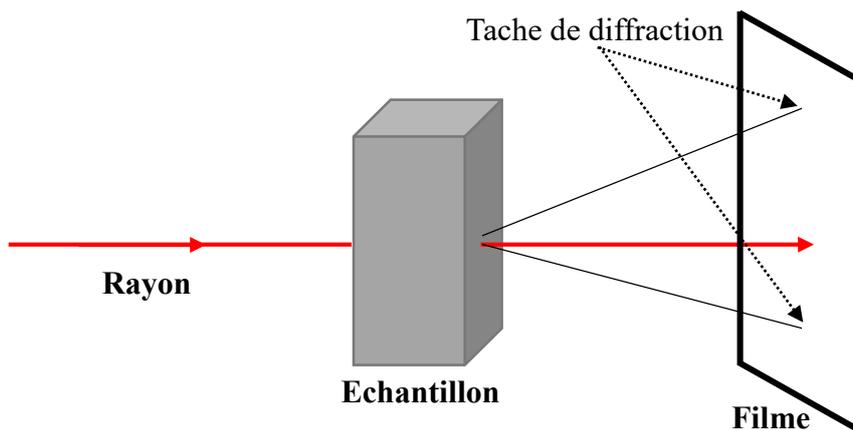


Figure 7.8 : Principe général de la diffraction de Laue.

En présence d'un monocristal épais ou opaque aux rayons X, le film est interposé entre la source et le monocristal. On récolte, dans ces conditions, les tâches des faisceaux réfléchis : c'est la méthode dite en retour.

7.3.3 Diffraction sur poudre

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre. On observe des cercles concentriques au lieu des taches de diffractions.

Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

7.3.4 Poudres cristallines

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase.

Dans ce cas, l'échantillon reste fixe et le balayage en angle θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon.

7.3.5 Diffractogrammes, identification de phases et autres applications

7.3.5.1 Identification de phases

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

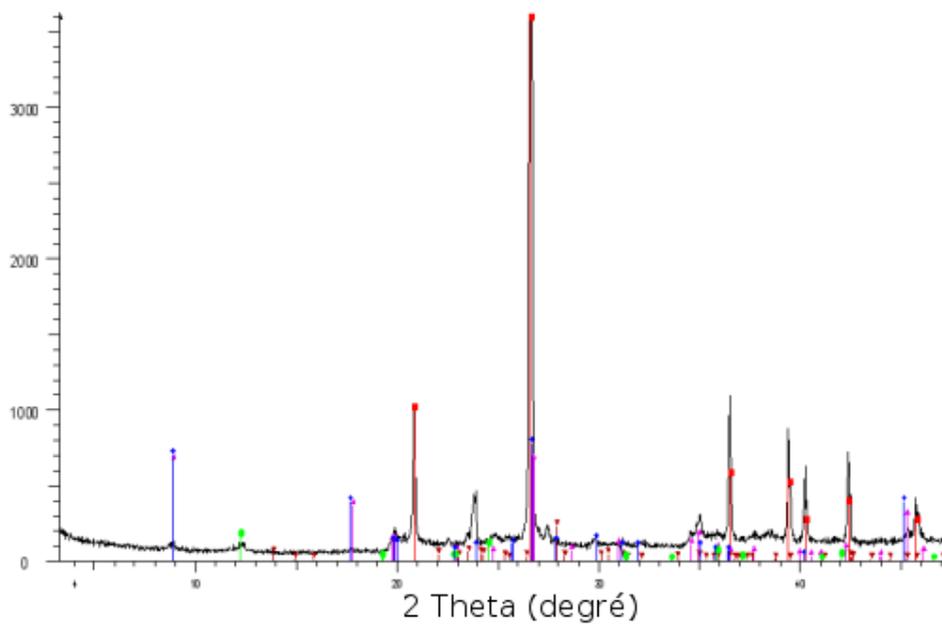
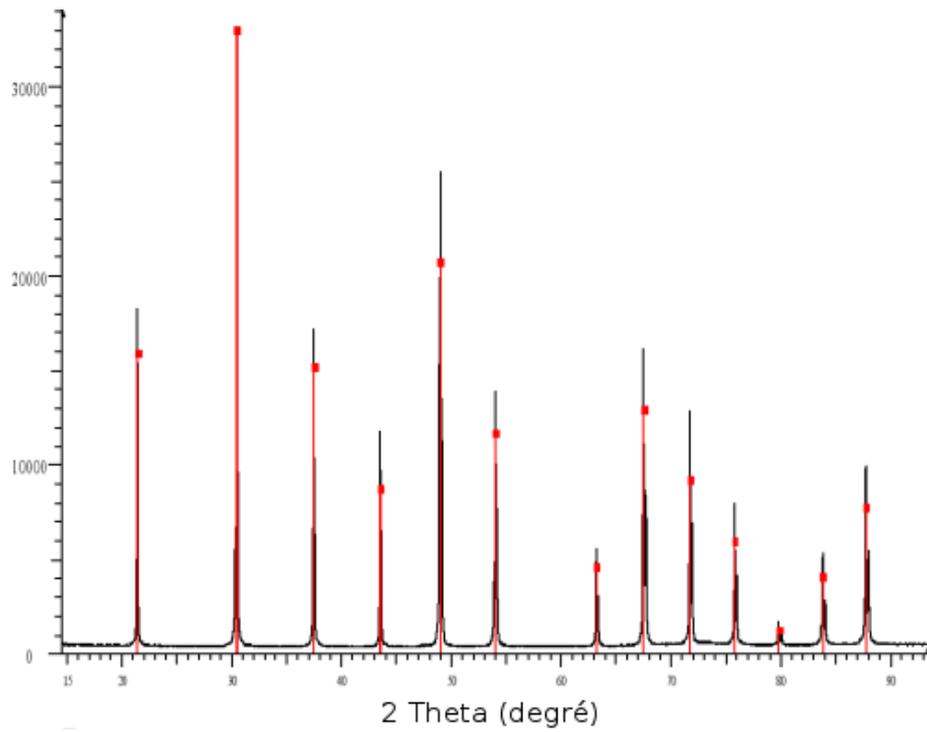


