LSM 5.504 / PCMC 7.702
Diffusion des Rayons X- Diffraction
TD n°2 : Facteur de forme - Facteur de structure

I - Facteur de diffusion atomique

1) Commenter la formule de Thomson : $\tilde{E} = qE_0 \dfrac{r_e}{R} \sin\alpha \; e^{i\left(\omega t - \vec{K}.\vec{R}\right)}$

Définir les quantités q, E_0, r_e, R, α, K, ω
Quel est l'ordre de grandeur de r_e ?

q : Charge qui rayonne (en unité d'électron)
E_0 : Amplitude de l'OEM incidente
r_e : Rayon classique de l'électron re = $e^2/(4\pi\varepsilon_0 mc^2) = 2{,}8179409(4).10^{-15}$ m
R : Distance à laquelle on mesure le champ rayonné
α : Angle entre la direction de polarisation de l'onde (// $\vec{E}_0$) et le vecteur d'onde $\vec{K}$ de l'onde rayonnée
$\vec{K}$: Vecteur d'onde de l'onde rayonnée ($K = 2\pi/\lambda$)
ω : Pulsation de l'onde rayonnée ($\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T = 2\pi c/\lambda$)

2) Un faisceau de rayons X monochromatique et polarisé se propageant dans le vide rencontre un atome d'hydrogène (Z = 1 électron) de rayon L et de densité électronique ρ(r). L'onde incidente est alors diffusée partiellement par cet atome que l'on considère comme sphérique.
Par référence à l'intensité diffusée par un électron ponctuel placé au centre de l'atome, donner l'amplitude df de l'onde diffusée par l'atome d'hydrogène dans la direction $\vec{u}$.

L'amplitude de l'onde diffusée par une charge q est : $\tilde{E} = qE_0 \dfrac{r_e}{R} \sin\alpha \; e^{i\left(\omega t - \vec{K}.\vec{R}\right)}$

La charge infinitésimale dq comprise dans un élément de volume $d^3\vec{r}$ est :

$$dq = \rho(\vec{r})d^3\vec{r} \qquad \Rightarrow \qquad d\tilde{E} = E_0 \frac{r_e}{R} \sin\alpha \; e^{i\left(\omega t - \vec{K}.\vec{R}\right)} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Par définition $df = \rho(\vec{r})\, e^{i2\pi\vec{H}.\vec{r}} d^3\vec{r}$ avec $\vec{H}.\vec{r} = Hr\cos(\theta)$

$d^3\vec{r} = d\phi \sin\theta d\theta \; r^2 dr$

$\rho(\vec{r}) = \rho(r)$ (sym. sphérique)

soit $df = \rho(r)\, e^{i2\pi Hr\cos\theta} d\phi \sin\theta d\theta \; r^2 dr$

3) Déduire de la question précédente l'expression du facteur de diffusion (ou "facteur de forme") de l'atome d'hydrogène.

$$f = \iiint df \; d^3\vec{r} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{L} \rho(\vec{r})\, e^{i2\pi\vec{H}.\vec{r}}\, r^2 d\phi \sin\theta \, d\theta \, dr$$

Pour toute distribution de densité électronique $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$ sphérique :

$$f = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{L} \rho(r)\, e^{i2\pi Hr\cos\theta}\, r^2 d\phi \sin\theta \, d\theta \, dr \Leftrightarrow \quad f = 2\pi \int_0^{\pi}\int_0^{L} \rho(r)\, e^{i2\pi Hr\cos\theta}\, r^2 \sin\theta \, d\theta \, dr$$

$$f = -2\pi \int_0^{\pi}\int_0^{L} \rho(r)\, e^{i2\pi Hr\cos\theta}\, r^2 d(\cos\theta) d\theta \, dr$$ on pose $X = \cos\theta$:

$$f = -2\pi \int_1^{-1}\int_0^{L} \rho(r)\, e^{i2\pi HrX}\, r^2 dX \, dr \quad \Leftrightarrow \quad f = -2\pi \int_0^{L} \rho(r)\, r^2 \left[\frac{e^{i2\pi HrX}}{i2\pi Hr}\right]_1^{-1} dr$$

