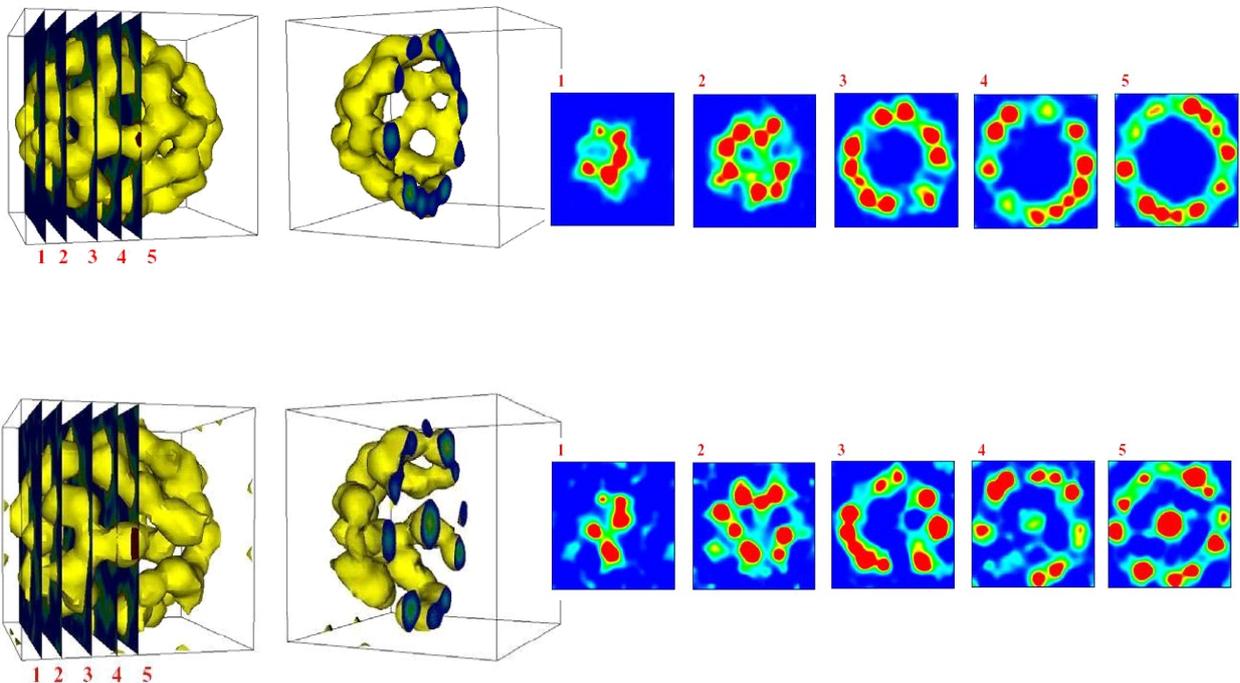


CHIM 401 RX

Instrumentation et applications

N. Dragoë, ICMMO, Bâtiment 410

91405 Orsay



Densité électronique de C₆₀ (haut) et localisation d'un atome d'argon piégé à l'intérieur de la cage C₆₀ (en bas) à 100K, mesurés par diffraction de rayons X sur 0.25 mg de poudre

(v. 22juillet2013)

| | |
|---|-----------|
| HISTORIQUE..... | 3 |
| A. PROPRIETES DES RAYONS X | 4 |
| A1. Spectre continu | 4 |
| A2. Spectre caractéristique; effet photoélectrique, effet Auger | 8 |
| A3. Production des rayons X | 11 |
| A4. Absorption | 13 |
| A5. Detection RX | 15 |
| B. DIFFRACTION DES RAYONS X | 16 |
| B1. Périodicité, diffraction, loi de Bragg | 16 |
| B2. Espace réciproque et sphere d'ewald | 18 |
| B3. Facteur de diffusion | 20 |
| B4. Facteur de structure | 22 |
| B5. Facteur de température ou facteur Debye Waller | 23 |
| B5.1. Composition des ondes | 24 |
| B5.2 Loi de Friedel : | 25 |
| C. TECHNIQUES DE DIFFRACTION | 26 |
| C1. Optique..... | 26 |
| C2. Diffractomètre et Spectromètre | 26 |
| C2.1. Diffraction sur les poudres | 27 |
| C2.2. Possibilités | 28 |
| C2.3. Diffraction des poudres : calcul de l'intensité des raies (multiplicité). | 28 |
| C3. Conditions extrêmes (hautes ou basses températures, hautes pressions) | 29 |
| D. AUTRES APPLICATIONS..... | 30 |
| D1. Microanalyse par émission X | 30 |
| D2. Fluorescence X | 30 |

Ouvrages conseillés :

B. D. Cullity, Elements of X ray diffraction, Addison Wesley

J. P. Eberhardt, Méthodes physiques d'étude des minéraux et de matériaux solides, Doin Ed.

Nielsen, McMorro, Elements of X Ray Physics, Wiley

Pecharsky, Zavalij; Fundamentals of Powder Diffraction, Springer

Historique

d'après :

- Max von Laue, « Geschichte der Physik », Ullstein Buecher, Berlin 1958

- André Guinier, Les rayons X, Que sais-je ?, Presses Univ. de France, 1984

Structures cristallines : concept d'atome : Democrit

Kepler 1611 : empilements de sphères

Steno, 1669 : constance des angles dans les « cristaux de roche »

Rome de l'Isle, 1772 : constance des angles pour d'autres cristaux

Avogadro 1811 : le nombre d'atomes

Seeber, 1824 : structures, potentiel interatomiques, dilatation thermique !!

Miller, 1839, loi des rationalité des indices

Bravais, 1850 : 14 réseaux

Fedorov et Schoenflies, 1891 : 230 groupes d'espace

Röntgen, 1895 : découverte des rayons X (rayons cathodiques)

Friedrich et Knipping, 1912 : 1ere expérience de diffraction, suggérée par Laue

W. H. Bragg et W. L. Bragg, 1913 : mesure de la longueur d'onde, la structure de NaCl

Hevesy, 1924, découverte de Hf, par la caractéristique de sa radiation X

Coster, Knol et Prins, diffusion anormale, 1930

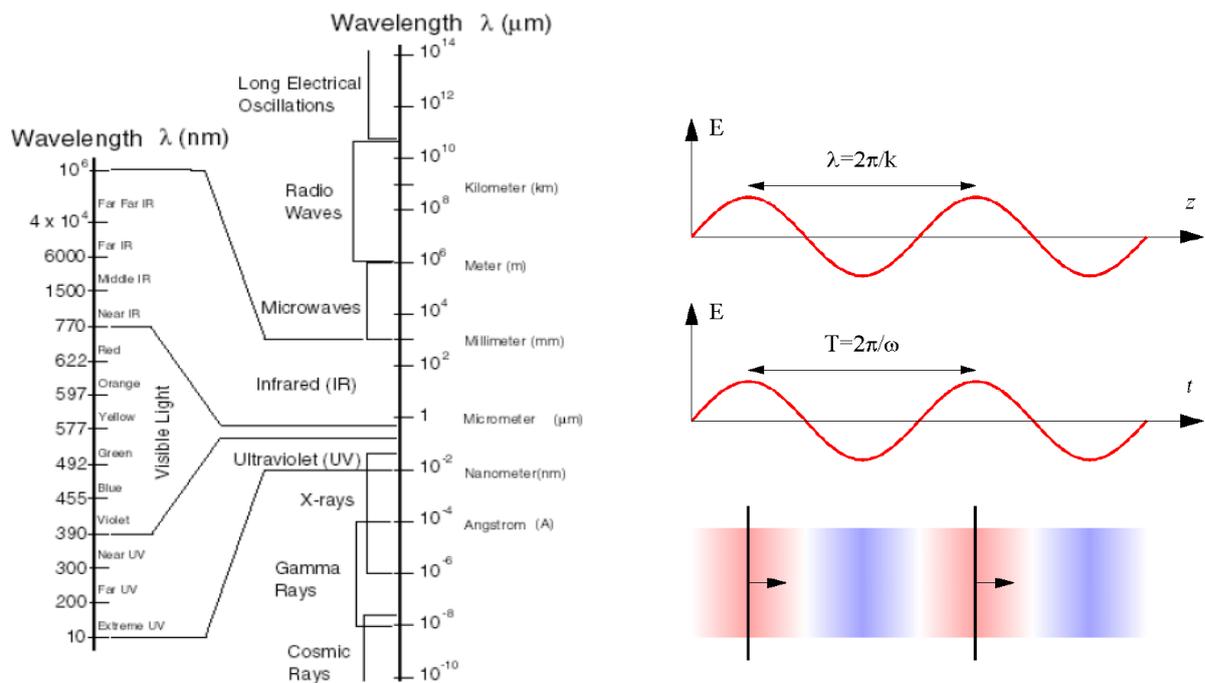
Bijvoet, 1950, configuration absolue des isomères optiques

A. Propriétés des rayons X

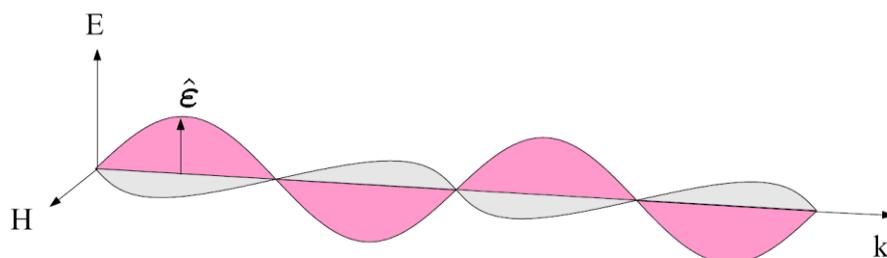
1. Spectre continu
2. Spectre caractéristique; effet photoélectrique, effet Auger
3. Production des rayons X
4. Absorption, filtres
5. Détecteurs

