

III/ Interactions des rayons X avec la matière

Comment peut-on savoir en regardant un morceau de fer ou de diamant si se sont des cristaux de type cubique P, I ou F ? C'est grâce à la diffraction aux rayons X.

1/ Les rayons X et diffraction

C'est un rayonnement **électromagnétique** (un transfert d'énergie sous forme corpusculaire ou ondulatoire causé par la perturbation des champs électrique et magnétique) dont la longueur d'onde est voisine de $1\text{\AA}$ (10^{-10} m), donc comparable à la distance **interatomique**.

Bragg (1912) a remarqué que, sous certaines conditions, les RX qui arrivent sur un matériau cristallisé sont **diffractés**:

La différence de marche $\Delta = \text{HO} + \text{KO}$ or

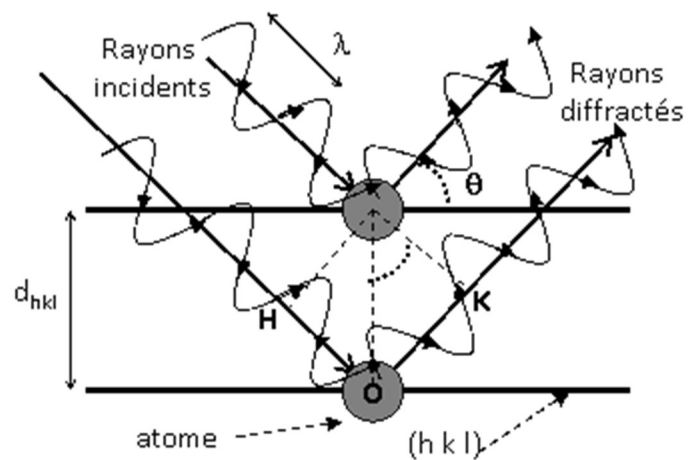
$$\text{HO} = \text{KO} = d_{hkl} \sin \theta$$

Donc, pour qu'il y ait diffraction, il faut que

$\Delta = n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$, appelée relation de Bragg avec n , un nombre entier que l'on prend généralement égal à 1. D'où :

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

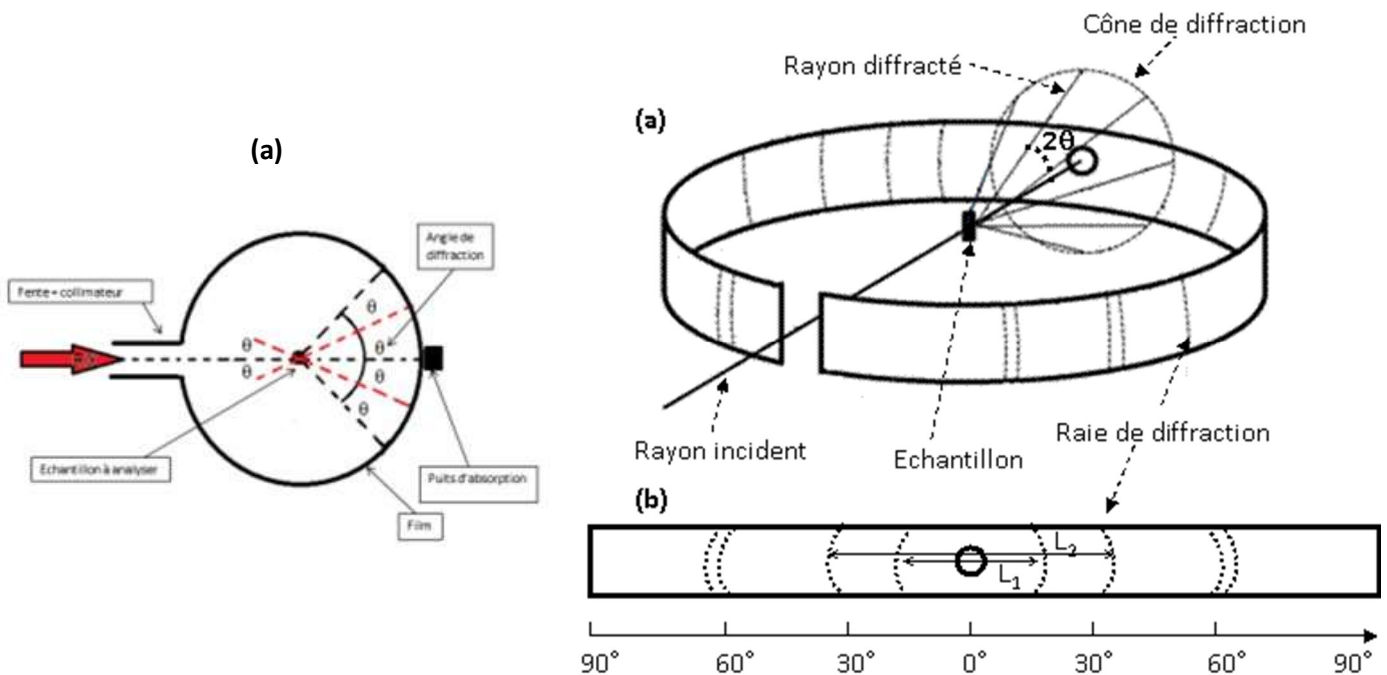
Cette relation montre que, connaissant l'angle de diffraction θ , on peut déduire **la distance inter-réculaire** donc les paramètres de maille



2/ Mise en œuvre expérimentale : méthode de Debye-Scherrer

L'échantillon est réduit en poudre fine contenant un très grand nombre de cristallites orientés aléatoirement. L'échantillon est ensuite placé dans une **chambre de diffraction** et mis en rotation afin d'augmenter le nombre d'orientations offertes aux rayons X.