$$f = -2\pi \int_0^{L} \rho(r)\, r^2 \left(\frac{e^{-i2\pi Hr} - e^{-i2\pi Hr}}{i2\pi Hr}\right) dr \qquad \boxed{f = 4\pi \int_0^{L} \rho(r)\, r^2 \left(\frac{\sin(2\pi Hr)}{2\pi Hr}\right) dr}$$

pour H, $\rho(r) = \psi^*(r)\,\psi(r) = \dfrac{1}{\pi (a_0)^3} e^{-2r/a_0}$ avec a_0 : rayon de Bohr de H

$$f = \frac{4}{a_0^{\,3}} \int_0^{\infty} e^{-2r/a_0}\, r^2 \left(\frac{\sin(2\pi Hr)}{2\pi Hr}\right) dr \qquad f = \frac{-2i}{2\pi H\, a_0^{\,3}} \int_0^{\infty} e^{-2r/a_0}\, r \left(e^{i2\pi Hr} - e^{-i2\pi Hr}\right) dr$$

$$f = \frac{-2i}{2\pi H\, a_0^{\,3}} (A - B) \text{ avec } A = \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{2}{a_0} - i2\pi H\right) r}\, r\, dr \text{ et } B = \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{2}{a_0} + i2\pi H\right) r}\, r\, dr$$

A et B sont de la forme $C = \int_0^{\infty} e^{-zr}\, r\, dr$ avec $z = \dfrac{2}{a_0} - i2\pi H$ (A) et $z = \dfrac{2}{a_0} + i2\pi H$ (B).

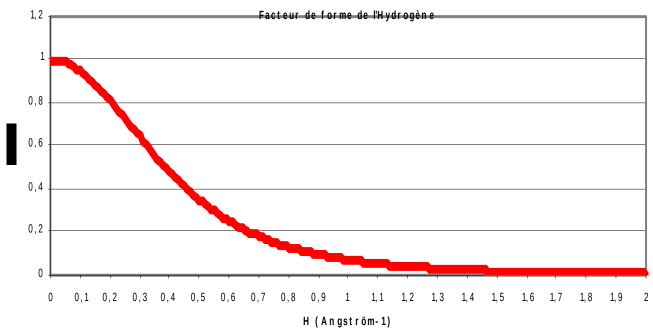
En intégrant par parties: $C = \int_0^{\infty} e^{-zr}\, r\, dr = \left[-r\dfrac{e^{-zr}}{z}\right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -\dfrac{e^{-zr}}{z}\, dr = 0 - \left[\dfrac{e^{-zr}}{z^2}\right]_0^{\infty} = \dfrac{1}{z^2}$

D'où :

$$f = \frac{-2i}{2\pi H\, a_0^{\,3}} (A - B) \Leftrightarrow f = \frac{-2i}{2\pi H\, a_0^{\,3}} \left(\frac{1}{(2/a_0 - i2\pi H)^2} - \frac{1}{(2/a_0 + i2\pi H)^2}\right)$$

$$f = \frac{-2i}{2\pi H\, a_0^{\,3}} \left(\frac{8/a_0 * i2\pi H}{\left(4/a_0^{\,2} - 4\pi^2 H^2\right)^2}\right) = \frac{16}{a_0^{\,4}} \frac{1}{\left(4/a_0^{\,2} + 4\pi^2 H^2\right)^2}$$

et finalement $\qquad f(H) = 16/\left(4 + (2\pi H)^2 a_0^{\,2}\right)^2$



II - Réseau hexagonal : Structure du graphite

Le graphite cristallise dans le système hexagonal (a = 2,45Å, c = 6,70Å).
Les atomes de carbone dans la maille ont les coordonnées suivantes :

C_1: 0, 0, 0 ; C_2 : 2/3, 1/3, 0
C_3 : 0, 0, 1/2 ; C_4 : 1/3, 2/3, 1/2

1) Calculer les paramètres réciproques.