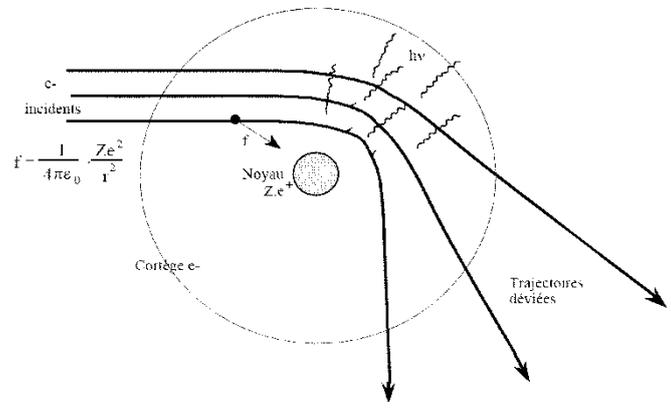
A1. Spectre continu

Rayons X : ondes électromagnétiques (caractéristiques : énergie, amplitude, polarisation)



Onde

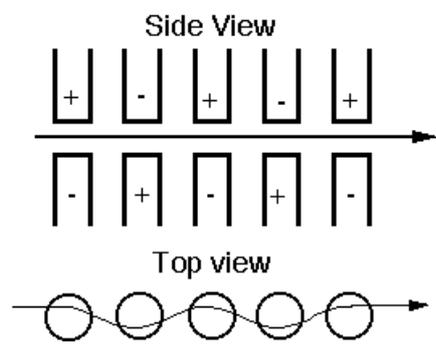


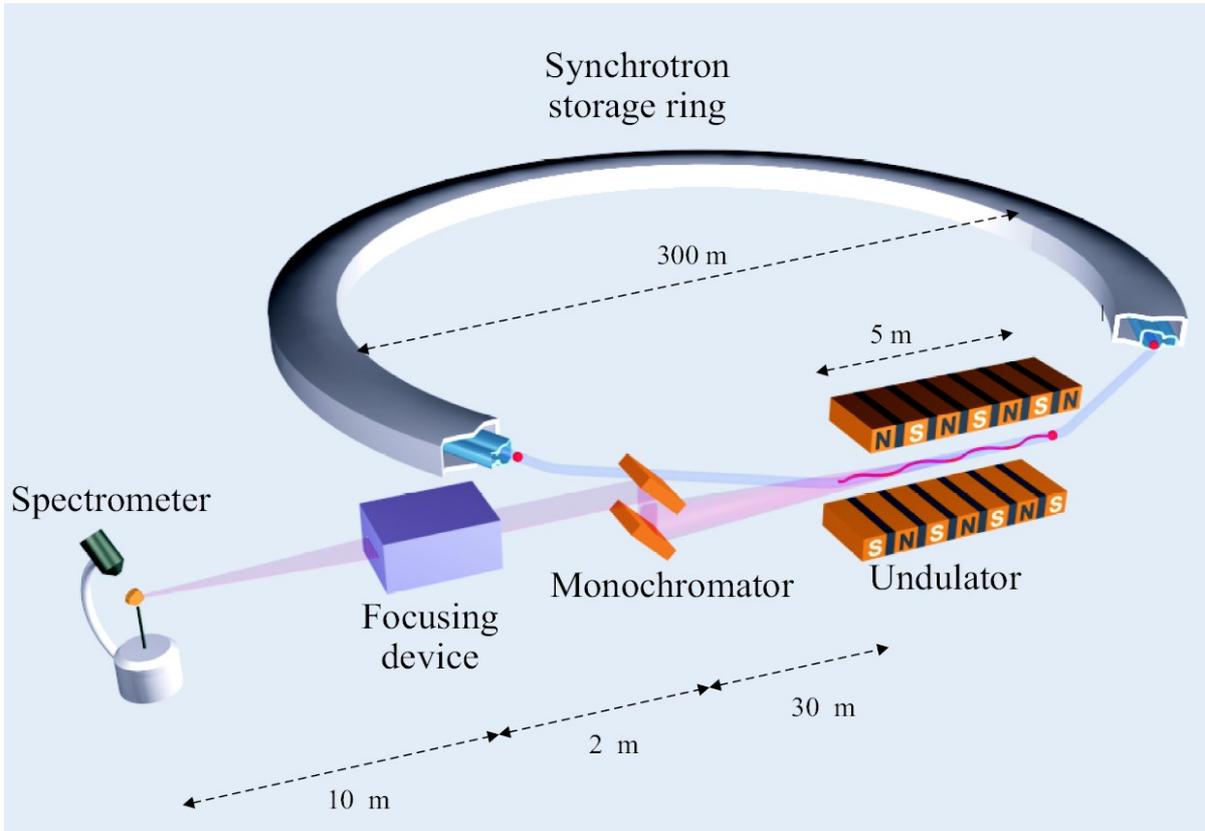


Radiation = perte d'énergie

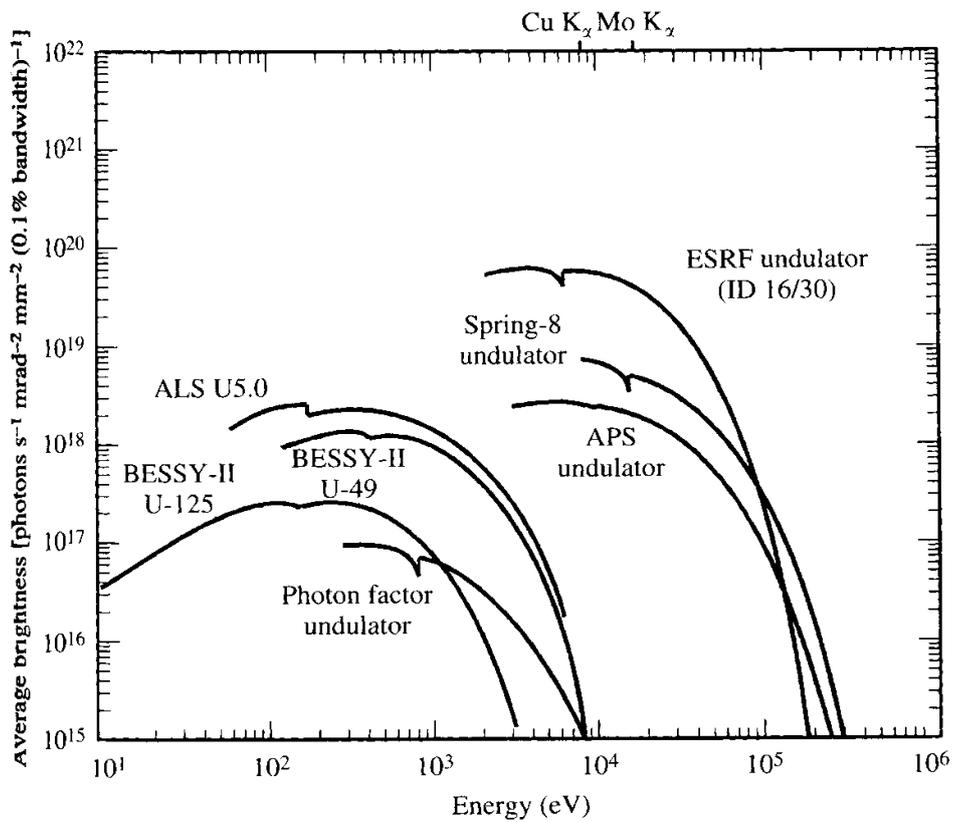
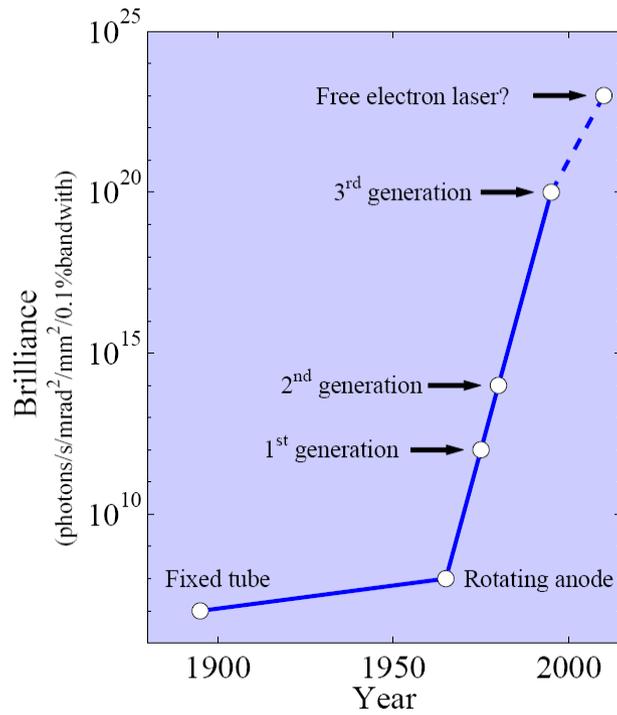
Synchrotrons :

-émission de « radiation de freinage »





Le synchrotron SOLEIL



Spectral distribution of several synchrotron storage rings.

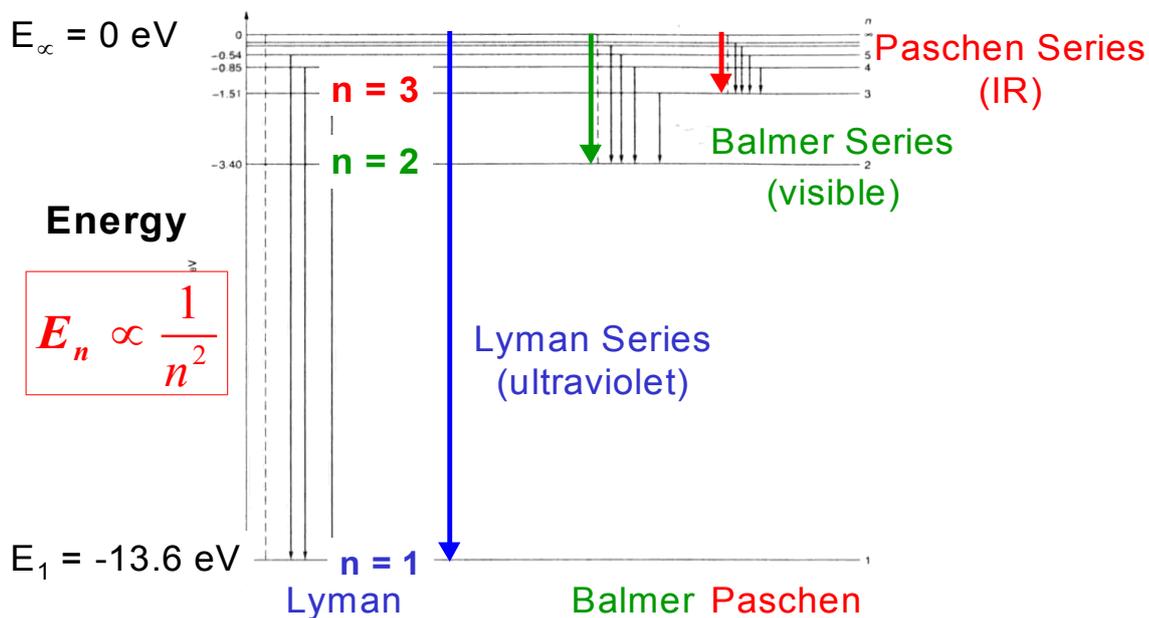
A2. Spectre caractéristique; effet photoélectrique, effet Auger

hydrogène: $\frac{1}{\lambda_{n_f, n_i}} = R \left(\frac{1}{n_{final}^2} - \frac{1}{n_{initial}^2} \right)$ with $n_i > n_f$

