

Diffusion et diffraction

Sylvain Ravy

Laboratoire de Physique des Solides

Université Paris-Saclay, CNRS

sylvain.ravy@universite-paris-saclay.fr

A. Interaction Quanton/Matière

1. Les quantons
2. Absorption et diffusion
3. Diffusion Thomson

B. Diffusion par un atome

1. Interférences
2. Facteur de diffusion
3. Diffusion résonante

C. Diffusion par un corps quelconque

1. Fonction de corrélation de paire
2. Amplitude diffusion
3. Cristal périodique
4. Désordres

Caractéristiques des quantons

Description

Champ électromagnétique

$$E = E_0 \exp(i(k \cdot r - \omega t))$$

Énergie E

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\lambda(\text{\AA}) = 12398/E(\text{keV})$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA}, E = 12,4 \text{ keV}$$

$$\nu = 10^{18} \text{ Hz}$$

Impulsion p

$$p = \hbar k \left(= \frac{h\nu}{c} \right)$$

$$\frac{k_B T}{E} \quad 300\text{K}$$

$$3 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

Interaction

Charge

$$\sigma_{\text{th}} \sim Z^2 \text{ barn}$$

Moments magnétiques

$$\sigma_d \sim 10^{-6} \text{ barn}$$

Absorption

$$4700 \text{ barn} (Z=28, 1,5 \text{ \AA})$$

Neutrons

Particule

$$\psi \sim \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$E = p^2/2m_n$$

$$\lambda(\text{\AA}) = 0,286/E^{0,5}(\text{eV})$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA}, E = 81,8 \text{ meV}$$

$$\lambda = 2 \text{ \AA}, E = 20,45 \text{ meV}$$

$$p = \hbar k \left(= m\nu \right)$$

$$\sim 1$$

Noyaux (forte)

$$\sigma_d \sim 5 \text{ barn}$$

Moments magnétiques

$$\sigma_d \sim 3 \text{ barn}$$

Typique : 0,1-1 barn

Électrons

Particule

$$\psi \sim \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$E = p^2/2m_e$$

$$\lambda(\text{\AA}) = 12,265/E^{0,5}(\text{eV})$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA}, E = 150 \text{ eV}$$

$$\lambda = 0,04 \text{ \AA}, E = 100 \text{ keV}$$

$$p = \hbar k \left(= m\nu \right)$$

$$\sim 10^{-5}$$

Potentiel électrostatique

$$\sigma_d \sim 10^8 \text{ barn}$$

-

Rayons X

Longueur d'ondes utilisées

$$\lambda = 0,1 \text{ \AA} \text{ to } 3 \text{ \AA}$$

et énergie des photons

$$E = \hbar\omega = 120 \text{ keV to } 4 \text{ keV}$$

Typiquement : 4 keV (3.1 \AA) to 30 keV (0.41 \AA)

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}, 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$
$$E[\text{keV}] = 12,398 / \lambda[\text{\AA}]$$

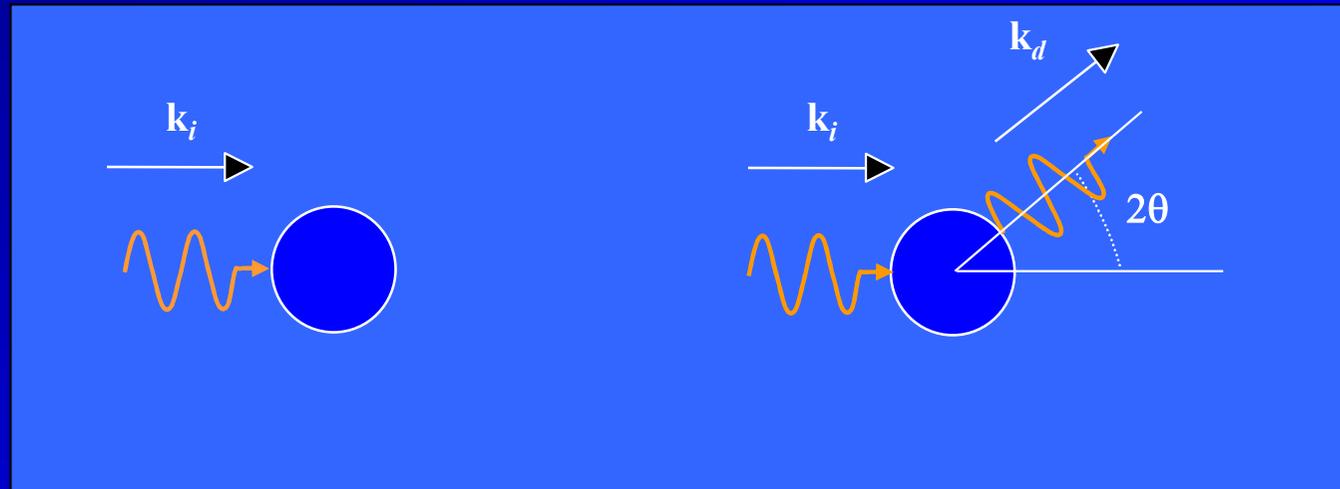
A- Interaction Quanton-Matière
1 Absorption et diffusion

Interaction Quanton-Matière

« Element of modern x-ray physics »

J. Als-Nielsen et D. McMorrow

Deux processus d'interaction Absorption et diffusion



Le quanton (photon) disparaît
(conservation E et p...)

Le quanton (onde) change de
direction de propagation
(interférence : diffraction)

Diffusion élastique, diffusion inélastique

Diffusion élastique :

L'état interne des particules
ne change pas
durant la collision

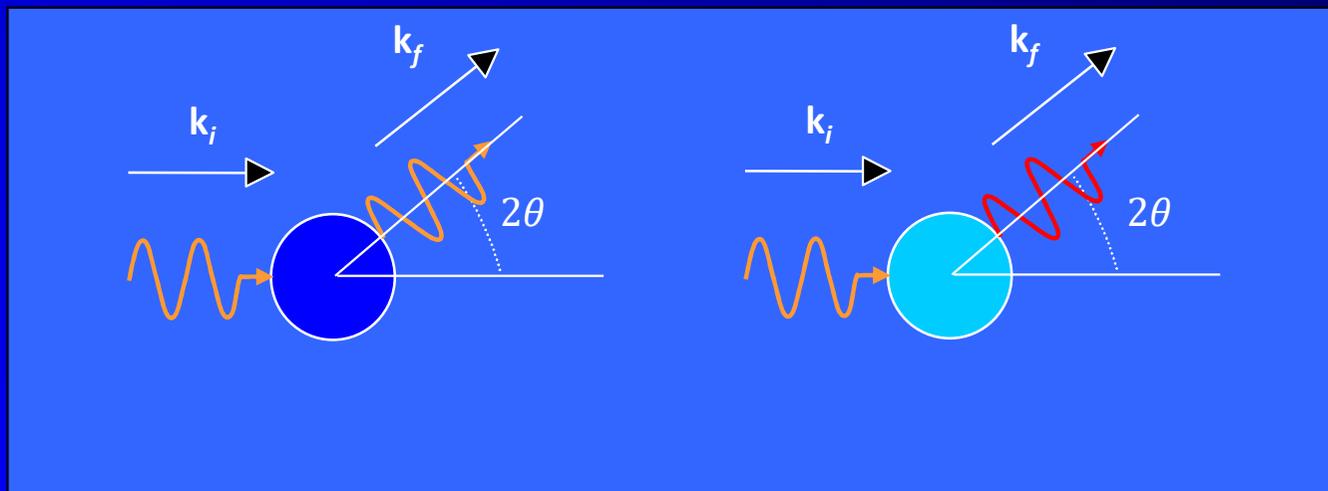
Mécanique quantique II, p. 894
C. Cohen-Tannoudji,
B. Diu,
Frank Lalœ