Tenseur métrique :

$$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} \vec{a}.\vec{a} & \vec{a}.\vec{b} & \vec{a}.\vec{c} \\ \vec{b}.\vec{a} & \vec{b}.\vec{b} & \vec{b}.\vec{c} \\ \vec{c}.\vec{a} & \vec{c}.\vec{b} & \vec{c}.\vec{c} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \quad \vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos\gamma & 0 \\ a^2\cos\gamma & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

$$\text{A.N. } \vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} 6{,}0025 & -3{,}0013 & 0 \\ -3{,}0013 & 6{,}0025 & 0 \\ 0 & 0 & 44{,}8900 \end{pmatrix}$$

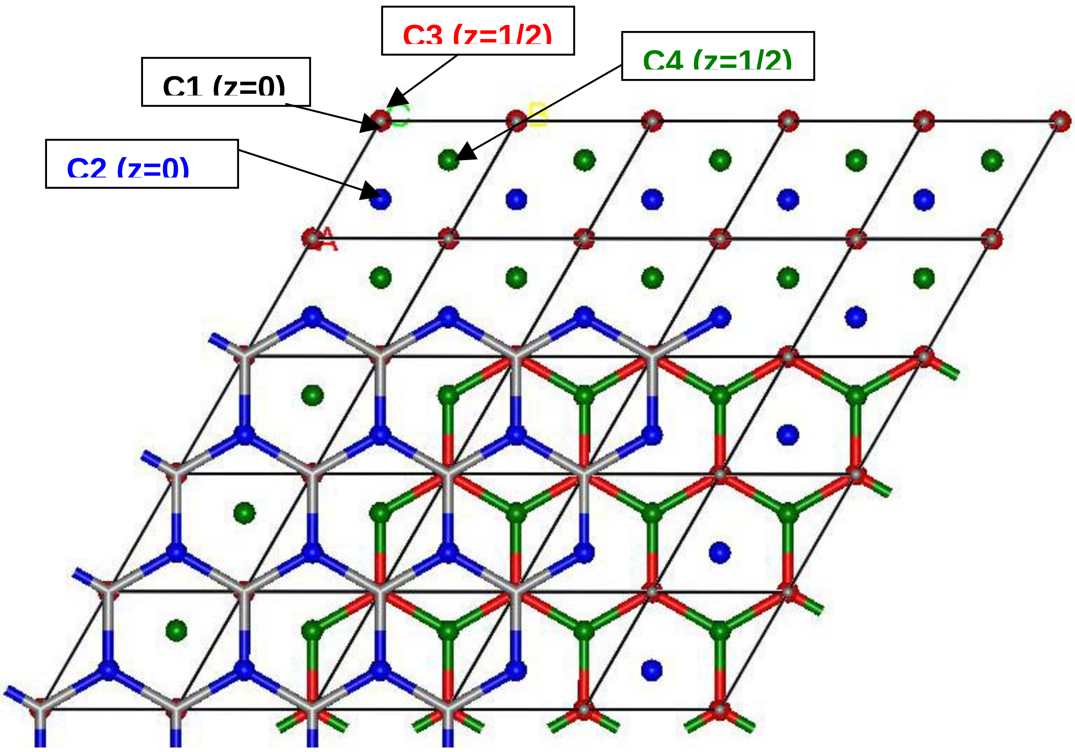
$$\vec{\vec{g}}^* = \vec{\vec{g}}^{-1} = \begin{pmatrix} 0{,}222130 & 0{,}111265 & 0 \\ 0{,}111265 & 0{,}222130 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}022277 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{\vec{g}}^* = \begin{pmatrix} \vec{a}^*.\vec{a}^* & \vec{a}^*.\vec{b}^* & \vec{a}^*.\vec{c}^* \\ \vec{b}^*.\vec{a}^* & \vec{b}^*.\vec{b}^* & \vec{b}^*.\vec{c}^* \\ \vec{c}^*.\vec{a}^* & \vec{c}\ .\vec{b}^* & \vec{c}^*.\vec{c}^* \end{pmatrix}$$

par identification des éléments g_{ij} :

a^* = 0,47130634 Å^{-1} b^* = 0,47130634 Å^{-1} c^* = 0, 0,14925373Å^{-1}

α^* = 90° β^* = 90° γ^* = 60°

2) Représenter dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) la structure du graphite en utilisant la périodicité de la maille.