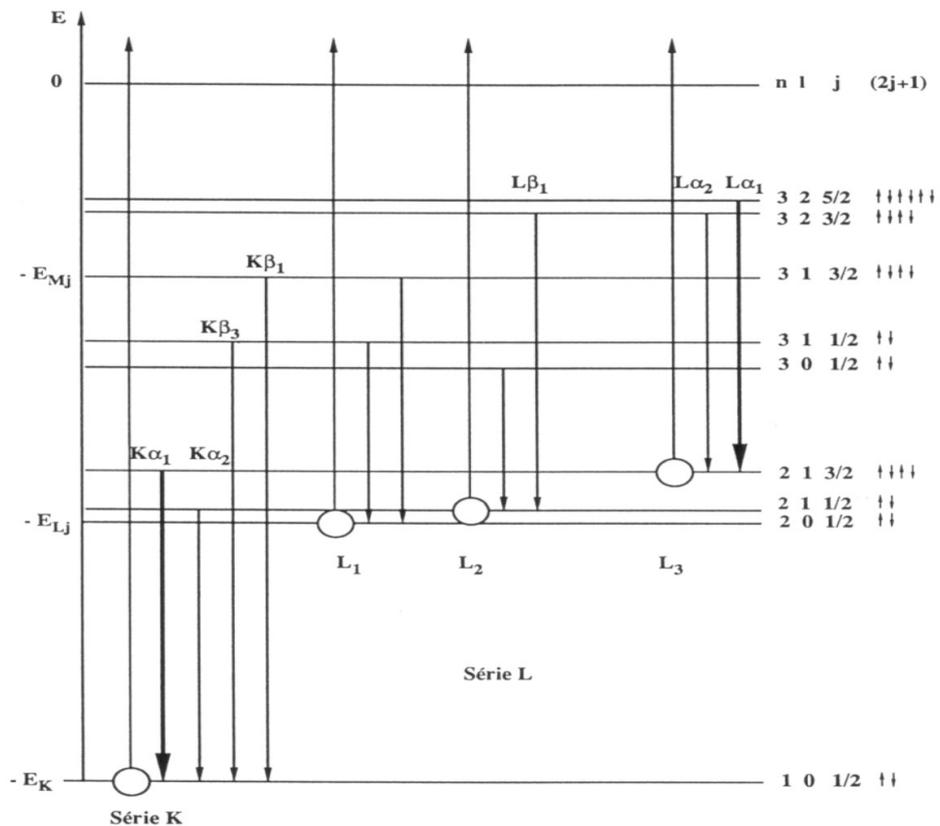
- Constante Rydberg $R \sim 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
- $n_{final} = 1$ (Lyman), 2 (Balmer), 3 (Paschen)
- Exemple, transition $n = 2$ à 1 :

$$\frac{1}{\lambda_{12}} = \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) R = \frac{3}{4} (1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda_{12} = 121.6 \text{ nm}} \text{ Ultraviolet}$$



Règles de sélection : $\Delta n > 0$; $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = \pm 1$ ou 0 .



Exemples :

| Elements | V_K (V) | λ_K (Å) | $\lambda_{K\beta}$ (Å) | $\lambda_{K\alpha_1}$ (Å) | $\lambda_{K\alpha_2}$ (Å) |
|-----------|-----------|-----------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Chrome | 5950 | 2.083 | 2.085 | 2.290 | 2.294 |
| Fer | 7100 | 1.746 | 1.757 | 1.936 | 1.940 |
| Cobalt | 7700 | 1.610 | 1.621 | 1.789 | 1.793 |
| Nickel | 8300 | 1.493 | 1.500 | 1.658 | 1.662 |
| Cuivre | 9000 | 1.377 | 1.392 | 1.540 | 1.544 |
| Molybdène | 20000 | 0.620 | 0.632 | 0.709 | 0.714 |
| Tungstène | 69500 | 0.178 | 0.184 | 0.209 | 0.214 |

Effet photoélectrique; emission par fluorescence ou par effet Auger

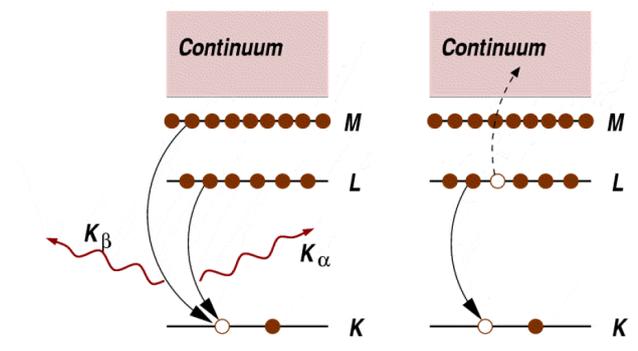
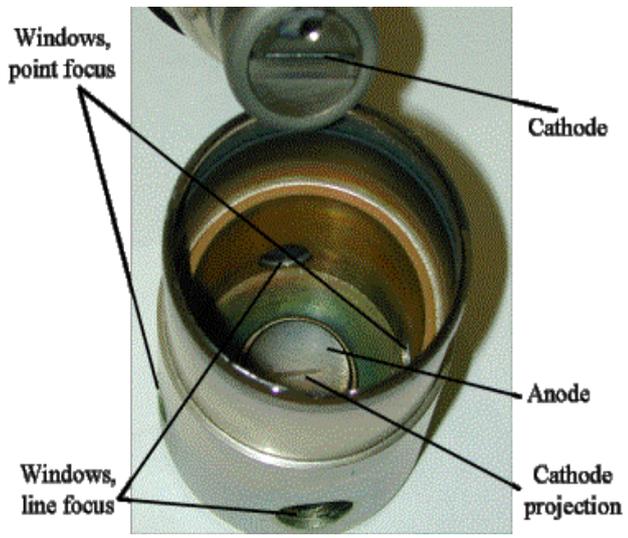
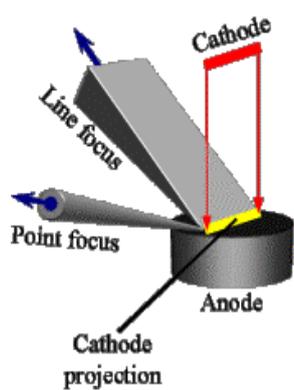
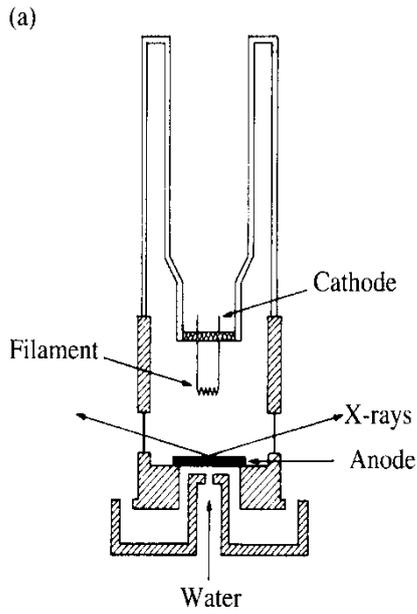


Figure 5: Decay of the excited state: x-ray fluorescence (left) and the Auger effect (right). In both cases, the probability of emission (x-ray or electron) is directly proportional to the absorption probability.

Probabilité de fluorescence/effet Auger

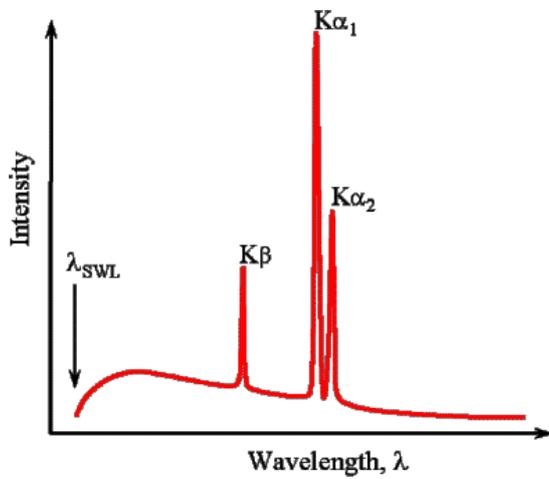
A3. Production des rayons X

1. *tube « scellé »*
2. *anode tournante*
3. *synchrotron*
4. *sources pyroelectriques*



Source « anode tournante »

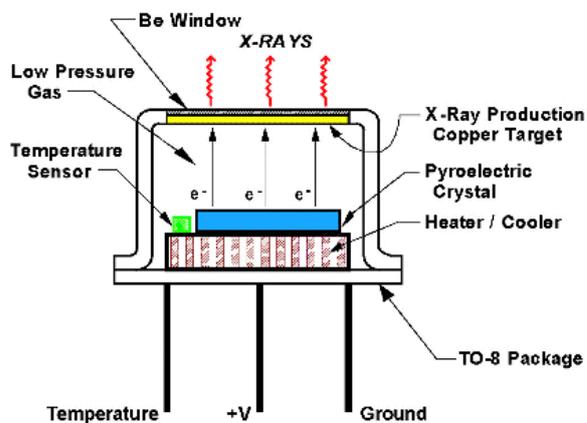
-le même principe qu'un tube scellé mais plus puissant (40-50 kV et 250-300 mA), l'anode tourne à grande vitesse



Energie maximum : $\lambda \geq hc/eV$; loi Duane Hunt
 $\lambda \geq 12,39/V$ (λ en Angstroms, V la tension en kV)

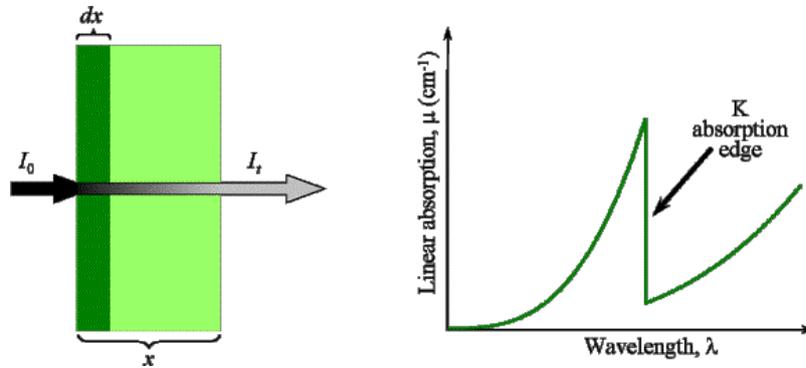
- Dépendence de :
- tension
 - courant
 - type de l'anode

Source pyroélectrique :



<http://www.amptek.com/coolx.html>

A4. Absorption



$dI = -I \mu dx$ loi de Beer-Lambert (spectroscopie, faible énergie)

I/I_0 dans le domaine RX, (quasi) indépendant de la structure !!