Diffusions Thomson, Rayleigh : **élastiques**

Diffusions Compton, Raman, Brillouin : **inélastiques**

Cohérent

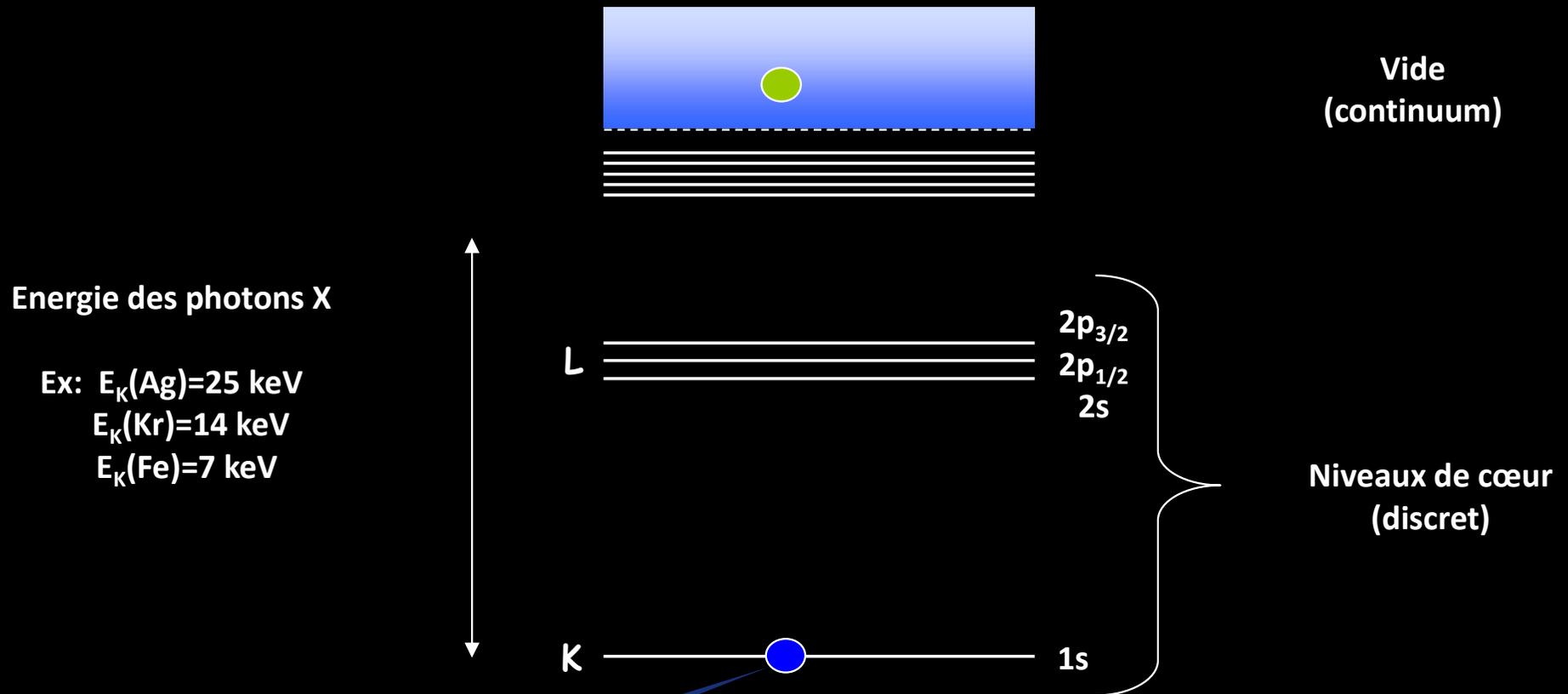
Incohérent



La cible ne change pas d'état.
En général $k_i = k_f$

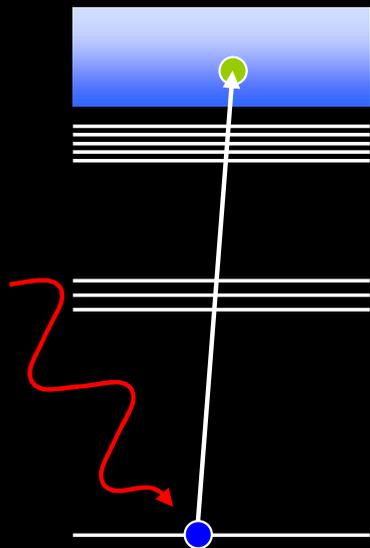
La cible change d'état.
 $k_i \neq k_f$

Les électrons dans un atome

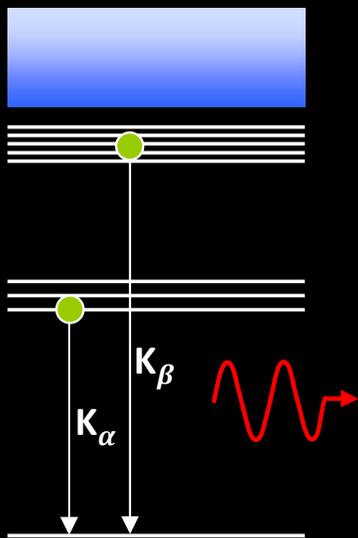


Absorption

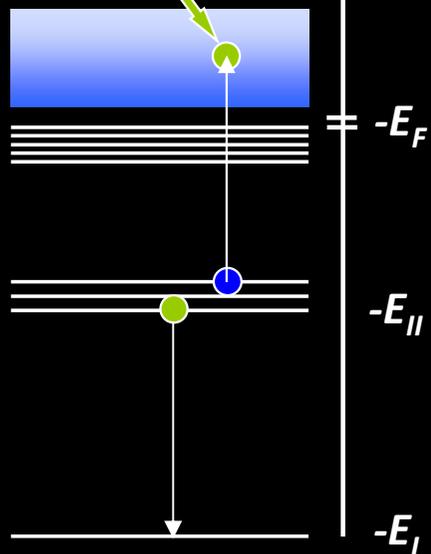
Effet photoélectrique



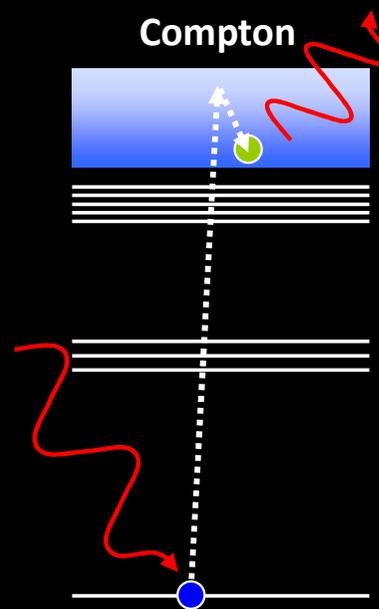
Fluorescence



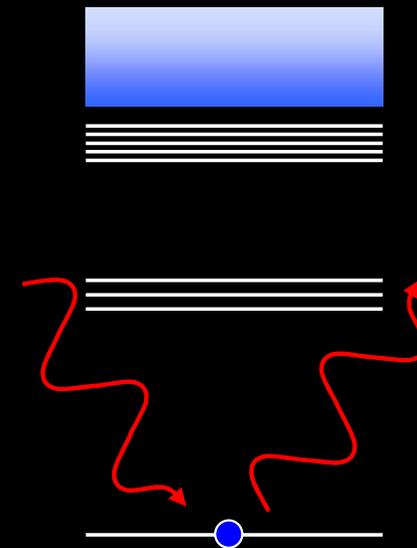
Electron Auger



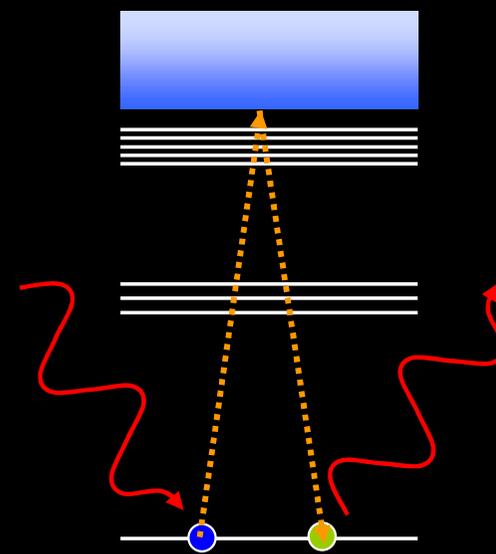
Diffusion Compton



Diffusion Thomson



Diffusion résonante



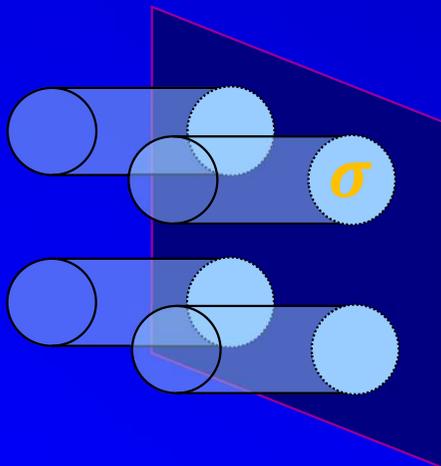
Diffusion

Sections efficaces

Section efficace de diffusion :
(différentielle)