Montrer que les atomes de carbone se trouvent au sommet d'hexagones.
Calculer la distance C_1- C_2.

D'après la projection, les feuillets hexagonaux sont formés de plans (C1-C2) à z=0 et (C3-C4) à z=1/2. C1-C2 et C3-C4 forment des hexagones si les angles autour des carbones font 120°.

a) Calcul des distances Ci-Cj :

$$d_{1-2} = \sqrt{{}^t\vec{r}_{1-2}\ \vec{\vec{g}}\,\vec{r}_{1-2}} \quad \text{avec} \quad {}^t\vec{r}_{1-2} = (x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$$

$$d^2_{1-2} = {}^t\vec{r}_{1-2}\ \vec{\vec{g}}\,\vec{r}_{1-2} = (2/3, 1/3, 0)\begin{pmatrix} 6{,}00250 & -3{,}00125 & 0 \\ -3{,}00125 & 6{,}00250 & 0 \\ 0 & 0 & 44{,}89000 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} = 2{,}000\text{Å}^2$$

$\Rightarrow$ d_{1-2} = 1,415Å   et pareillement $\Rightarrow$ d_{3-4} = 1,415Å

$\Rightarrow$ d_{1-3} = 3,350Å   et $\Rightarrow$ d_{1-4} = 3,637Å

a) Calcul de l'angle C2-C1-C2'

Il faut d'abord identifier les coordonnées des 2 carbones C2 liés à C1:

C2 : (2/3, 1/3, 0)   et C2' = (-1/3, 1/3, 0) d'après la projection.

$$\theta_{2-1-2} = Ar\cos\left(\frac{\sqrt{{}^t\vec{r}_{1-2}\ \vec{\vec{g}}\,\vec{r}_{1-2'}}}{\sqrt{{}^t\vec{r}_{1-2}\ \vec{\vec{g}}\,\vec{r}_{1-2}}\sqrt{{}^t\vec{r}_{1-2'}\ \vec{\vec{g}}\,\vec{r}_{1-2'}}}\right) = Ar\cos\left(\frac{-1{,}000}{1{,}414 * 1{,}414}\right) = 120°$$

3) Donner l'expression du facteur de structure F(h, k, l).
Discuter les valeurs de F(h, k, l) en fonction de la parité de l et de relations impliquant h - k (ou h + 2k, ou k + 2h).

Par définition le facteur de structure est : $F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Na} f_j(H)\, e^{i2\pi \vec{H}.\vec{r}_j}$

avec f_j : facteur de forme de l'atome j (fonction de $H = 2\sin\theta/\lambda$)

Na : nombre d'atomes j situés aux positions $\vec{r}_j$ dans la maille

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{4} f_C(hkl)\, e^{i2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j)}$$

avec C_1: 0, 0, 0 ; C_2 : 2/3, 1/3, 0
C_3 : 0, 0, 1/2 ; C_4 : 1/3, 2/3, 1/2

$$F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[1 + e^{i2\pi(2h/3 + k/3)} + e^{i2\pi(l/2)} + e^{i2\pi(h/3 + 2k/3 + l/2)}\right]$$
$$F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[1 + e^{i2\pi(2/3h + 1/3k)} + (-1)^l + e^{i2\pi(1/3h + 2/3k + 1/2l)}\right]$$
$$F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[\left(1 + (-1)^l\right) + e^{i2\pi(2h/3 + k/3)} + (-1)^l e^{i2\pi(h/3 + 2k/3)}\right]$$