Section efficace σ (unités « barn », 10^{-24} cm²)

$\mu = N\sigma$ avec N = nombre d'atomes par unité de volume

38

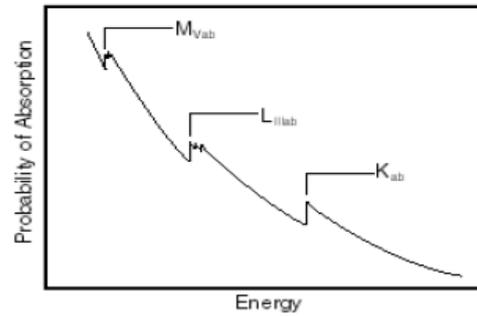
STRONTIUM

Sr

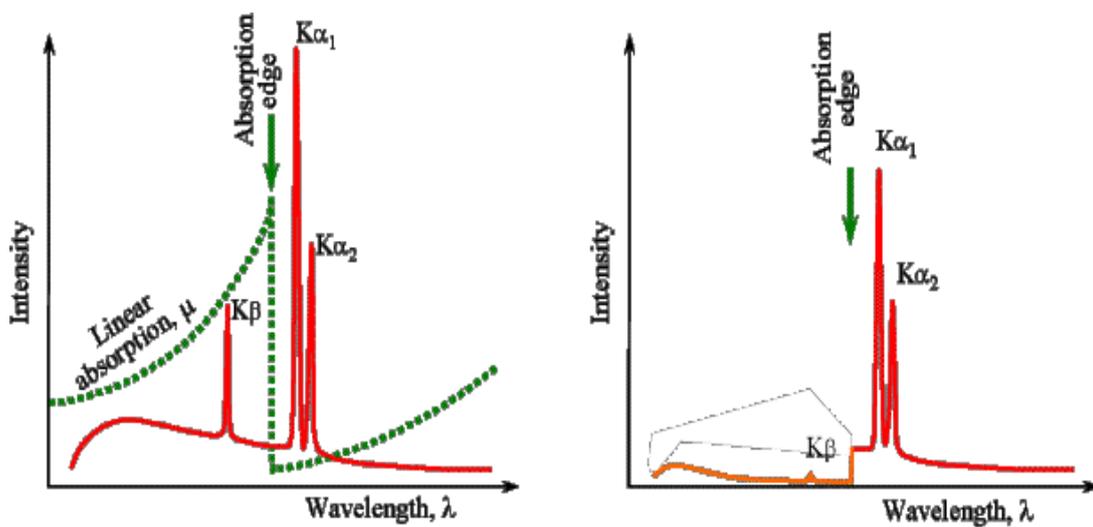
TOTAL CROSS SECTIONS

| ENERGY (KeV) | $\sigma = \mu/\rho$ (barns/atom) | $\sigma = \mu/\rho$ (cm ² /gr) | μ (cm ⁻¹) | Notes |
|-----------------|-------------------------------------|--|------------------------------|----------------|
| 1.000 | 517993.125 | 3560.090 | 9042.629 | |
| 1.500 | 198993.516 | 1367.653 | 3473.839 | |
| 1.806 | 128527.984 | 883.354 | 2243.719 | $L_{\alpha 1}$ |
| 1.872 | 118124.516 | 811.852 | 2062.105 | $L_{\beta 1}$ |
| 1.939 | 108753.102 | 747.444 | 1898.508 | |
| 1.941 | 421432.094 | 2896.440 | 7356.959 | L_{III} edge |
| 2.000 | 392653.000 | 2698.646 | 6854.561 | |
| 2.006 | 389884.781 | 2679.621 | 6806.236 | |
| 2.008 | 548117.812 | 3767.133 | 9568.518 | L_{II} edge |
| 2.215 | 434696.688 | 2987.606 | 7588.520 | |
| 2.217 | 496940.469 | 3415.398 | 8675.112 | L_I edge |
| 3.000 | 232147.984 | 1595.519 | 4052.618 | |
| 4.000 | 110292.461 | 758.024 | 1925.380 | |
| 5.000 | 61110.926 | 420.006 | 1066.816 | |
| 6.000 | 37416.902 | 257.161 | 653.189 | |
| 7.000 | 24580.680 | 168.939 | 429.106 | |
| 8.000 | 17017.926 | 116.962 | 297.083 | |
| 9.000 | 12271.566 | 84.341 | 214.225 | |
| 10.000 | 9141.927 | 62.831 | 159.591 | |
| 12.000 | 5472.493 | 37.612 | 95.534 | |
| 14.000 | 3536.339 | 24.305 | 61.734 | |
| 14.164 | 3421.328 | 23.514 | 59.726 | $K_{\alpha 1}$ |
| 15.834 | 2492.510 | 17.131 | 43.512 | $K_{\beta 1}$ |
| 16.000 | 2419.676 | 16.630 | 42.240 | |
| 16.104 | 2375.502 | 16.326 | 41.469 | |
| 16.106 | 15662.850 | 107.648 | 273.427 | K edge |

Figure 2.6.1a. Schematic plot of the X-ray absorption curve for a single element of high atomic weight. The qualitative features of the curve remain the same whether the vertical axis represents the probability of X-ray absorption, the stopping power of the element, or the mass absorption coefficient.



Filtres

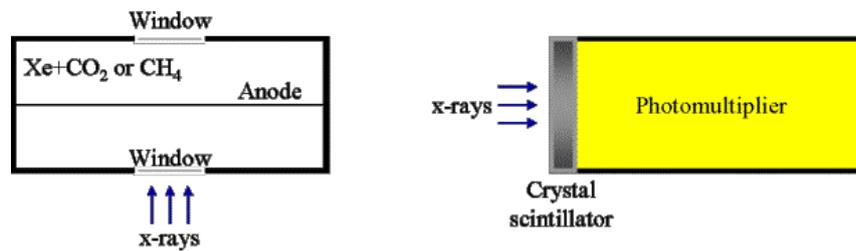


- Absorption** : analyse chimique qualitative et quantitative
- : filtres pour monochromatisation RX
- : analyse structurale (XAFS)

A5. Détection RX

- Caractéristiques*
- efficacité ($DQE = \text{detective quantum efficiency}; N_{\text{det}}/N_{\text{inc}}=0,8 \text{ à } 0,9$)
 - dynamique ($DR = \text{dynamic range}; 10^5$)
 - linéarité
 - sensibilité (*comptage / spectrale*)

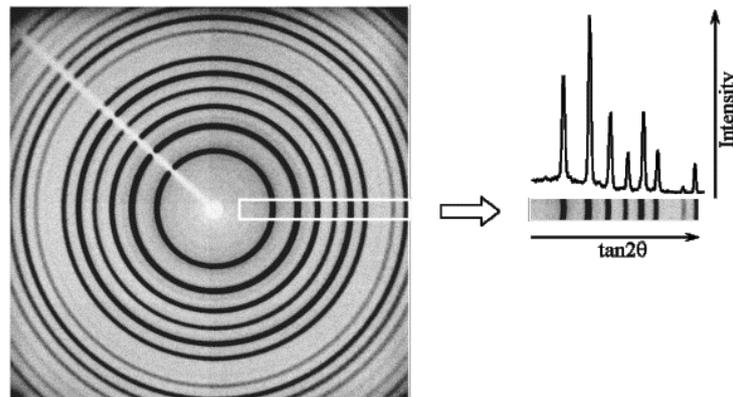
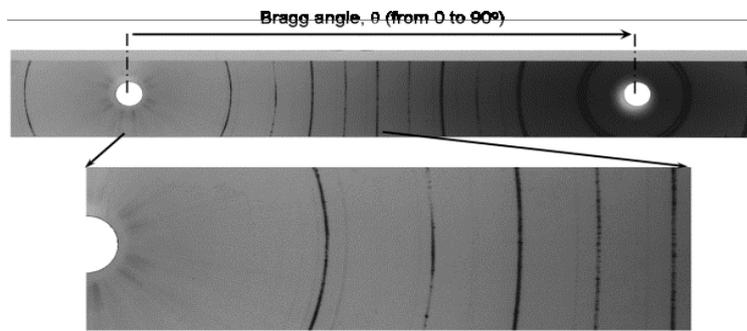
Dimension :



0D (ponctuel) : compteur, chambre, Ge(Li), NaI(Tl)