$$dN_d = \phi(z) \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

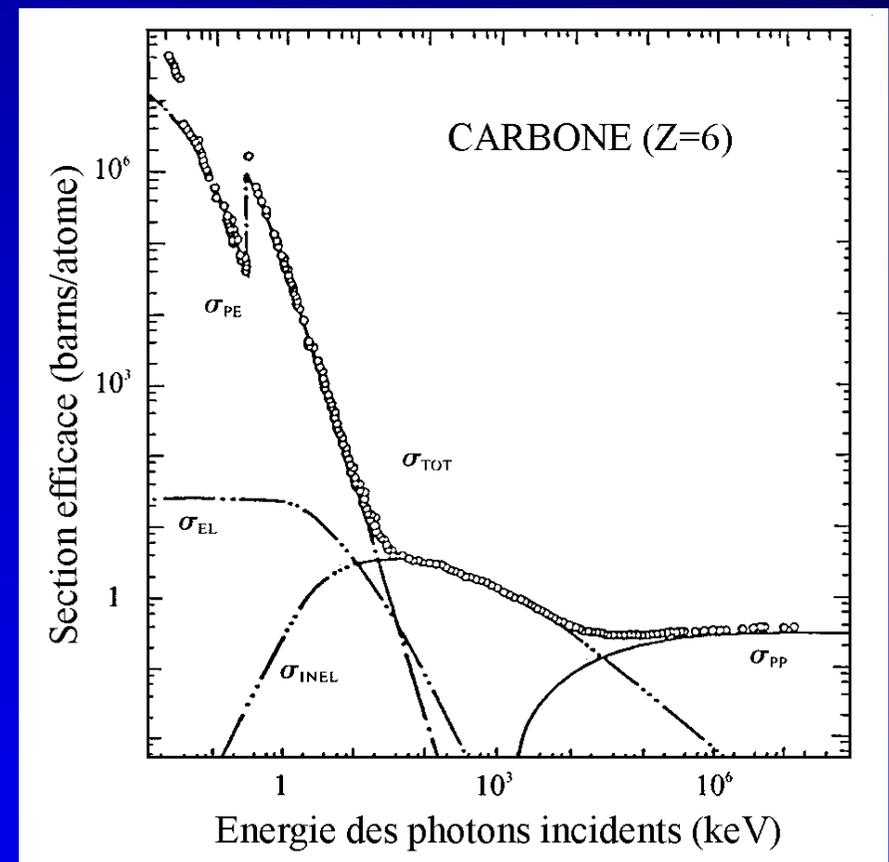
Flux incident :
en Quanton/s/cm²



Unité : le barn 10⁻²⁴ cm²

Section efficace d'absorption :

$$dN_a = \phi(z) N(dz) \sigma_a$$



Section efficace de diffusion

- **Processus de diffusion**

$$dN_d = \phi(z) \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Section efficace différentielle de diffusion



- **Fonction d'onde du quanton diffusé**

$$\psi_d = -\frac{b(\theta)}{r} e^{ik_d r}$$

$b(\theta)$: longueur de diffusion
peut-être complexe : déphasage
Convention $b > 0$

- **Section efficace différentielle**

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} = \frac{k_d}{k_i} |b|^2$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} = |b|^2$$

A-2 Diffusion Thomson

Diffusion Thomson

Photons incidents et diffusés

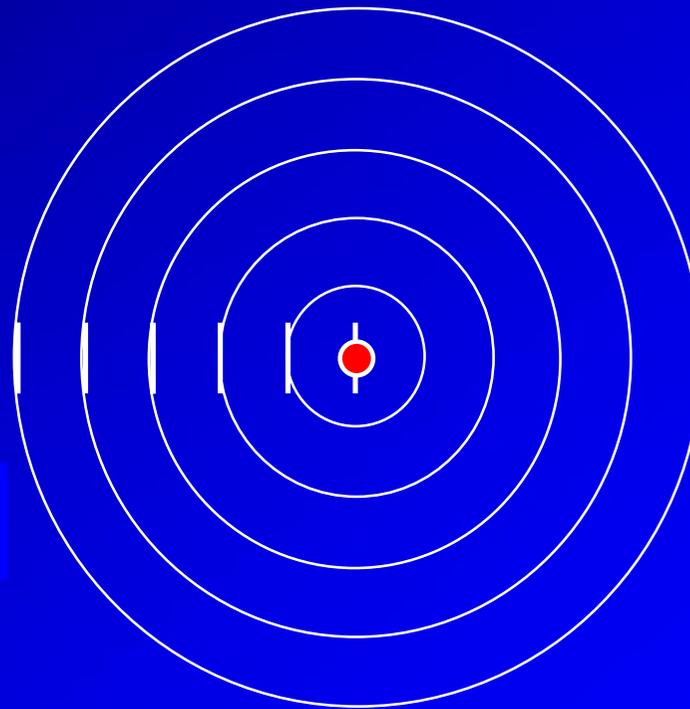
$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_f$$
$$k_i = k_f = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Onde diffusée :
sphérique

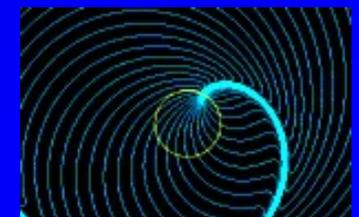
$$\mathbf{E}_f(r, t) = -E_0 \mathbf{e}_f \frac{b}{r} e^{i(k_f r - \omega t)}$$

$$\mathbf{E}_i(r, t) = E_0 \mathbf{e}_i e^{i(k_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

Onde incidente :
plane



Dipôle oscillant



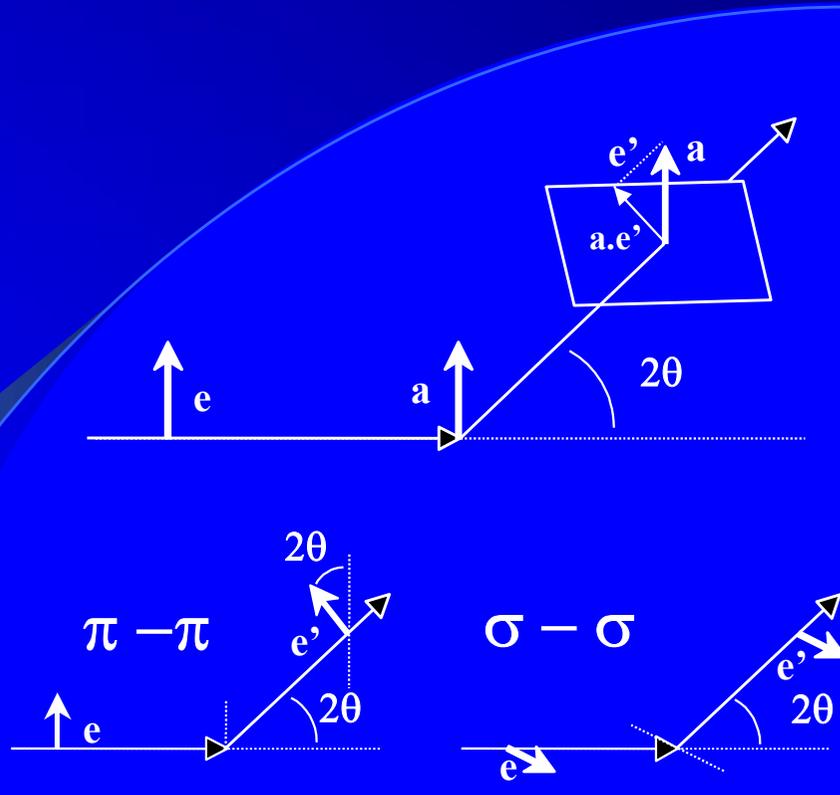
Radiation2D

<https://groups.oist.jp/qwmu/software>

Diffusion Thomson (cohérente)

Longueur de diffusion de Thomson

- Approche classique, n'explique pas l'effet Compton



- En introduisant la longueur de diffusion b_{th} :

- Onde incidente plane

$$E_i(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

- L'électron est soumis à une force :

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = -e\mathbf{E}(0)$$

- Cette charge oscillante crée le champ :

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} (a(t - r/c) \cdot \mathbf{e}') \mathbf{e}'$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = -\frac{b_{th}}{r} E_0 \mathbf{e}' e^{i(\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

$$b_{th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}')$$

Section efficace de diffusion

Section efficace

- Rayon classique de l'électron

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

- Si le rayonnement est polarisé :

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma : \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} &= r_e^2 \\ \pi - \pi : \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} &= r_e^2 \cos^2 2\theta \end{aligned}$$

