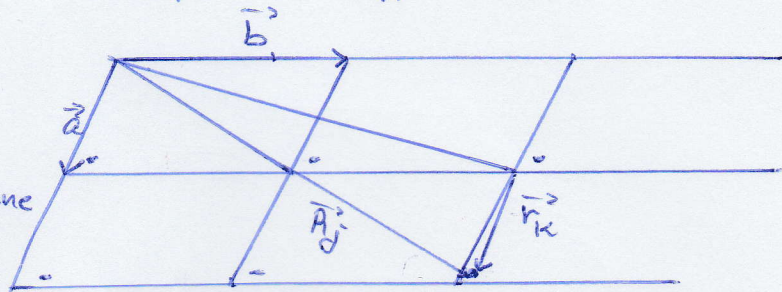


Pour un cristal (infini ou idéal):

On considère que la maille élémentaire contient K atomes. Chacun de ces atomes va former avec les autres atomes qui occupent des sites homologues que le sien, une famille, il y a donc K familles différentes.

$$\vec{R}_j = \vec{r}_k + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

\vec{r}_k est le vecteur de position de l'atome k par rapport à l'origine de la maille.



$$A = \sum_j a_j \exp i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_j = \sum_{k,m,n,p} a_k \exp i 2\pi \vec{H} \cdot (\vec{r}_k + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c})$$

$$= \sum_k a_k \exp i 2\pi (\vec{r}_k \cdot \vec{H}) \sum_m \exp i 2\pi m (\vec{a} \cdot \vec{H}) \sum_n \exp i 2\pi n (\vec{b} \cdot \vec{H}) \sum_p \exp i 2\pi p (\vec{c} \cdot \vec{H})$$

$A=0$ sauf si $\begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{H} = n' \\ \vec{b} \cdot \vec{H} = n'' \\ \vec{c} \cdot \vec{H} = n''' \end{cases}$ (n', n'', n''' des entiers).

Les directions de diffraction des R.X ne dépendent que du réseau $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ quelque soit le nombre et la disposition des atomes de la maille élémentaire.

Si les conditions de diffraction sont parfaitement satisfaites, le produit $\sum_m \exp i 2\pi m (\vec{a} \cdot \vec{H}) \sum_n \exp i 2\pi n (\vec{b} \cdot \vec{H}) \sum_p \exp i 2\pi p (\vec{c} \cdot \vec{H}) = mnp = N$ ($N =$ nbre total de maille du cristal).

$$\Rightarrow A = N \sum_k a_k \exp i 2\pi (\vec{r}_k \cdot \vec{H}) = N a_e \sum_k f_k \exp i 2\pi (\vec{r}_k \cdot \vec{H})$$

$a_e =$ amplitude diffusée par un (é).

$f_k =$ facteur de forme de l'atome de position k (facteur atomique).

$$\Rightarrow \frac{A}{N a_e} = \sum_k f_k \exp i 2\pi (\vec{r}_k \cdot \vec{H}) = F(\vec{H})$$

$F(\vec{H})$ est le facteur de structure qui ne dépend que du mode de distribution et de la nature des atomes dans la maille élémentaire.

$$\rightarrow I = N^2 a_e^2 F(\vec{H}) \cdot F^*(\vec{H}) \quad (\text{il est courant qu'on confonde l'intensité } I \text{ et } |F|^2 \Rightarrow I = |F|^2 = F \cdot F^*)$$

$|F(\vec{H})|$ représente le nbre fictif d'(é) qui contiendrait la maille pour

reproduire l'amplitude diffractée dans la direction $\vec{S} = \vec{S}_0 - \lambda \vec{u}$. Si tous les électrons diffusaient en phase, sa plus grande valeur possible est le nbre total des (é) de la maille, il la prend pour $\vec{H} = \vec{0}$ car alors $F(\vec{0}) = \sum_k f_k(0)$ et comme $f_k(0) = Z_k$, on a donc $F(\vec{0}) = \sum_k Z_k$.