1D (linéaire) : PSD(Inel), photodiodes

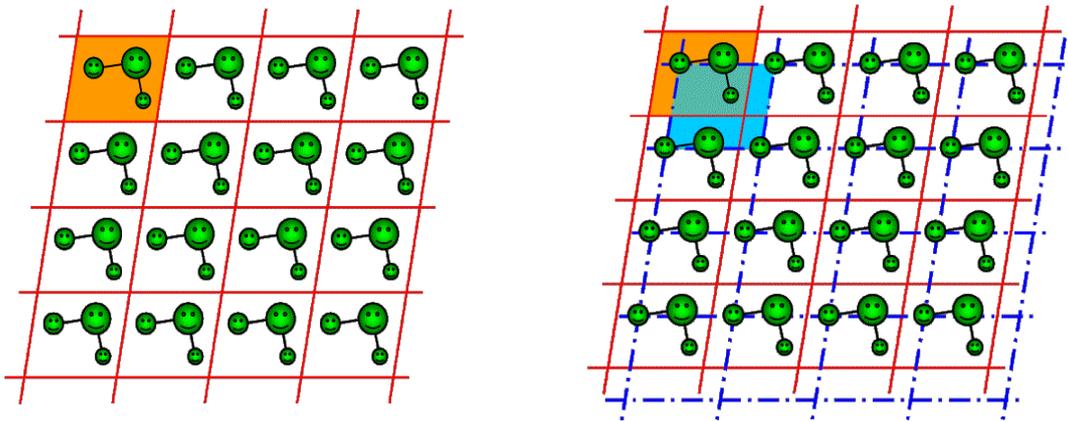
2D (surface) : CCD, image plate, AgI



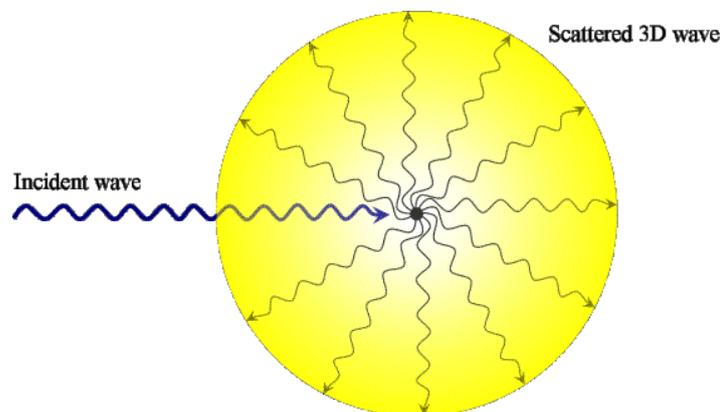
B. Diffraction des rayons X

1. Périodicité, phénomènes de diffraction, loi de Bragg
2. Espace réciproque, sphère d'Ewald
3. Facteur de diffusion
4. Calculs de facteurs de structure
5. Extinctions systématiques
6. Facteur de température
7. Intensité des faisceaux diffractés (multiplicité et facteur de polarisation)
8. Loi de Friedel

B1. Périodicité, diffraction, loi de Bragg



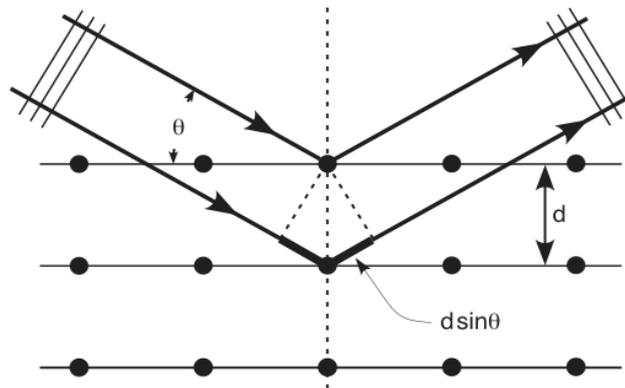
Diffusion des ondes :



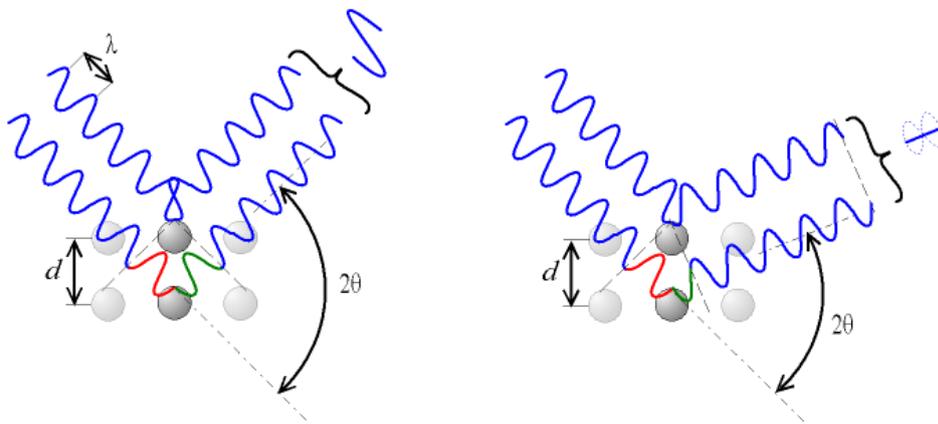
Loi de Bragg

(Image : http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg)

$$2d \sin\theta = n\lambda$$



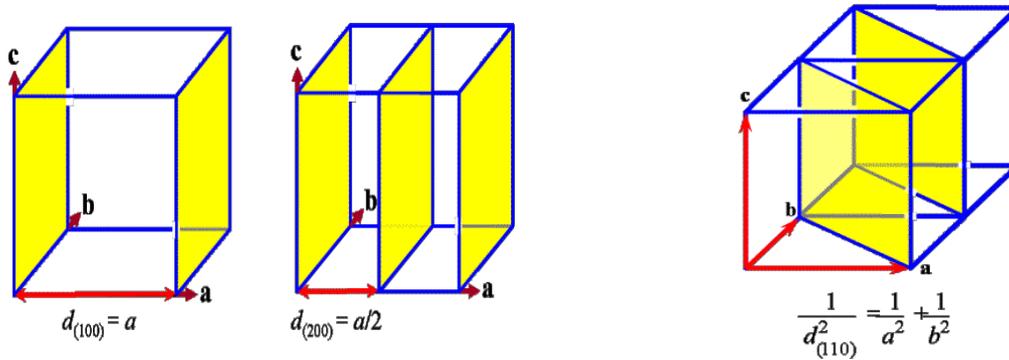
Interférence : constructive et destructive



On assume les plans inter réticulaires comme des « plans miroirs », la position relative des atomes dans les plans n'est pas importante pour la direction de diffraction (mais elle l'est pour l'intensité de diffraction!).

- Important :**
- diffusion cohérente (phase), élastique (énergie)
 - la démonstration de la loi de Bragg implique un même indice de réfraction à l'intérieur et à l'extérieur du cristal (une faible correction est donc nécessaire, voir ensuite)

B2. Espace réciproque et sphere d'ewald



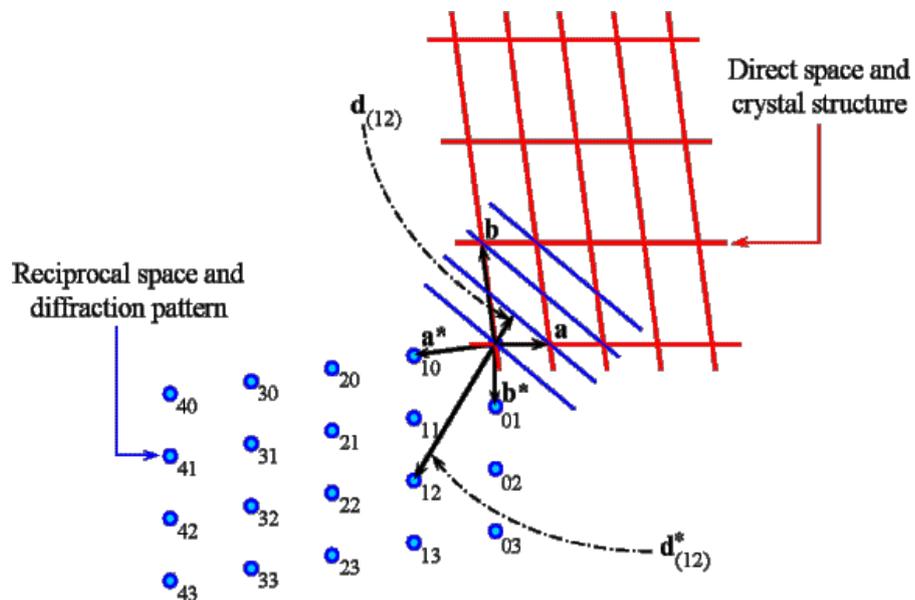
Soit \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 et \mathbf{e}_3 les vecteurs définissant une maille. On peut définir une base réciproque par

$$\vec{e}_1^* = \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_2 \wedge \vec{e}_3$$

$$\vec{e}_2^* = \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_3 \wedge \vec{e}_1 \quad \vec{e}_3^* = \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2$$

Observation : il existe deux manières de définir le vecteur d'onde : avec une norme $1/\lambda$ ou une norme $2\pi/\lambda$

Exemple en 2D :

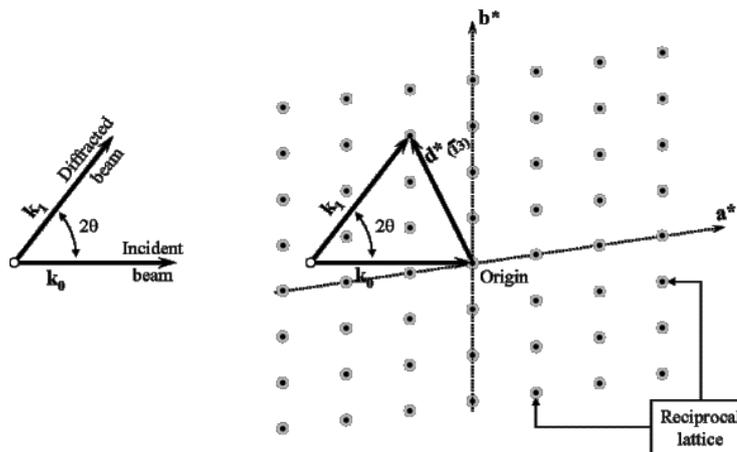


Sphère d'Ewald

Soit une onde incidente avec le vecteur de propagation k_0 et la longueur d'onde λ . On choisit un espace avec la norme $|k_0|=1/\lambda$.

Dans le cas de la diffusion élastique : $|k_0|=|k_1|$

D'après Ewald diffraction dans la direction de k_1 se produit seulement si le vecteur arrive sur un nœud du réseau réciproque (k_0 et k_1 ont les mêmes longueurs, le lieu géométrique de l'extrémité k_1 est une sphère : c'est la **sphère d'Ewald**).