- Si le rayonnement n'est pas polarisé

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

- Pour un électron « libre » :

$$\sigma = 4\pi r_e^2 \sim 1 \text{ barn}$$

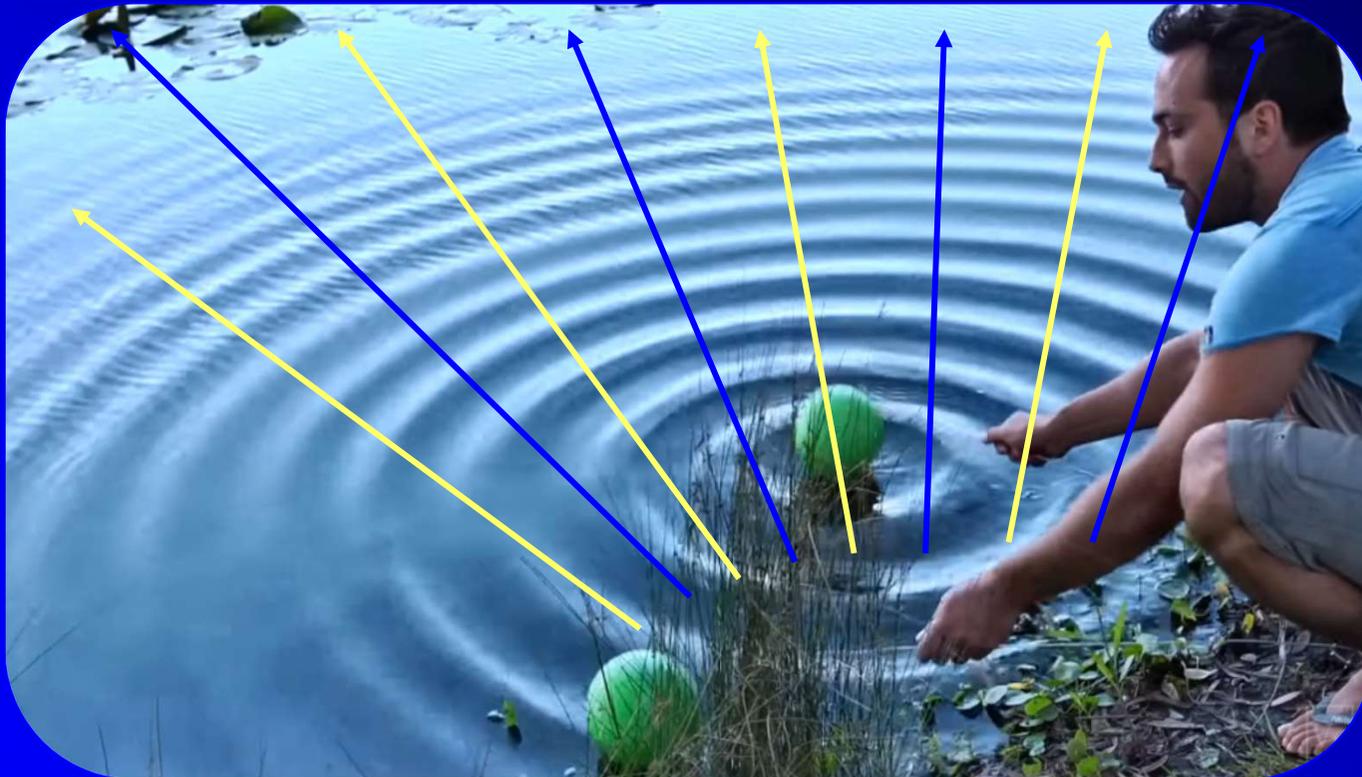
$$b_{th} = r_e (e \cdot e')$$

b_{th} noyau négligeable
car $m_{noyau} \gg m$

B-Diffusion par un atome
1 Interférences

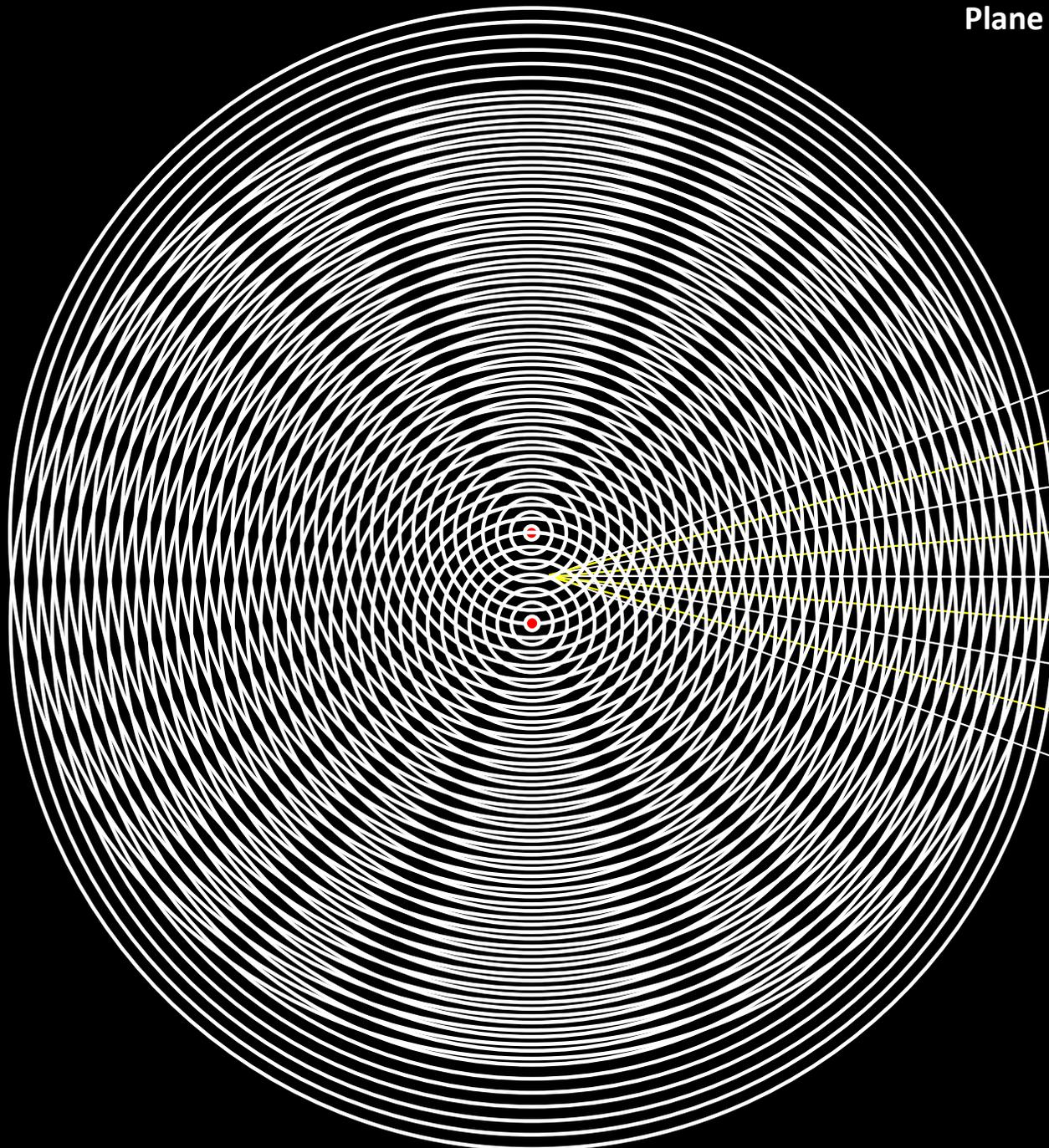
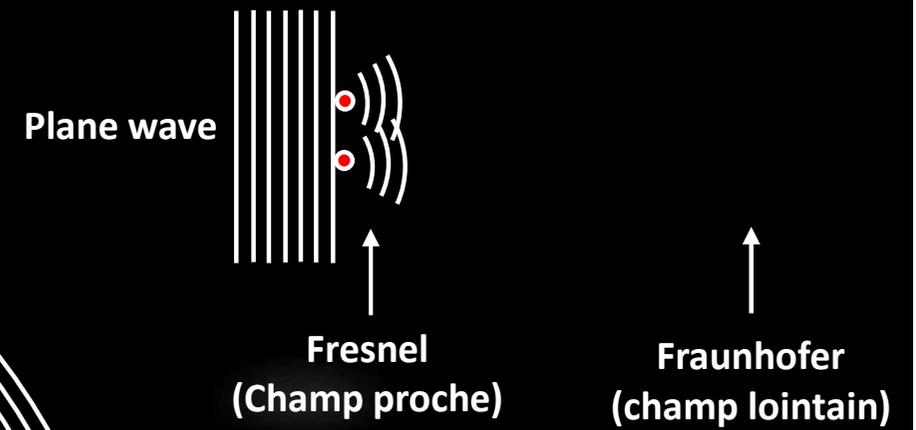
1801 : Thomas Young découvre les interférences

En 1802, il démontre les effets d'interférence grâce à sa
Cuve à ondes (ripple tank)



©Veritasium: <https://www.youtube.com/watch?v=luv6hY6zsd0>

Interferences



1. Diffraction si : $\lambda < a$
2. 2 régimes de diffraction
3. Espace réel et espace de la diffracton sont « réciproque »

Définitions...