3) Caractères géométriques de la diffraction:

a) Les équations de Laue:

La diffraction se fait dans les directions qui vérifient simultanément les conditions

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{H} &= n' \\ \vec{b} \cdot \vec{H} &= n'' \\ \vec{c} \cdot \vec{H} &= n''' \end{aligned} \quad (n', n'', n''' \text{ entiers}).$$

Les conditions sont toujours satisfaites si \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque =

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (h, k, L \text{ entiers})$$

$$\vec{a} \cdot \vec{H} = h\vec{a} \cdot \vec{a}^* + k\vec{a} \cdot \vec{b}^* + L\vec{a} \cdot \vec{c}^*$$

$$\vec{a} \cdot \vec{H} = h \quad \text{et la même chose pour } \vec{b} \text{ et } \vec{c} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{H} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{H} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{H} &= L \end{aligned} \right\} \text{équation de Laue}$$

* Ces 3 équations associent chacune des directions de diffraction à 3 entiers (h, k, L) qui sont les coordonnées d'un noeud réciproque mais aussi d'une famille de plan réticulaires du cristal.

* Comme toutes les combinaisons possibles de (h, k, L) correspondent à des noeuds du réseau réciproque $\Rightarrow \vec{H}$ est toujours un vecteur du R.R.

b) La construction d'Ewald:

P.P. Ewald a proposé une construction graphique particulièrement utile dans la recherche des directions de diffraction

Pour qu'il y ait diffraction, \vec{H} doit satisfaire à ces deux conditions

$$\vec{S} = \vec{S}_0 + \lambda \vec{H} \quad (\text{puisque par définition } \vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}) \text{ et } \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + L\vec{c}^*$$

d'où la construction de la fig-05-

* On peut amener sur la sphère tout noeud réciproque à condition que son éloignement de l'origine du réseau soit inférieur à $2/\lambda \Rightarrow$ sphère limite \Rightarrow

Le nombre de directions de diffraction théoriquement observables d'un cristal donné est : $\nu = 32\pi / 3V\lambda^3$

(V = volume de la maille élémentaire).

* La construction d'Ewald permet aussi de trouver qu'elle est la limite de λ au delà de laquelle toute diffraction est impossible.

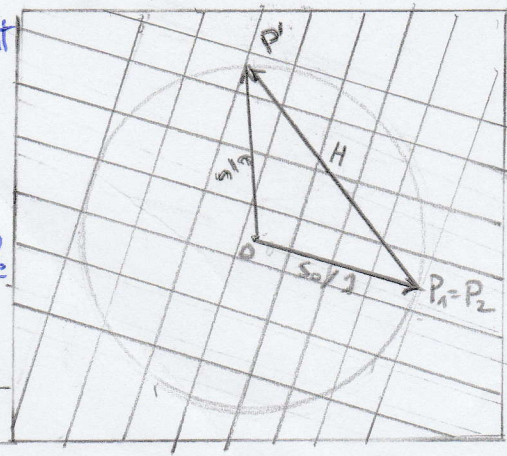


Fig. 05 - construction d'Ewald

$$V_{\text{sphère limite}} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 = \frac{32\pi}{3\lambda^3} \Rightarrow \text{nbre de noeuds} \Rightarrow \text{nbre de maille élémentaire}$$

$$\Rightarrow \frac{32\pi}{3V\lambda^3}$$

CI L'équation de BRAGG :

Au lieu de considérer la maille construite sur \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , on peut pour chaque famille de plans réticulaires, choisir une maille construite sur les vecteurs \vec{R}_1 , \vec{R}_2 et \vec{R}_3

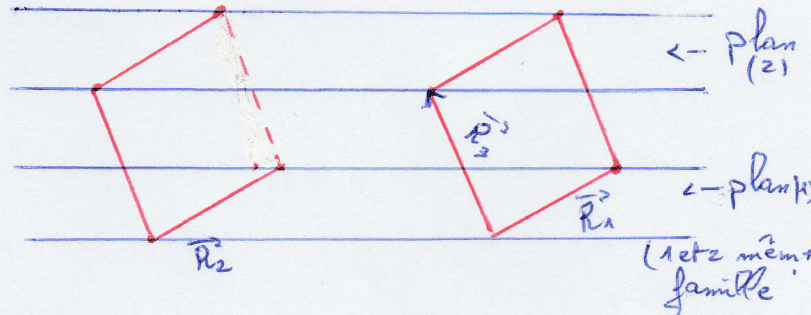
Les conditions de diffractions sont

invariantes : \Rightarrow

$$\vec{R}_1 \vec{H} = n_1$$

$$\vec{R}_2 \vec{H} = n_2$$

$$\vec{R}_3 \vec{H} = n_3$$



Les 3 conditions sont satisfaites quant $\vec{H} \perp$ plan puisque $\vec{R}_1 \vec{H} = 0$, $\vec{R}_2 \vec{H} = 0$ et $\vec{R}_3 \vec{H} = n_3$

* $\frac{\vec{R}_3 \vec{H}}{H} = d$ (d = distance entre plans réticulaires) $\Rightarrow \frac{n_3}{H} = d$ --- (1)

D'autre part on a : $H = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ --- (2) (2θ = angle de diffraction).

de (1) et (2) on a : $\frac{n\lambda}{d} = 2 \sin \theta$ \Rightarrow équation de BRAGG.

donc les plans agissent comme des miroirs à l'égard du faisceau R.x.