Figure 7.9 : Tracer les spectres de diffraction des rayons X (DRX).

En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics

7.3.5.2 Paramètres de maille

La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température ou encore de caractériser une transition de phase.

7.3.5.3 Taille des cristallites

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physiques de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites et à leurs micro-contraintes.

Exercices résolus

Exercice 01 :

Dans une expérience de diffraction de rayons X, à quels angles θ observera-t-on les diffractions du premier et du second ordre pour les plans séparés de 0,315 nm ?

La longueur d'onde des rayons X utilisés est de 0,1537 nm.

Solution :

La loi de Bragg s'applique :

$$n.\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

ou encore

$$\sin \theta = \frac{n.\lambda}{2d_{hkl}}$$

La réfraction de 1^{er} ordre correspond à la valeur $n = 1$ et la réfraction d'ordre 2 à la valeur de n égale à 2.

On a donc dans le cas où $n = 1$,

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{n.\lambda}{2d_{hkl}} \\ &= \frac{0.1537}{2 \times 0.315} = 0.244 \end{aligned}$$

Une table trigonométrique confirmera que $\theta = 14^\circ, 9$.

Dans le cas où $n = 2$,

$$\begin{aligned}\sin \theta &= \frac{2 \cdot \lambda}{2d_{hkl}} \\ &= 0.488\end{aligned}$$

Ce sinus correspond à un angle de $29^\circ, 14$.

Exercice 02 :

Calculer la longueur d'onde des électrons qui ont été accélérés partant du repos par une différence de potentiel de 4.0kV.

Solution :

En égalant les expressions $\frac{P^2}{2m_e}$ et eV

$$\frac{P^2}{2m_e} = eV$$

On peut obtenir une expression de la quantité de mouvement :

$$P = \sqrt{2m_e eV}$$

D'où, à partir de la relation de Broglie, on trouve une expression de la longueur d'onde de l'électron :

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

AN : $\lambda = 1.9 \times 10^{-11} m = 19 pm$

Exercice 03 :

Un cristal métallique est étudié à l'aide des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1.45 \text{ \AA}$.