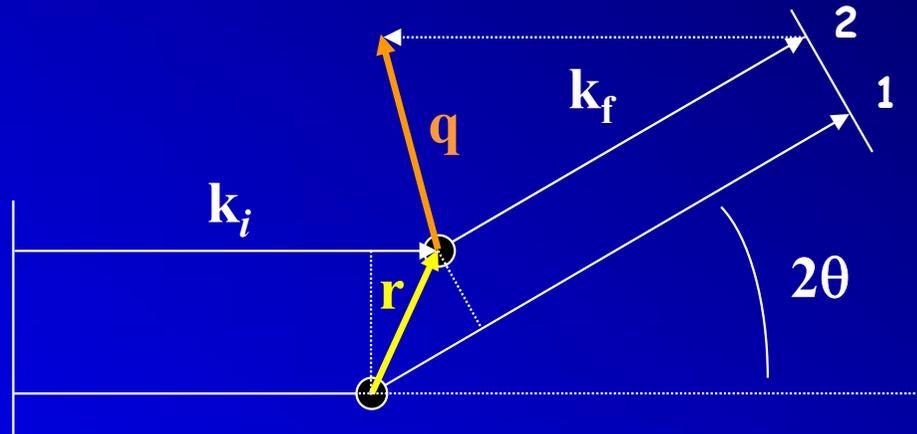
$$a(r, t) = A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi)$$

\mathbf{k} : vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$)

ω : pulsation, fréquence angulaire ($\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$)

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi$: phase

Différence de phase en champ lointain



Différence de phase entre les trajets 2 et 1 :

$$\Delta\phi = k_i \cdot r - k_f \cdot r \quad \Delta\phi = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

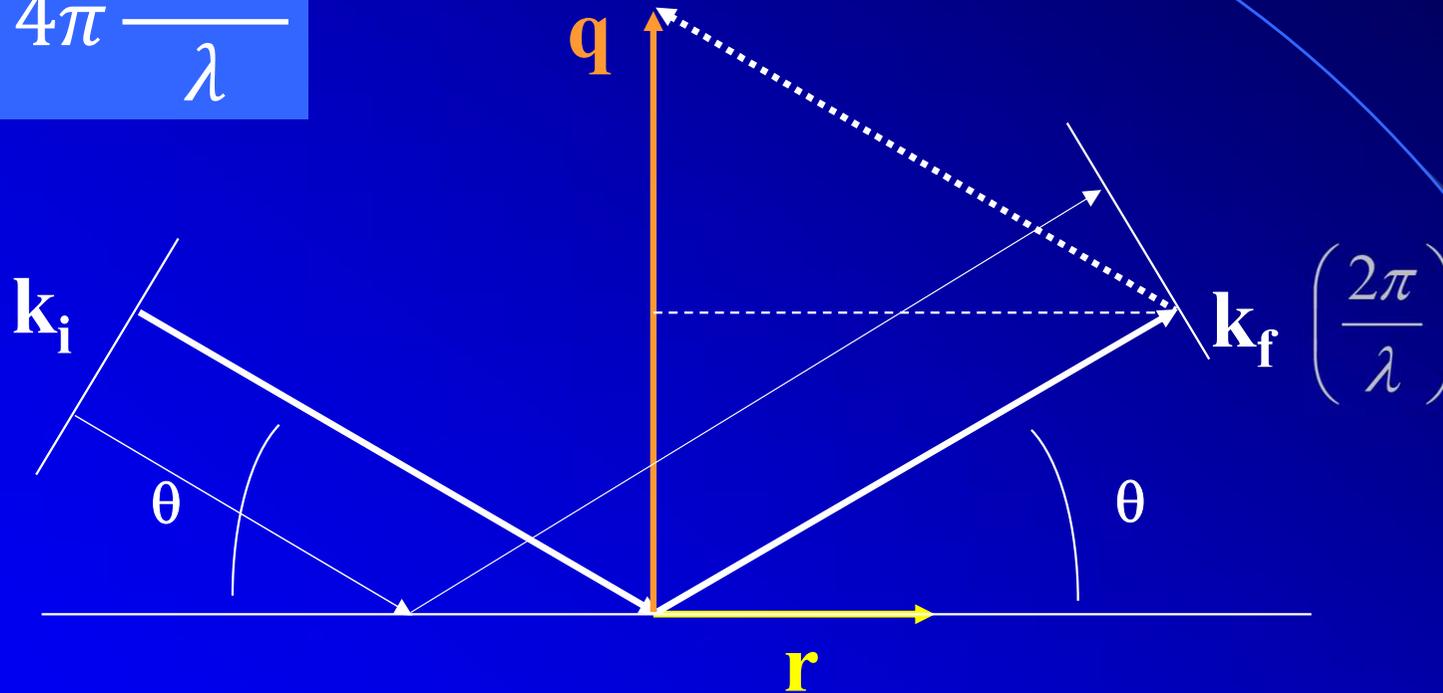
Ne dépend que du :

Vecteur de diffusion

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

Le vecteur de diffusion

$$q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$$



Tous les points d'un plan
orthogonal à q
diffusent en phase

Expression de l'onde résultante

$$a(\mathbf{r}, t) = A_1 \cos(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1) + A_2 \cos(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2) + \dots$$

En pratique, on utilise la **notation exponentielle**

$$a(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re}(A_1 e^{i(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1)} + A_2 e^{i(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2)} + \dots)$$

$$a(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re} \left(e^{i(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \underbrace{(A_1 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + A_2 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2} + \dots)}_{a = |a| e^{i\varphi}} \right)$$

a est l'amplitude complexe

$$a(\mathbf{r}, t) = |a| \cos(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi)$$

L'amplitude complexe

$$a = A_1 e^{-iq \cdot r_1} + A_2 e^{-iq \cdot r_2} + \dots$$

Le **carré de son amplitude** donne l'intensité

$$I = |a|^2$$

Sa **phase** est celle de l'onde diffusée /t à l'origine
et elle est perdue !

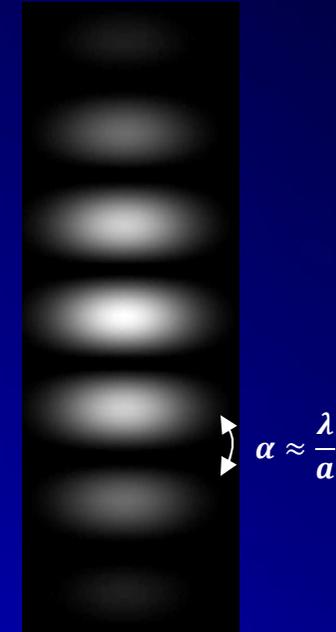
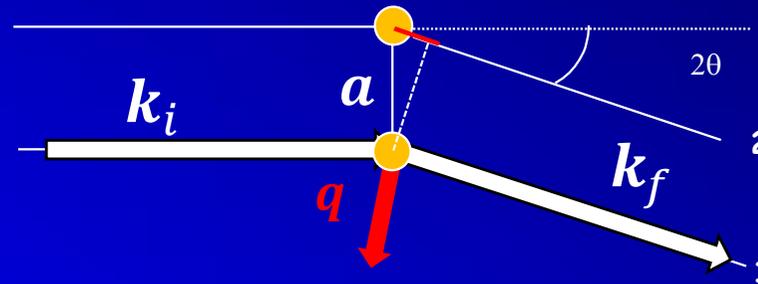
Sous cette forme, les calculs de diffraction reviennent à
calculer des **séries de Fourier** (discret)

$$a = \sum_v e^{-ivq \cdot b}$$

ou des **transformées de Fourier** (continu)

$$a = \int \dots e^{-iq \cdot r} d^3r$$

Diffraction par deux diffuseurs



L'intensité de l'onde diffractée est :

$$I \sim |1 + e^{-iq \cdot a}|^2 = 4 \cos^2 \frac{q \cdot a}{2}$$

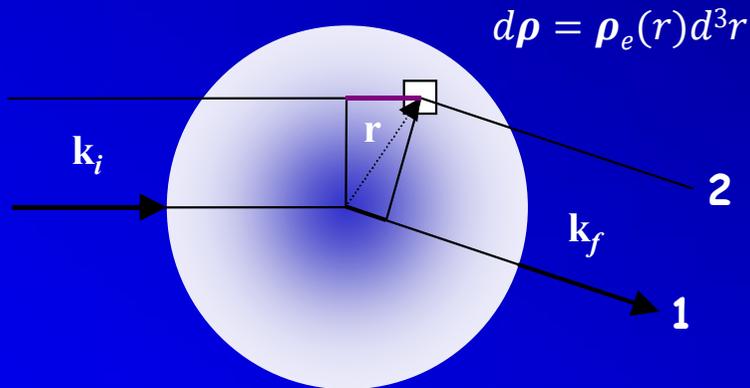
Franges d'interférences ($\theta \ll 1$) :

$$I \sim 4 \cos^2 \left(\frac{\pi a}{\lambda} \theta \right)$$

B-2 Facteur de diffusion atomique

Facteur de diffusion atomique

- Diffusion par une distribution de charge



Onde diffusée est la somme des ondes diffusées par les électrons du volume d^3r

$$b = b_{th} \quad \rho_e(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

$$\Delta\varphi = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

- facteur de diffusion atomique

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho_e(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}$$