\Rightarrow diffraction = réflexion par les plans réticulaires mais par les angles bien

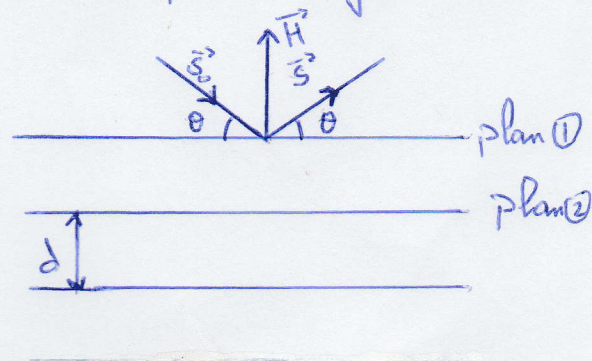
définis qui vérifient. $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$.

$$\vec{H} = \vec{S} - \vec{S}_0$$

$$\lambda |\vec{H}| = \lambda |\vec{S} - \vec{S}_0| = \sqrt{S^2 - 2SS_0 \cos 2\theta + S_0^2}$$

$$= 2 - 2|S||S_0| \cos 2\theta$$

$$= 2 - 2(1 - 2 \sin^2 \theta)$$



$$|\vec{S} - \vec{S}_0|^2 = 4 \sin^2 \theta \Rightarrow \lambda H = 2 \sin \theta \Rightarrow H = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

4) Les intensités des rayons diffractés:

a) Facteur de structure:

On a vu que : $I(\vec{H}) \sim F(\vec{H}) \cdot F^*(\vec{H})$ et $F(\vec{H}) = \sum_k f_k \exp i 2\pi (\vec{r}_k \cdot \vec{H})$.

$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et $\vec{r}_k = x_k\vec{a} + y_k\vec{b} + z_k\vec{c}$. donc $\vec{r}_k \cdot \vec{H} = hx_k + ky_k + lz_k$

$$\Rightarrow F(\vec{H}) = F(hkl) = \sum_k f_k \exp i 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k)$$

F est une grandeur complexe, sauf dans le cas des structures centrosymétriques.

$$F = A + iB \text{ avec } A = \sum_k f_k \cos 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k).$$

$$B = \sum_k f_k \sin 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k).$$

req = la somme rappelle, étant limitée aux atomes d'une seule maille

$$I \sim F \cdot F^* = A^2 + B^2$$

b) Intensités diffractées par structure centrosymétriques:

Prenons le centre de symétrie comme origine des axes \Rightarrow à tout point en (xyz) correspond un point (atome) de même nature en $(\bar{x}\bar{y}\bar{z})$.

$$\Rightarrow A = 2 \sum_{k/2} f_k \cos 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k) \quad [\cos(-x) = \cos x] \text{ et } B = 0 \quad [\sin(-x) = -\sin x]$$

done F est purement réel $\Rightarrow I = A^2$

on démontre aisément que $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \Rightarrow$ Loi de Friedel, puisque

$$\text{d'après la définition de } F(hkl) \text{ on a : } F(hkl) = F^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

$$F(hkl) = F^*(hkl)$$

$$I(hkl) = F(hkl) F^*(hkl) = F^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

(empêche de connaître la configuration absolue d'une molécule puisque deux énantiomères donnent le même spectre).

c) Les extinctions systématiques:

Dans ce qui précède, nous avons toujours admis que les mailles élémentaires sont simples (les noeuds sont sur les sommets uniquement) et les noeuds sont les extrémités des vecteurs de type $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (m, n, p entiers).

Mais quelquefois, on doit choisir une maille multiple (I, F ou C) pour décrire le réseau et mieux faire apparaître sa symétrie. Dans ce cas (m, n, p) peuvent être