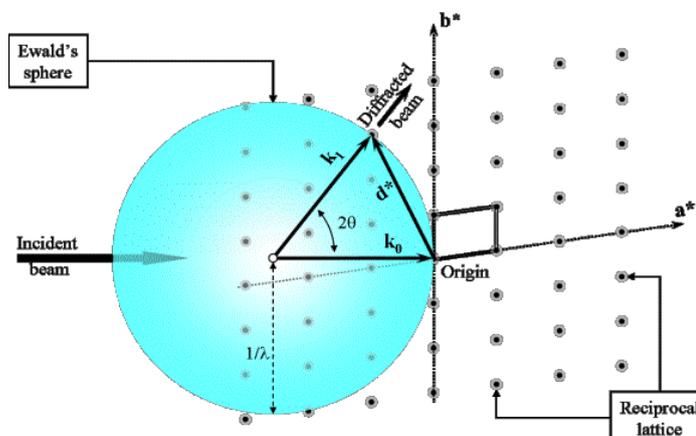


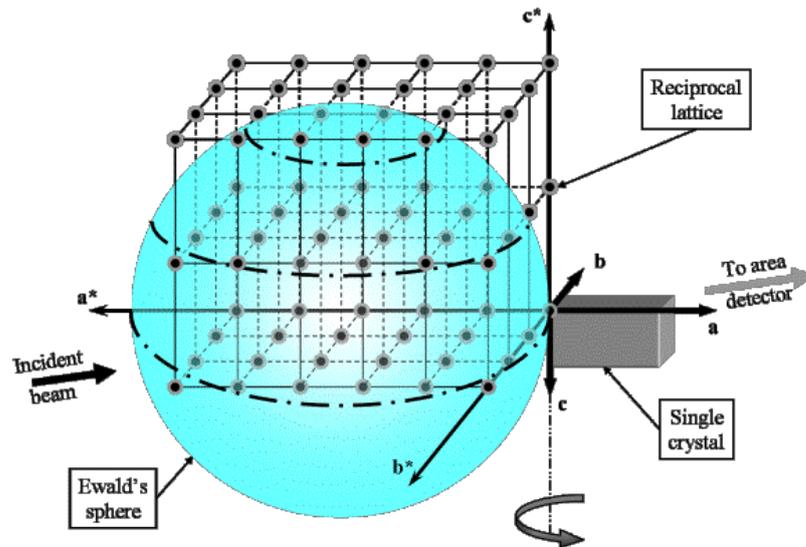
$|k|=1/\lambda$ (le rayon de la sphère d'Ewald est donc $1/\lambda$) et la condition de diffraction est : la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur de l'onde diffusée **doit être un vecteur du réseau réciproque**.

$k_0 - k_1 = r$, r est un vecteur dans l'espace réciproque

$$|k_0| \sin\theta = |r|/2 \text{ et } |k_1| \sin\theta = |r|/2$$

Si r est égal à un vecteur du réseau réciproque ($d^*=ha^*+kb^*+lc^*$) alors $2d \sin\theta = \lambda$





Les taches de diffraction : points de l'espace réciproque ! Par diffraction on obtient une projection de l'espace réciproque.

(le vecteur incident est perpendiculaire sur le plan de l'image : à gauche cristal stationnaire, à droite, cristal tournant, *i.e.* le réseau réciproque tourne !)

Important :

1. La sphère d'Ewald a un rayon de $1/\lambda$, le nombre des taches de diffraction dépend de la longueur d'onde !
2. Pour les poudres on a plusieurs réseaux réciproques
3. pour plusieurs longueurs d'onde on a plusieurs sphères d'Ewald
4. taille des noeuds du réseau réciproque : probabilité de diffraction

Conséquences :

Pour un monocristal : fixe -> radiation polychromatique

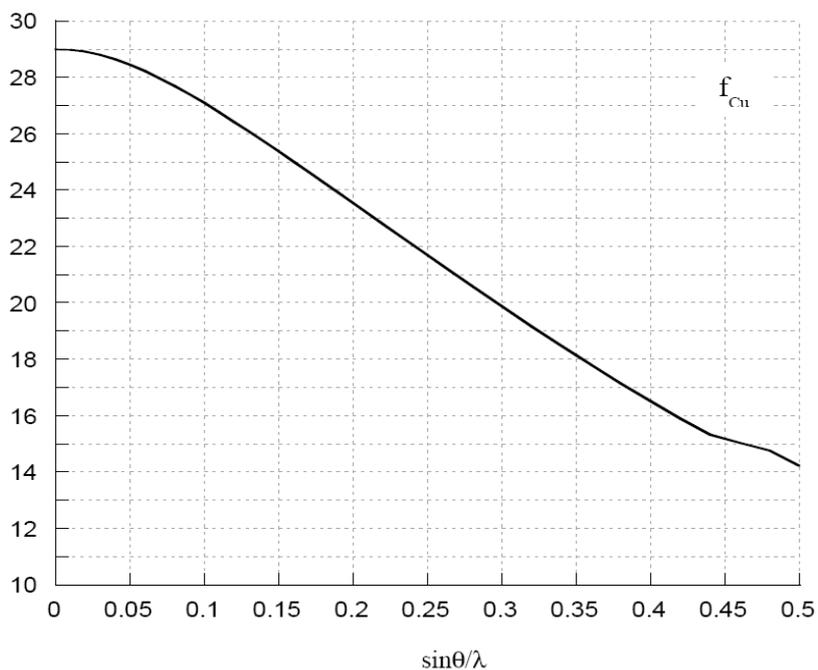
tournant -> radiation monochromatique

poudres : -> radiation monochromatique

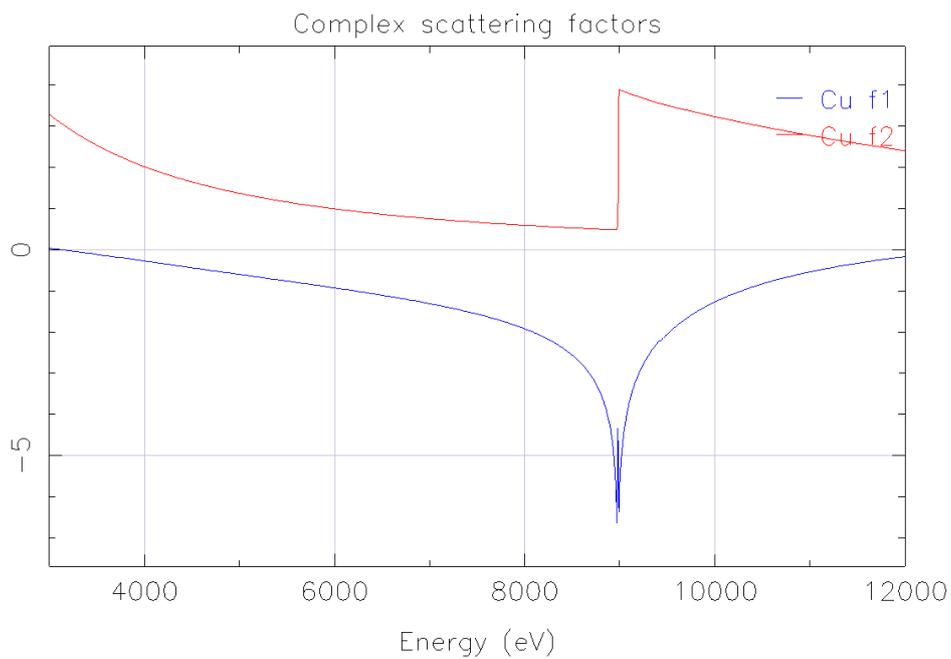
B3. Facteur de diffusion

Ce facteur tient compte de la distribution électronique d'un atome; c'est le facteur de diffusion d'un atome (dans le cas précédent on a considéré une seule fréquence d'oscillation).

f_0 a une valeur dépendant de $\sin\theta/\lambda$ comme ceci :



Noter qu'en effet le facteur de diffusion est complexe, $f=f_0+f_1+if_2$, dépendant de l'énergie (dans la plus part des cas on peut le considérer réel) :



B4. Facteur de structure

Le facteur de structure d'une raie (hkl) est $F(hkl) = \sum_k f_k \exp [2\pi i (hx_k + ky_k + lz_k)]$

L'intensité d'une raie de diffraction est proportionnelle au carré du facteur de structure.

Pour des structures avec plusieurs atomes, le nombre de termes dans la somme de F est égal au nombre d'atomes dans le motif. Certains facteurs de structures sont nuls dans le cas d'une disposition particulière des atomes (donc les intensités correspondantes sont nulles aussi). La disparition (due à la symétrie) de certaines raies de diffraction est nommée **extinction systématique**.

$F_{(100)}$ pour une structure cubique simple avec un atome A est f_A (si on considère l'atome A à l'origine)

$F_{(100)}$ pour une structure cubique centré avec un atome A à l'origine et un atome A au centre est nul (tous les éléments de symétrie, sauf l'inversion, voir le principe de Curie, donnent des extinctions systématiques).

Table de correspondance des extinctions systématiques et des éléments translatatoires.

| | | | |
|---|--|---|--|
| Réseau A $K + L = 2n$ | Réseau B $H + L = 2n$ | Réseau C $H + K = 2n$ | Réseau I $H + K + L = 2n$ |
| Réseau F H, K, L tous pairs ou impairs | | | |
| Miroir a // (010) $H0L, H = 2n$ | Miroir a // (001) $HK0, H = 2n$ | Miroir b // (100) $OKL, K = 2n$ | Miroir b // (001) $HK0, K = 2n$ |
| Miroir c // (100) $OKL, L = 2n$ | Miroir c // (010) $H0L, L = 2n$ | Miroir n // (100) $OKL, K + L = 2n$ | Miroir n // (010) $H0L, H + L = 2n$ |
| Miroir n // (001) $HK0, H + K = 2n$ | Miroir n // (110) $HHL, L = 2n$ | Miroir n // (011) $HKK, H = 2n$ | Miroir n // (101) $HKH, K = 2n$ |
| Miroir d // (100) cubique $OKL, K + L = 4n$ | Miroir d // (010) cubique $H0L, H + L = 4n$ | Miroir d // (001) cubique $HK0, H + K = 4n$ | Miroir d // (110) cubique $HHL, 2H + L = 4n$ |
| Miroir d // (011) cubique $HKK, H + 2K = 4n$ | Miroir d // (101) cubique $HKH, 2H + K = 4n$ | Miroir c (hexagonal) $H-HL, L = 2n$ | |
| Axe 2_1 // [100] $H00, H = 2n$ | Axe 2_1 // [010] $OK0, K = 2n$ | Axes $2_1, 4_2, 6_3$ // [001] $00L, L = 2n$ | |
| Axes $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ // [001] $00L, L = 3n$ | Axes $4_1, 4_3$ // [001] $00L, L = 4n$ | Axes $6_1, 6_5$ // [001] $00L, L = 6n$ | Trigonal (Si réseau R) $-H + K + L = 3n$ |

Exemple : Si miroir c // (100) ; les taches d'indices 0, K, L ne peuvent exister que si L est pair.
(<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/cristallo/cristour.html>)

B5. Facteur de température ou facteur Debye Waller

Dans un cristal, à température non-nulle, la structure n'est pas rigide; les amplitudes des oscillations des atomes sont (en général) proportionnelles à la température. Ces oscillations sont de l'ordre de 0,05 à 0,1Å.