Les rayons diffractés, représentant chacun une **famille de plans**, génèrent des cônes de diffraction de demi angle 2θ . Le faisceau diffracté va imprimer **un film photographique** placé sur la paroi de la chambre.



(a) Chambre de Debye-Scherrer

(b) Diagramme de diffraction

On obtient ainsi sur le film, de part et d'autre de la trace du faisceau incident., des raies de diffraction symétriques deux à deux. Si R est le rayon de la chambre et L_i la distance entre deux raies symétriques alors $L_i = f(\theta)$ selon :

$$L_i = 4 \theta_i R \text{ et donc } d_{(hkl)_i} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{L_i}{4R}\right)}.$$

3/ Indexation des raies d'un diffractomètre : réseaux cubiques

Dans le cas d'un système cubique, on montre que $d_i = \frac{a}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}$

Les modes possibles pour ce système étant P (primitif), I (centré) et F (faces centrées), il est démontré que pour qu'une famille de plans réticulaires (h k l) diffracte les RX, il faut que h, k et l répondent aux conditions suivantes :

- Pour un réseau (P) : pas de conditions sur h, k et l
- Pour un réseau (I) : h + k + l paire (=2n)
- Pour un réseau (F) : h,k,l de même parité

En écrivant $h_i k_i l_i$ par ordre tel que la somme ($h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$) est croissante et que $h_i \geq k_i \geq l_i$, on obtient:

$h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$	Mode (P)	Mode (I)	Mode (F)
1	(1 0 0)	—	—
2	(1 1 0)	(1 1 0)	—
3	(1 1 1)	—	(1 1 1)
4	(2 0 0)	(2 0 0)	(2 0 0)
5	(2 1 0)	—	—
6	(2 1 1)	(2 1 1)	—
7	—	—	—
8	(2 2 0)	(2 2 0)	(2 2 0)
9	(2 2 1) ou (3 0 0)	—	—
10	(3 1 0)	(3 1 0)	—
11	(3 1 1)	—	(3 1 1)
12	(2 2 2)	(2 2 2)	(2 2 2)
13	(3 2 0)	—	—
14	(3 2 1)	(3 2 1)	—
15	—	—	—
16	(4 0 0)	(4 0 0)	(4 0 0)
17	(3 2 2) ou (4 1 0)	—	—
18	(3 3 0) ou (4 1 1)	(3 3 0) ou (4 1 1)	—
19	(3 3 1)	—	(3 3 1)
20	(4 2 0)	(4 2 0)	(4 2 0)

En faisant le rapport $\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2 = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$, on montre que dans:

- le cas du mode (P), c'est-à-dire pour $(h_1 k_1 l_1) = (1 0 0)$, on a $\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2 = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$
- le cas du mode (I), c'est-à-dire pour $(h_1 k_1 l_1) = (1 1 0)$, on a $2\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2 = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$
- le cas du mode (F), c'est-à-dire pour $(h_1 k_1 l_1) = (1 1 1)$, on a $3\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2 = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$

Application 3.1

On étudie le molybdène par la méthode des poudres de Debye-Scherrer.

La longueur d'onde du rayonnement utilisé est $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

La chambre de diffraction a une circonférence de 360 mm.

Les valeurs des distances L (mm) séparant, sur le film de diffraction, chaque raie de sa symétrique sont données dans le tableau ci-dessous.

- Exprimer l'angle de diffraction θ_i (en radian) des plans d'indice ($h_i k_i l_i$) en fonction de la longueur L_i (mm) entre deux raies symétriques: $\theta_i = \frac{L_i}{4R}$ or $C = 2\pi R \Rightarrow \theta_i = \frac{\pi L_i}{2C} \Rightarrow \theta_i = \frac{180 L_i}{2 \times 360} \Rightarrow \theta_i = \frac{L_i}{4}$

- Remplir la colonne 2 du tableau

- Exprimer la distance inter réticulaire d_i en fonction de θ_i : $d_i = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}$

- Remplir les colonnes de 3 à 6 du tableau.

- Estimer $h^2+k^2+l^2$ (remplir la colonne 7)

- En déduire le mode de réseau du molybdène : **cubique F**

- En déduire les indices de Miller des plans réticulaires ayant diffractés (remplir la colonne 8).

- Exprimer le paramètre de maille a en fonction de la distance inter réticulaire et des indices de Miller:

$$a = d_i \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}$$

- En déduire la longueur de l'arête de la maille de molybdène (Remplir la colonne 9): **$a = 3,439 \text{ \AA}$**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$L_i \text{ (mm)}$	θ_i°	$d_i(\text{\AA})$	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$2\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$3\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	$h^2+k^2+l^2$	$(h_i k_i l_i)$	$a_i(\text{\AA})$
1	91,36	22,84	1,985	1,000	2,000	3,000	3	(111)	3,439
2	107,68	26,92	1,700	1,363	2,726	4,089	4	(200)	3,439
3	157,87	39,47	1,211	2,687	5,374	8,061	8	(220)	3,439
4	190,45	47,61	1,042	3,628	7,255	10,883	11	(311)	3,439
5	202,62	50,66	0,997	3,969	7,938	11,907	12	(222)	3,439