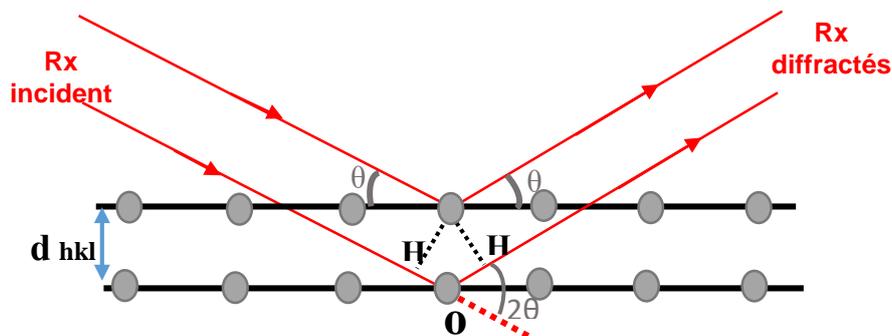
On trouve une réflexion de premier ordre sur le plan (200) pour un angle d'incidence $\theta = 22.2$ degrés.

- 1- Quelle est la valeur de paramètre a sachant que cet élément cristallise dans le système cubique.
- 2- Combien d'atome y'a-t-il dans la maille, sachant que la masse molaire de cet élément $M = 197$ et sa masse volumique est $\rho = 19.32 \text{ g/cm}^3$.
- 3- Calculer la valeur du rayon métallique R .

On donne $N_A = 6.02 \times 10^{23}$

Solution :

- 1- La valeur de paramètre a :



La différence de marche :

$$\begin{aligned}\delta &= H'O + OH \\ &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\ &= 2d_{hkl} \sin \theta\end{aligned}$$

Pour que l'interférence soit constructive, il faudrait que :

$$\delta = n.\lambda$$

Donc :

$$n.\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Nous avons :

$$(200), n=1, \lambda=1.45 \text{ \AA} \text{ et } \theta = 22.2 \text{ degrés.}$$

Pour le système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{4}} = \frac{a}{2}$$

Donc :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \Rightarrow 2 \frac{a}{2} \sin \theta = \lambda$$

$$a = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

$$AN : a = \frac{1.54}{\sin 22.2}$$

$$a = 4.075 \text{ \AA}$$

2- Nombres d'atome dans la maille :

$$\rho = \frac{n.M}{N_A.V}$$

$$\Rightarrow n = \frac{\rho.N_A.V}{M}$$

AN :

$$n = \frac{19.32 \times 6.02 \times 10^{23} (4.057 \times 10^{-8})^3}{197}$$

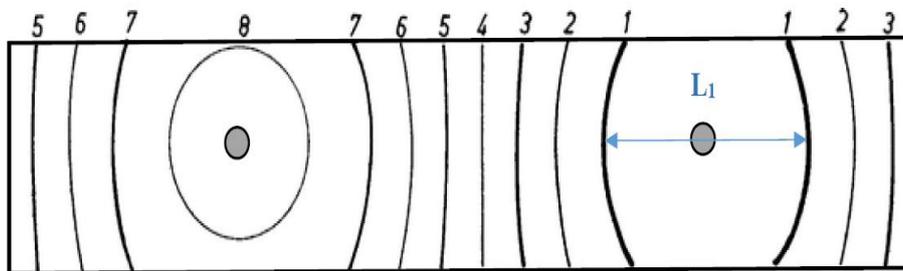
$$n = 4$$

3- Calcule de la valeur du rayon métallique R :

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1.44A^0$$

Exercice 04 :

Le Tungstène (W) cristallise dans le système cubique. Son diagramme (cliché) de Debye-Scherrer est réalisé dans une chambre de circonférence 180 mm en utilisant un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.



1- Indexer ce diagramme puis déduire le mode de réseau de Bravais.

- 2- Calculer le paramètre de maille et son rayon atomique.
- 3- Calculer la masse volumique du Tungstène sachant que $MW = 183,84 \text{ g.mol}^{-1}$.