Soit r_j le vecteur de position de l'emplacement moyen de l'atome j et $r_j + t_j$ le vecteur de position instantanée (*on suppose que le déplacement des atomes est rapide, pour les cristaux avec un désordre statique on applique un meme raisonnement, d'où la suggestion d'utiliser le nom de facteur de désordre ou de Debye Waller au lieu de facteur de température*)

Le facteur de structure est

$$F_j(hkl) = \sum_j f_j \exp 2\pi i(\mathbf{r}_j + \mathbf{t}_j) \cdot \mathbf{H}$$

avec les notations $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ avec x, y, z en coordonnées réduites

et $\mathbf{r} \cdot \mathbf{H} = hx + ky + lz$

Le facteur de structure est alors

$$\sum_j f_j \exp 2\pi i(\mathbf{r}_j + \mathbf{t}_j) \cdot \mathbf{H} = \sum_j f_j T_j \exp 2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}), \text{ avec } T_j = \exp 2\pi i(\mathbf{t}_j \cdot \mathbf{H})$$

Pour un faible désordre t_j est petit par rapport à r_j et

$$T_j = \exp 2\pi i(\mathbf{t}_j \cdot \mathbf{H}) = 1 + 2\pi i(\mathbf{t}_j \cdot \mathbf{H}) + 1/2 (2\pi i(\mathbf{t}_j \cdot \mathbf{H}))^2 + \dots$$

Soit u_j la projection de t_j sur la direction de \mathbf{H} , $t_j \cdot \mathbf{H} = u_j H$ (oscillation selon la direction du vecteur \mathbf{H}). Si le mouvement est symétrique $\langle u_j \rangle = 0$ mais pas l'amplitude quadratique $\langle u_j^2 \rangle$. En sachant que $H = 1/d$ (H est défini dans l'espace réciproque), $H = 2 \sin \vartheta / \lambda$

$$\text{On obtient } \langle T_j \rangle = 1 - 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \vartheta / \lambda^2$$

$$\text{alors } F_j(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp 2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}) \text{ et } \langle T_j \rangle = 1 - 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \vartheta / \lambda^2$$

pour un faible x (toujours la serie Maclaurin) $1 - x = \exp(-x)$ donc $\langle T_j \rangle = \exp(-8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$

Le terme $8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$ est noté B_j , *facteur Debye Waller isotrope*.

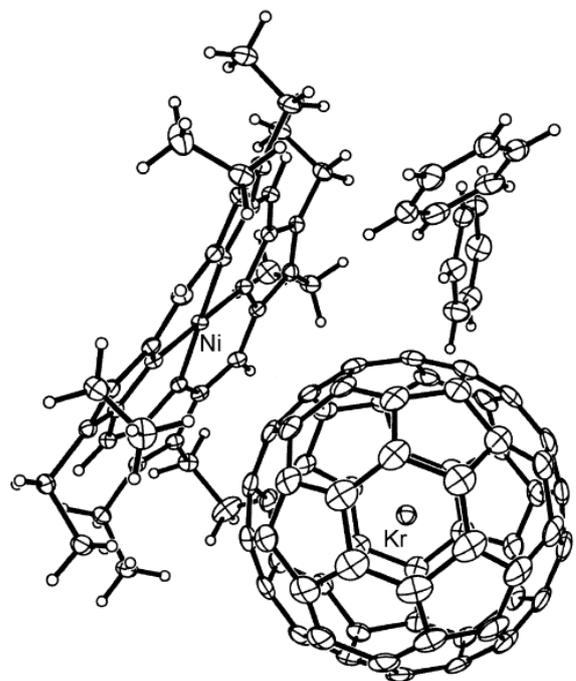


Fig. 2 A perspective view of the structure of (0.09Kr@C₆₀/0.91C₆₀) · {Ni^{II}(OEP)} · 2C₆H₆ · 2. The atoms are shown with 50% thermal ellipsoids.

Quelquefois on suppose que tous les atomes ont les memes amplitudes de vibration, on exprime alors $\langle F(hkl) \rangle = F^0(hkl) \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ avec F^0 le facteur de structure d'une structure figée.

Important : les facteurs de températures sont souvent anisotropes, voir la figure ci contre (le facteur de température est alors défini par plusieurs paramètres indiquant des ellipsoides d'agitations thermique).

B5.1. Composition des ondes

(d'après S.C. Wallwork; Introduction to the Calculation of Structure Factors, IUCr, University College, Cardiff, 2001)

$$|F| \cos \alpha = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2. \quad A'$$

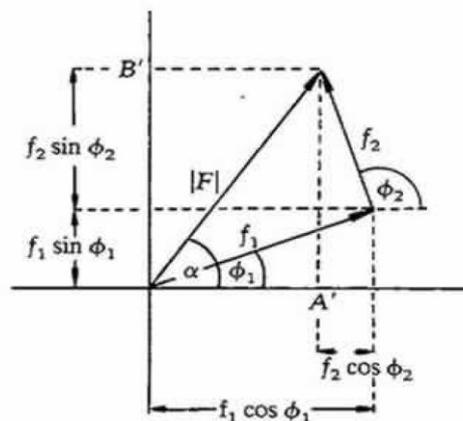
$$|F| \sin \alpha = f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2. \quad B'$$

et on peut alors calculer l'amplitude et la phase

$$(A')^2 + (B')^2 = |F|^2 \cos^2 \alpha + |F|^2 \sin^2 \alpha = |F|^2$$

et

$$(B')/(A') = (|F| \sin \alpha)/(|F| \cos \alpha) = \tan \alpha.$$



Cette addition de deux ondes peut être représentée dans l'espace complexe. Pour plusieurs ondes :

$$A' = |F| \cos \alpha = \sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j$$

$$B' = |F| \sin \alpha = \sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j$$

B5.2 Loi de Friedel :

l'intensité diffractée par un plan (hkl) est identique à celle d'un plan (-h,-k,-l).

Pour une structure centrosymétrique F est réel :

$$F=A+iB \text{ avec } A=\sum_j f_{aj} \cos[2\pi(hx+ky+lz)] \text{ et } B=\sum_j f_{aj} \sin[2\pi(hx+ky+lz)]$$

Une structure avec un centre d'inversion (on le place à l'origine) : pour tous les atomes en (x,y,z) il y a un atome équivalent en (-x,-y,-z).

$$\cos(x) = \cos(-x)$$

$$\sin(x) = -\sin(-x)$$

Les termes en sinus vont s'annuler (x,y,z) par (-x,-y,-z). F est un réel, $F_{hkl}=F_{-h-k-l}$ et la phase sera 0 ou π .

Pour les structures non-centrosymétriques :

$$F_{hkl}=\sum_j f_{aj} \exp[2\pi i(hx+ky+lz)] \text{ et } F_{-h-k-l}^*=\sum_j f_{aj} \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)]$$

$$F_{-h-k-l}^* = F_{hkl}$$

$$I_{hkl} = F_{hkl}^* F_{hkl} = F_{-h-k-l} F_{-h-k-l}^* = I_{-h-k-l}$$

La loi de Friedel implique que la configuration absolue est impossible à déterminer si les facteurs atomiques sont réels. Solutions possibles : utilisation du fait que le facteur de diffusion est en effet complexe suivant l'énergie incidente ((diffraction résonante ou anormale) substitution racémique, etc.,

C. Techniques de diffraction

1. Optique des rayons X et monochromateurs.
2. Diffractomètre et spectromètre
3. Diffraction des poudres : calcul de l'intensité des raies (multiplicité).
4. Conditions extrêmes (hautes températures, hautes pressions)

C1. Optique

(d'après Dave Laundry, Daresbury Lab)

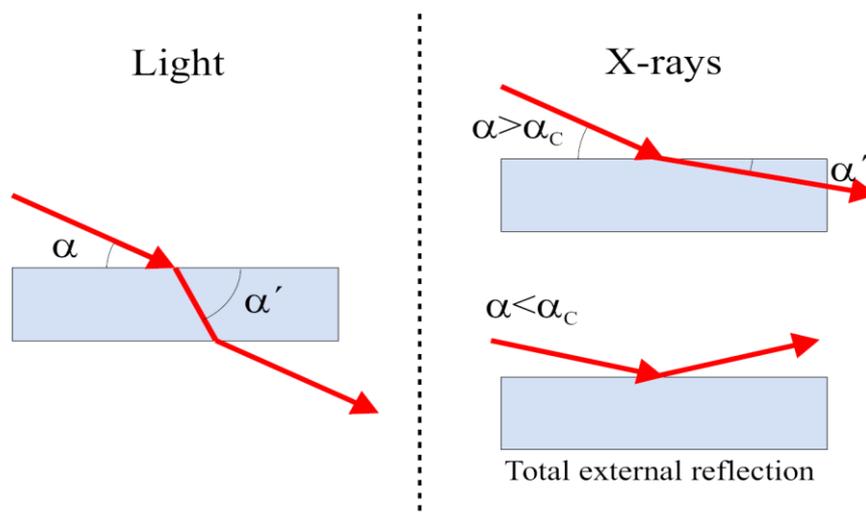
Monochromatisation :

différente de celle de la lumière (faible variation d'indice de réfraction pour les RX, il n'y a pas de prismes possibles...)