$\rho_e(r)$ est la densité électronique de l'atome
 \mathbf{q} vecteur de diffusion

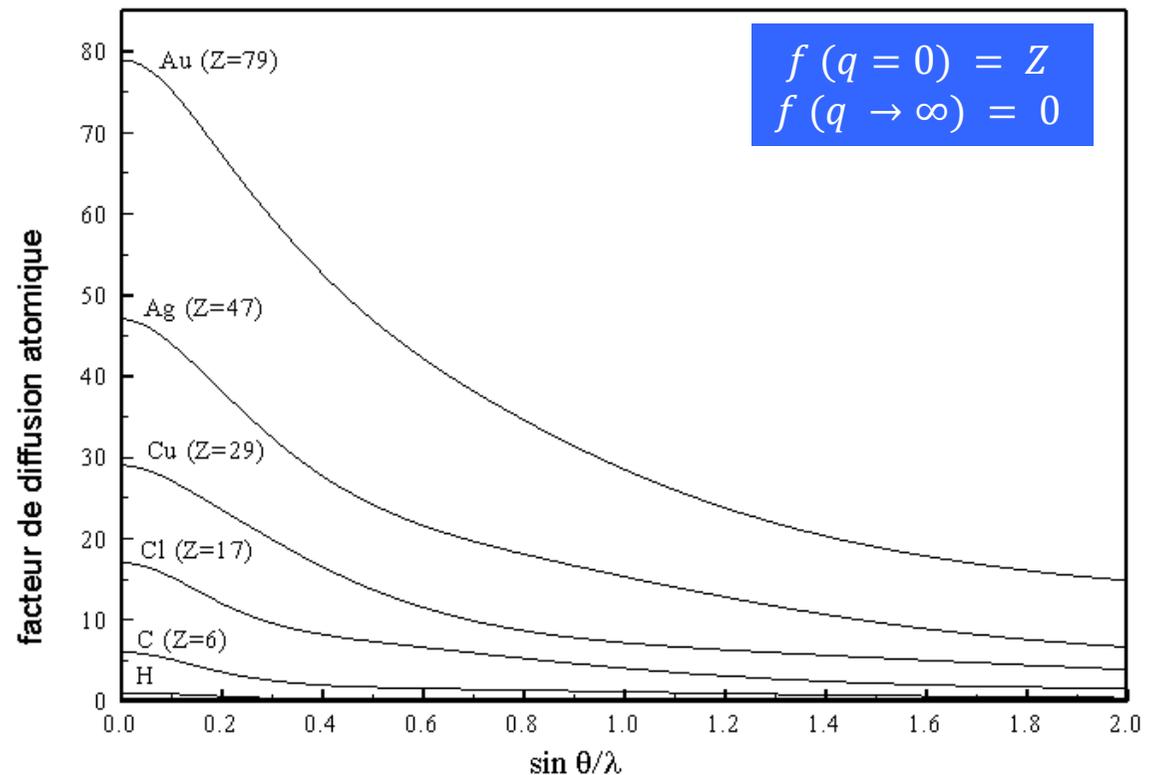
Facteur de diffusion atomique

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$f(\mathbf{q})$: transformée de Fourier de $\rho_e(r)$

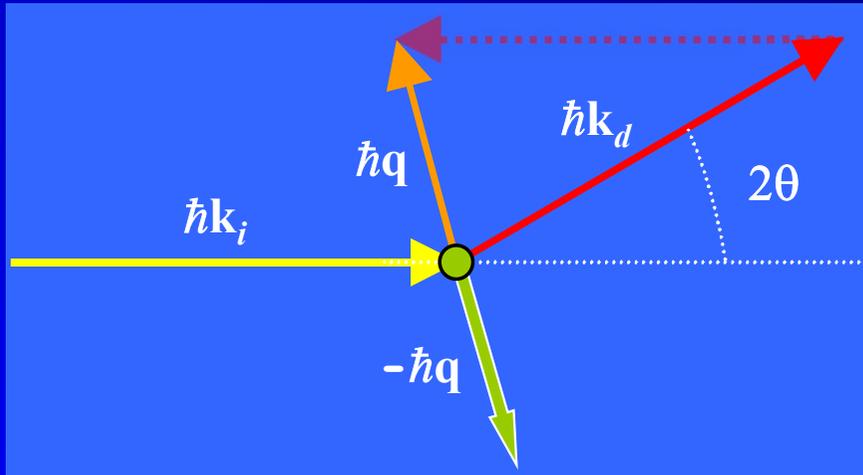
$f(\mathbf{q})$ sont tabulés :

Tables
internationales de
cristallographie



$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

...et la diffusion Compton



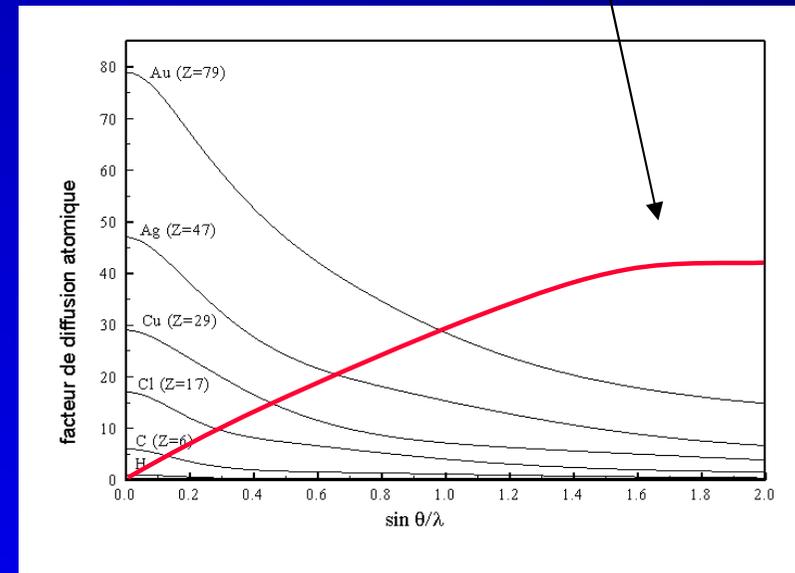
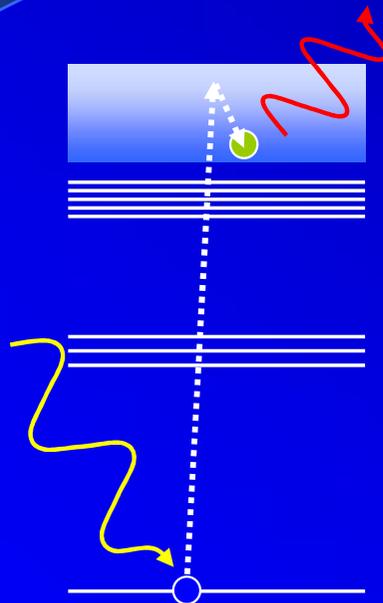
Diffusion inélastique (incohérent)

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta + \frac{2\lambda_i}{mc} p_{iz} \sin \theta$$

Longueur d'onde
Compton

$$\frac{h}{mc} = 0.024 \text{ \AA}$$

Compton plus intense aux grands angles



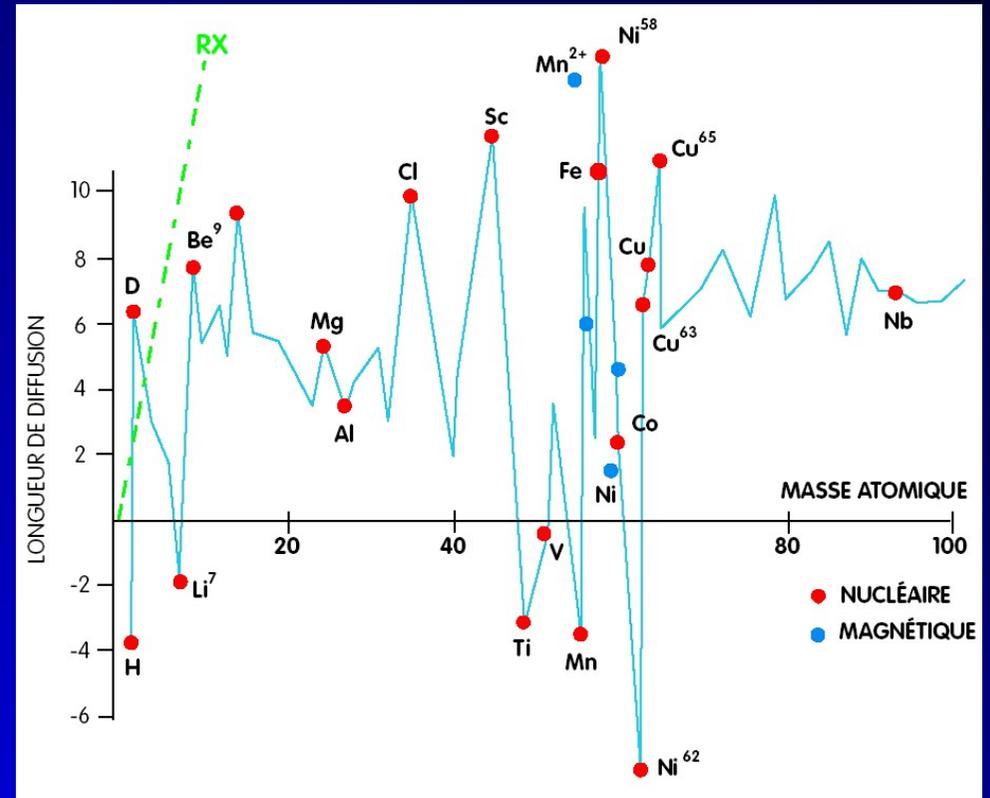
Neutrons: Longueur de diffusion

$$b = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M} \right) \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