Si h - k = m   *i.e.* k = h - m (m : Entier relatif):

$$F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[\left(1 + (-1)^l\right) + e^{i2\pi(h - m/3)} + (-1)^l e^{i2\pi(h - 2m/3)}\right]$$

$$h \in Z \Rightarrow e^{i2\pi h} = 1 \qquad F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[\left(1 + (-1)^l\right) + e^{i2\pi m/3} + (-1)^l e^{i4\pi m/3}\right]$$

$$e^{i4\pi m/3} = e^{i6\pi m/3} e^{-i2\pi m/3} = 1 * e^{-i2\pi m/3}$$

soit : $F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[\left(1 + (-1)^l\right) + \left(e^{i2\pi m/3} + (-1)^l e^{-i2\pi m/3}\right)\right]$

si l = 2n : $F(\vec{H}) = f_C(hkl)\left[2 + 2\cos(2\pi m/3)\right]$

si m = 3n ($n \in Z$), $F(\vec{H}) = 4 f_C(H)$

m = 3n+1 ($n \in Z$) $F(\vec{H}) = 3 f_C(H)$

m = 3n+2 ($n \in Z$) $F(\vec{H}) = 1 f_C(H)$

si l = 2n+1 : $F(\vec{H}) = 2 f_C(hkl)\sin(2\pi m/3)$

si m = 3n ($n \in Z$), $F(\vec{H}) = 0$

m = 3n+1 ($n \in Z$) $F(\vec{H}) = \sqrt{3} f_C(H)$

m = 3n+2 ($n \in Z$) $F(\vec{H}) = \sqrt{3} f_C(H)$

BILAN : $F(\vec{H}) = 0$ **si h-k = 3n et l = 2n+1 "condition d'extinction"**

$F(\vec{H}) \neq 0$ **si h-k = 3n+1 ou h-k = 3n+2 ou l = 2n "condition de présence"**

4) On réalise une expérience de diffraction sur le graphite avec la radiation Kα du cuivre (λ = 1,54 Å). Si on explore l'espace réciproque selon la direction (0, 0, l), quelles réflexions de Bragg seront observées ?

On observera les réflexions vérifiant

1) la condition de présence h k l avec h - k = 3n+1 ou h - k = 3n+2 ou l = 2n

$\Rightarrow$ pour les réflexions axiales 0 0 l : l = 2n

2) les réflexions telles que l'angle de Bragg θ pour la radiation Cu(Kα) soit accessible :

Loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ avec $d_{hkl} = 1/d^*_{hkl}$

$$d^{*2}_{hkl} = \vec{H}\ \vec{\vec{g}}\ {}^t\vec{H} = (h,k,l)\begin{pmatrix} 0{,}222130 & 0{,}111065 & 0 \\ 0{,}111065 & 0{,}222130 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}022277 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

Pour une réflexion axiale :

$$d^{*2}_{hkl} = (0,0,l)\begin{pmatrix} 0{,}222130 & 0{,}111065 & 0 \\ 0{,}111065 & 0{,}222130 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}022277 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ l \end{pmatrix} = 0{,}022277 * l^2$$

et $d_{hkl} = 1/(c*l)$ soit $d_{hkl} = c/l$

Loi de Bragg : $2c/l \sin\theta_{max} = \lambda$ $\Rightarrow l = 2c/\lambda \sin\theta_{max}$

l'angle 2θ entre faisceaux incident et diffracté ne peut dépasser 180°

$\Rightarrow \theta_{max} = 90°$ et donc $l_{max} < 2c/\lambda$ A.N. $l_{max} < 8{,}7$

On observera donc les réflexions 0 0 2, 0 0 4, 0 0 6 et 0 0 8.

5) Donner les deux réflexions de Bragg les plus fortes dans la direction (h, 0, 0).

On n'observe que les réflexions dont l'angle de Bragg θ pour Cu(Kα) est accessible :

$$d^{*2}_{h00} = (h,0,0)\begin{pmatrix} 0{,}222130 & 0{,}111065 & 0 \\ 0{,}111065 & 0{,}222130 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}022277 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow d_{h00} = \frac{1}{h\sqrt{0{,}222130}} = \frac{1}{h\,a^*}$$

et donc $2d_{h00}\sin\theta_{max} = \lambda \quad \Rightarrow \quad h < \frac{2}{\lambda\,a^*} = 2{,}76$

Il n'y a que 2 facteurs de structure mesurables, $F(2\ 0\ 0) = 1f_C < F(1\ 0\ 0) = 3f_C$.