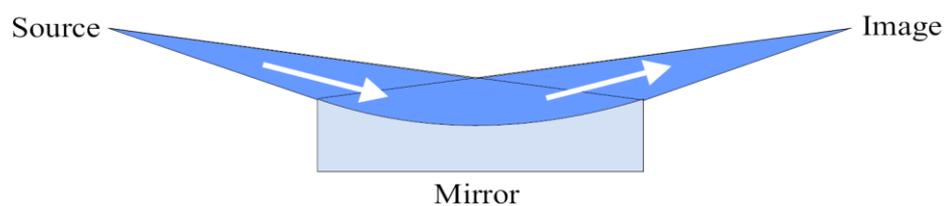
-l'indice de réfraction ~ 0.9999

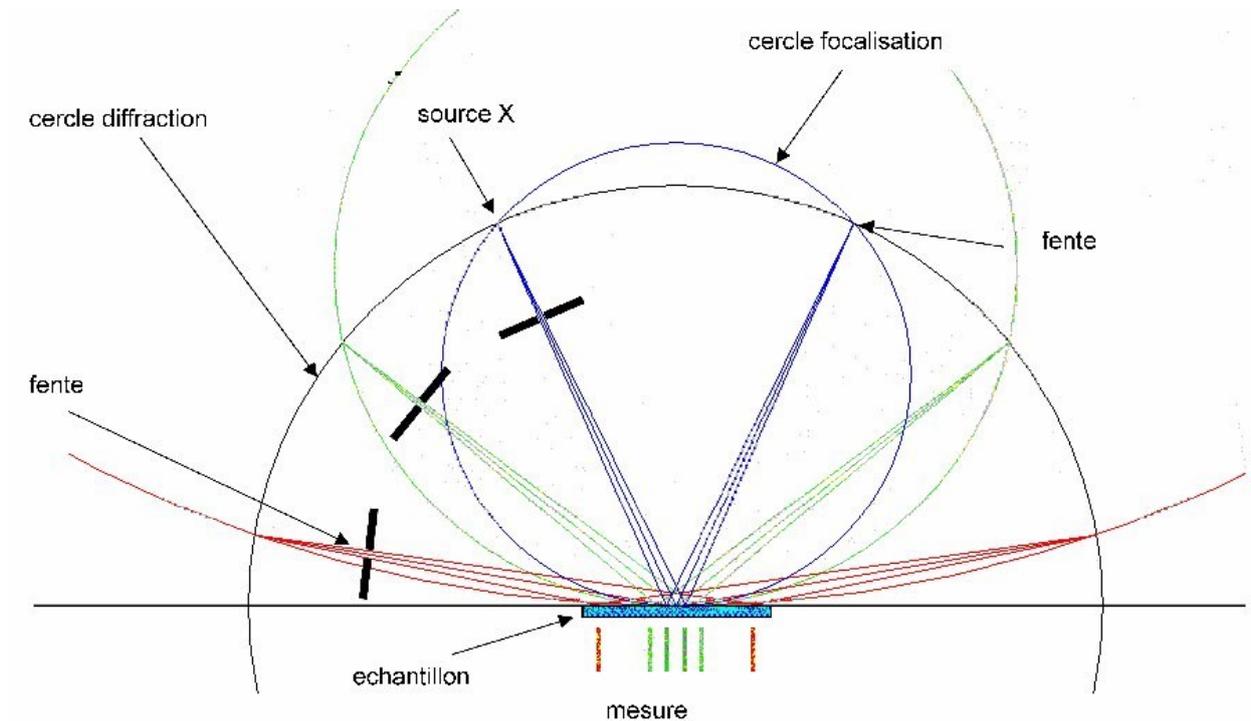
C2. Diffractomètre et Spectromètre

(a) Refraction and reflection of light and X-rays



(b) Focussing X-ray mirror





C2.1. Diffraction sur les poudres

Diagramme de diffraction sur poudres :

Position des pics:

- Système cristallin (symétrie)

- Dimensions de la maille

- Identification qualitative des phases

Intensité des pics

- "Contenu" de la maille cristalline

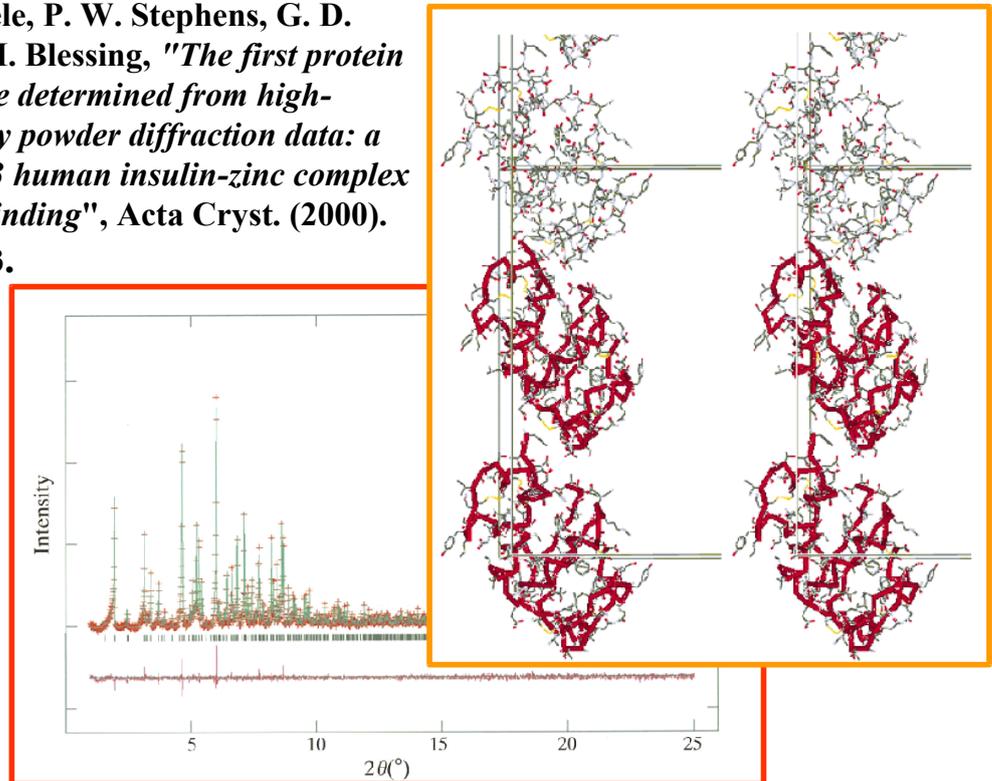
- % de chaque phase

Largeur et profil des raies

- Taille des cristallites

C2.2. Possibilités

- **R. B. Von Dreele, P. W. Stephens, G. D. Smith and R. H. Blessing, "The first protein crystal structure determined from high-resolution X-ray powder diffraction data: a variant of T3R3 human insulin-zinc complex produced by grinding", Acta Cryst. (2000). D56, 1549-1553.**



C2.3. Diffraction des poudres : calcul de l'intensité des raies (multiplicité).

« Compression » du réseau réciproque dans une seule dimension

-exemple : les raies 100, 010, 001, -100, 0-1, 00-1 meme distance dans le système cubique

Les intensités intégrées sont proportionnelles au carré du facteur de structure F.

$$I_{hkl} = [m LP A F^2]_{hkl}$$

- Multiplicité (m),
- Correction Lorentz et Polarisation (LP),
- Correction d'absorption (A),

m : dépend du système cristallin

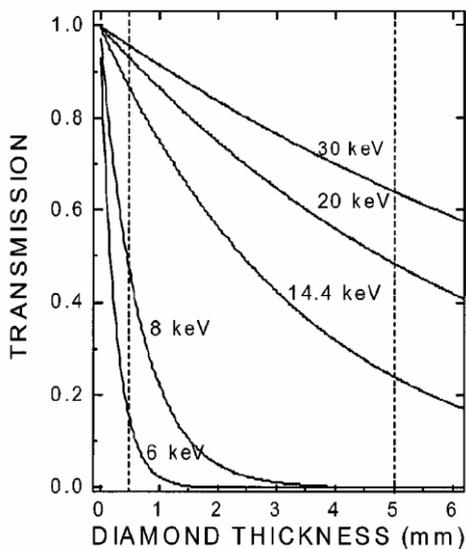
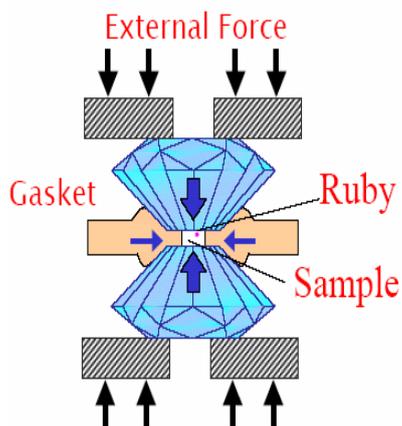
LP : géométrie de l'expérience (exemple $L=1/\sin(2\theta)$ et $P=(1+\cos^2(2\theta))/2$)

A : échantillon et géométrie de l'expérience

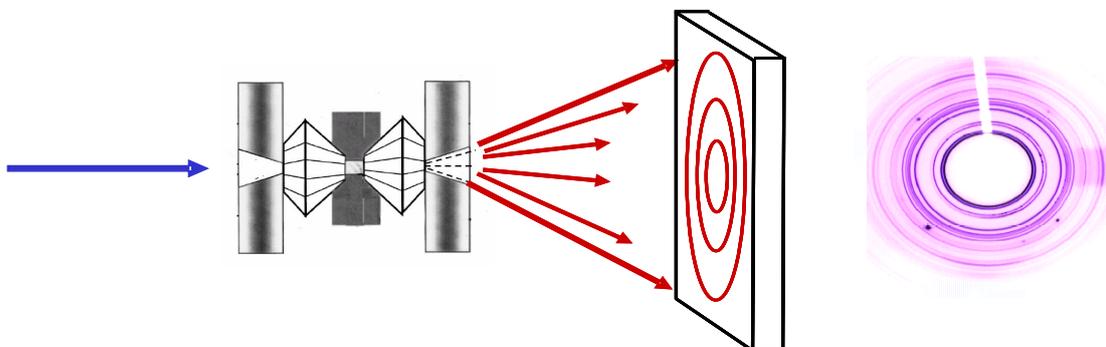
C3. Conditions extrêmes (hautes ou basses températures, hautes pressions)

-utilisation d'un « container »

Hautes pressions : Techniques utilisant la transparence des diamants



Cellules « piston » (Diacell, UK) et « Mao-Bell » (Syntek, Japon)



D. Autres applications

D1. Microanalyse par émission X

D2. Fluorescence X