Pseudo-potentiel de Fermi
Courte portée (fm).

$$b \sim 5 \text{ fm} \Rightarrow$$
$$\sigma = 4\pi b^2 \sim 3 \text{ barn}$$

$$\sigma_X = Z^2 \text{ barn}$$



- b ne dépend pas de q
 - Éléments légers
- b dépend de l'isotope
 - b peut être négatif

Limitations de la théorie (RX)

$f(\mathbf{q})$ (Thomson) dépend :

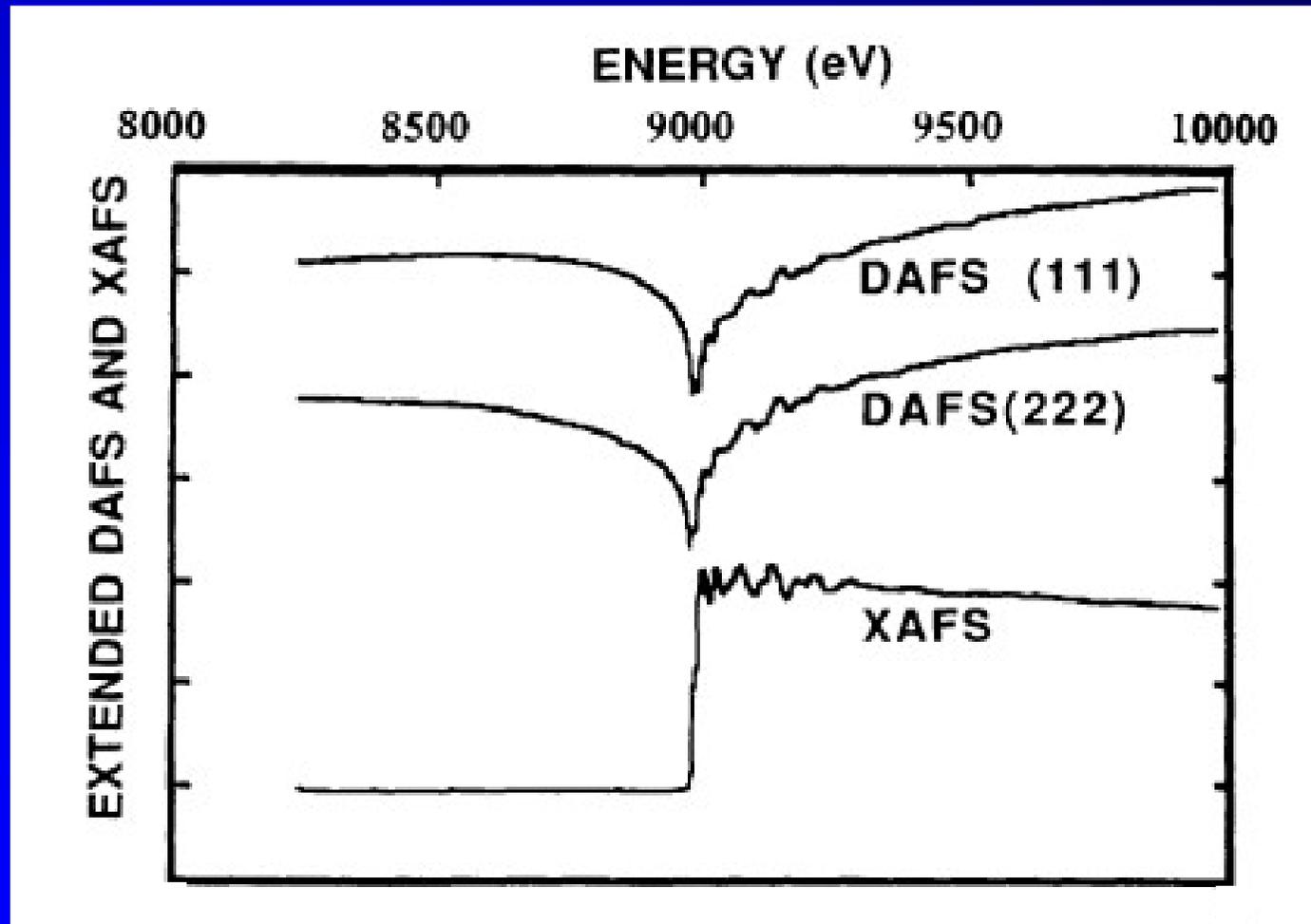
- i) de la **densité électronique**
- ii) du **vecteur de diffusion**

ne dépend pas (directement) de l'énergie...

Mais !...

DAFS : Diffraction Anomalous Fine Structure

Intensité des réflexions (111) et (222) du Cu (25mmx200nm)
au voisinage du seuil K du Cu.



H. Stragier *et al.*, PRL69, 3064 (1992)

B-3 Diffusion résonante

Facteur de diffusion résonant

$$f'(\mathbf{q}, \omega) = f_0(\mathbf{q}) + f'(\mathbf{q}, \omega) + if''(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{anomal})$$

$f'(\mathbf{q}, \omega)$ associé à la dispersion (indice n)



$f''(\mathbf{q}, \omega)$ associé à l'absorption (théorème optique)



Les deux sont reliés par les relations de
Kramers-Kronig



- **Modèle oscillateur amorti**

- Force de rappel $m\omega_0^2\mathbf{r}$, force de friction $-K\mathbf{v}$

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = -e\mathbf{E}(0) - K\mathbf{v} - m\omega_0^2\mathbf{r}$$

- On pose $\mathbf{r}=\mathbf{r}_0e^{-i\omega t}$

$$\mathbf{a} = -\omega^2\mathbf{r}_0e^{-i\omega t} = \frac{e\omega^2\mathbf{E}_0e^{-i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega K}$$

- Le champ diffusé s'écrit

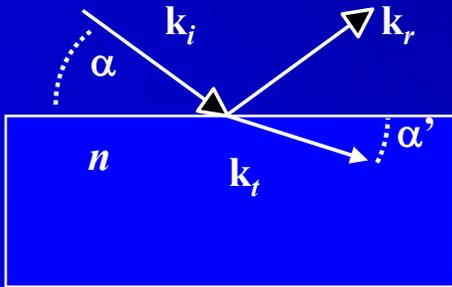
$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0c^2r}(\mathbf{a}(t - r/c)\cdot\mathbf{e}')\mathbf{e}'$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = -\frac{b_{an}}{r}E_0\mathbf{e}'e^{i(k_d r - \omega t)}$$

- La longueur de diffusion est modifiée

$$b_{an} = b_{th} \left(\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega K/m} \right)$$

Indice de réfraction



$$n = n_r + i\beta = 1 - \delta + i\beta$$

$$e^{inkz} = e^{in_r kz} e^{-\beta kz}$$

$$\beta k = \mu/2$$

On montre que :

$$n(\omega) = 1 - \frac{2\pi\rho_d r_0 f(\mathbf{q} = 0, \omega)}{k^2}$$



$$n_r = 1 - \frac{2\pi\rho_d r_0}{k^2} (f_0 + f'(\omega))$$

Réfraction : $\delta = 10^{-5}$



$$\beta = -\frac{2\pi\rho_d r_0}{k^2} f''(\omega)$$

Absorption :

$$f''(\omega) = \frac{\mu(\omega)k}{4\pi\rho_d r_0}$$

Relation de Kramers-Kronig (1926)

Le principe de causalité donne une relation entre f' et f''