Raie	1	2	3	4	5	6	7	8
L(mm)	40.3	58.3	73.2	87.1	100.8	115.0	131.2	154.2

Solution :

- 1- Suivez les étapes suivantes :
- Commencez avec des valeurs (**2 θ** ou **θ**) et générez une série de valeurs **sin2 θ** .
 - Normaliser les valeurs **sin² θ** en calculant.

$$\frac{\sin^2 \theta_{h_1k_1l_1}}{\sin^2 \theta_{h_2k_2l_2}}$$

- Se débarrasser des fractions de la colonne «normalisée» pour les rendre entiers.
- Considérer les valeurs hkl qui sembleraient $h^2+k^2+l^2$ pour générer la séquence de la colonne «N_{hkl}».
- Calculer pour chaque θ la valeur de $\lambda \times \frac{\sqrt{N_{hkl}}}{2 \sin \theta_{hkl}}$ sur la base des valeurs hkl supposées.
Si chaque entrée de la dernière colonne est identique, l'ensemble du processus est validé.

La chambre utilisée est de circonférence 180 mm $\rightarrow \theta (^\circ) = \mathbf{L2}$ (mm).

On remplit ce tableau comme suit :

Raie	L (mm)	θ (°)	$\sin^2\theta$	$\frac{\sin^2 \theta_{hikili}}{\sin^2 \theta_{h1k1l1}}$	$\frac{\sin^2 \theta_{hikili}}{\sin^2 \theta_{h1k1l1}} \times 2$ $= N_{hkl}$	hkl	$a = \lambda \frac{\sqrt{N_{hkl}}}{2 \sin \theta_{hkl}}$ (A°)
1	40.3	20.15	0.1187	0.9997	1.9994=2	110	3.1648
2	58.3	29.15	0.2373	1.9989	3.9977=4	200	3.1653
3	73.2	36.60	0.3555	2.9948	5.9896=6	211	3.1671
4	87.1	43.55	0.4744	3.9992	7.9984=8	220	3.1647
5	100.8	50.40	0.5937	5.0016	10.0032=10	310	3.1639
6	115.0	57.50	0.7113	5.9925	11.9850=12	222	3.1664
7	131.2	65.60	0.8294	6.9869	13.9738=14	321	3.1673
8	154.2	77.10	0.9502	8.0047	16.0094=16	400	3.1634

D'après ces résultats, les indices h, k et l obtenus sont tels que la somme h+k+l est paire.
On peut déduire que le mode de réseau de Bravais est centré I.

2- Calcul du paramètre de la maille cubique :

On calcul la moyenne des huit valeurs.

$$a_{moyen} = \frac{\sum_{i=1}^8 a_i}{8} = \frac{3.1648 + 3.1653 + \dots + 3.1634}{8}$$

$$a_{moyen} = 3.1654A^\circ$$

- Calcul du rayon atomique du Tungstène R_W :

La maille est cubique centrée (CC)

$$4R_W = a\sqrt{3} \Rightarrow R_W = \frac{a\sqrt{3}}{4} =$$

$$R_W = \frac{3.1654\sqrt{3}}{4}$$

$$R_W = 1.371 \text{ \AA}$$

3- Calcul de la masse volumique ρ du Tungstène :

$$V_{\text{maille}} = a^3 = (3.1654)^3$$

$$V_{\text{maille}} = a^3 = 31.7165 \text{ \AA}^3 = 31.7165 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Nombre d'avogadro $N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\rho = \frac{Z \times M_W}{N \times V_{\text{maille}}}$$

$$\rho = \frac{2 \times 183.84}{6.023 \times 10^{23} \times 31.7165 \times 10^{-24}}$$

$$\rho = 19.247 \text{ g / cm}^3$$

Références bibliographiques

1. ROUSSEAU J.-J.,
Cristallographie géométrique et Radiocristallographie,
Dunod, Paris, 2000.

2. MEYER C.,
Structure et liaisons chimiques,
Ellipses, Paris, 1986.

3. ABBAS BELFAR,
Polycopie Cours et Exercices de cristallographie,
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2014-2015.

4. Michel GUYMONT.,
Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie,
Éditions Belin, 2003 ISSN 1158-3762 ISBN 978-2-7011-3631-8

5. SCHWARZENBACH D,
Cristallographie,
Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996.

6. MAHBOUB MOHAMMED SADOK,
Polycopie Cours de cristallographie,
Université d'El- Oued, 2013-2014.

7. PETER WILLIAM ATKINS,
Eléments de chimie physiques,
De Boeck Université, Oxford Juin 1996.

8. CHRISTINE JIMONET & HENRI METIVIER,
Principes de radioprotection
EDP Sciences 2007, ISBN : 978-2-86883-948-0