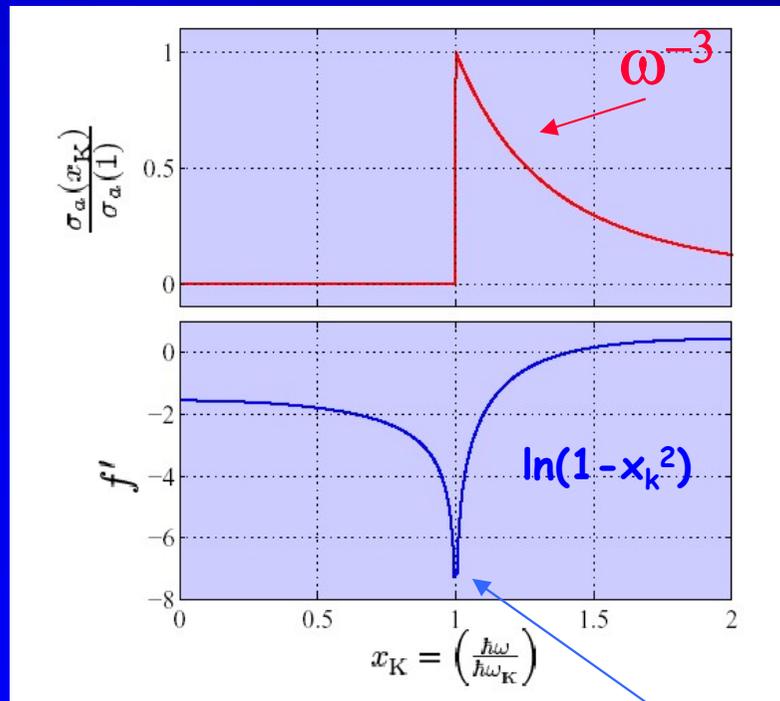
$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$
$$f''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega'$$

P : valeur principale de Cauchy

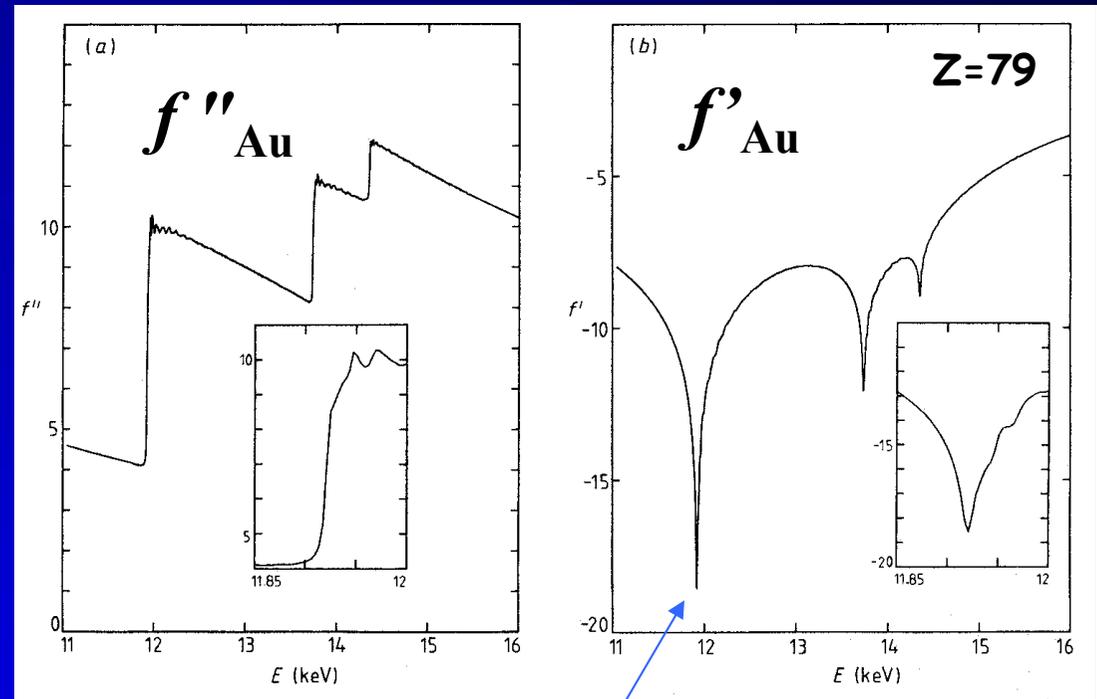
$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\omega - \varepsilon}^{\omega + \varepsilon} \dots$$

Relation de Kramers-Kronig-3

Calcul théorique 2 électrons K



KK à partir de l'absorption

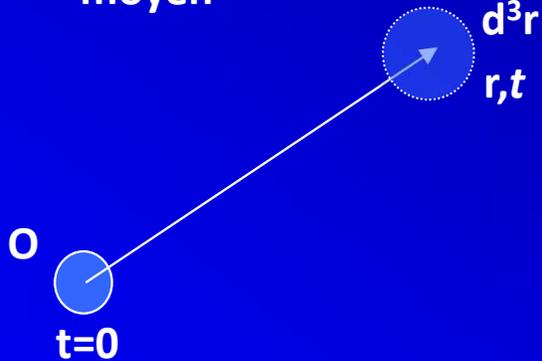


La correction peut être très importante
au voisinage d'un seuil (seuils L de l'or)
Il est essentiel d'en tenir compte dans les
affinements de structure

C-Diffusion par un corps quelconque
1-Fonction de corrélation de paire

Fonctions de corrélation de paire

$v_a = V/N$
Volume atomique
moyen



Fonction de corrélation de paire dépendante du temps

$$\langle dn(\mathbf{r}, t) \rangle = G(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}$$

Moyenne spatiale, statistique, temporelle

$G(\mathbf{r}, t)$: TF dans le temps et dans l'espace par
diffusion de neutron

Fonction de distribution de paire $g(\mathbf{r})$

$$G(\mathbf{r}, t = 0)$$

$$\langle dn(\mathbf{r}, t = 0) \rangle = \delta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{g(\mathbf{r})}{v_a} d^3\mathbf{r}$$

Diffusion des rayons X : TF de $g(\mathbf{r})$

Fonction de corrélation densité-densité : $G(\mathbf{r}, t) \approx \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle$

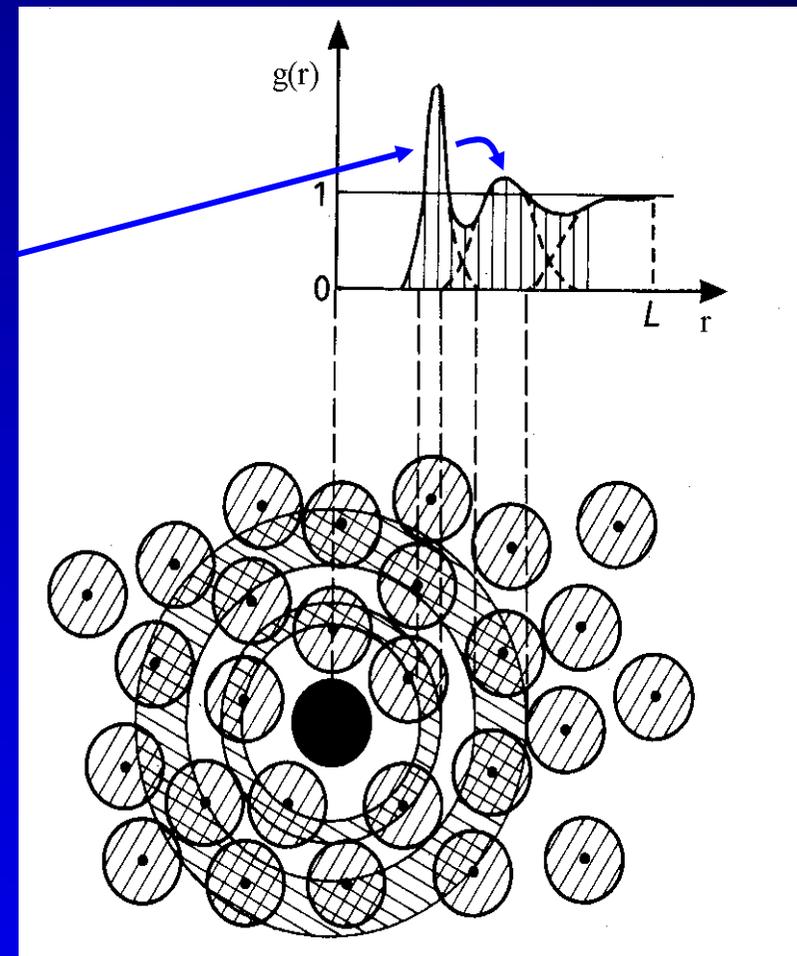
La fonction de distribution de paire

$$dn(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})d^3r + g(\mathbf{r})\rho_a d^3r$$

Pics
premier voisin
deuxième voisin
etc.

Largeur du pic :
fluctuation de distance

Intégrale du pic :
nombre de voisins



Les trois types d'ordre

$$dn(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})d^3r + g(\mathbf{r})\rho_a d^3r$$

• Comportement à grande distance de $g(\mathbf{r})$ définit trois types d'ordre :

• Ordre à courte distance

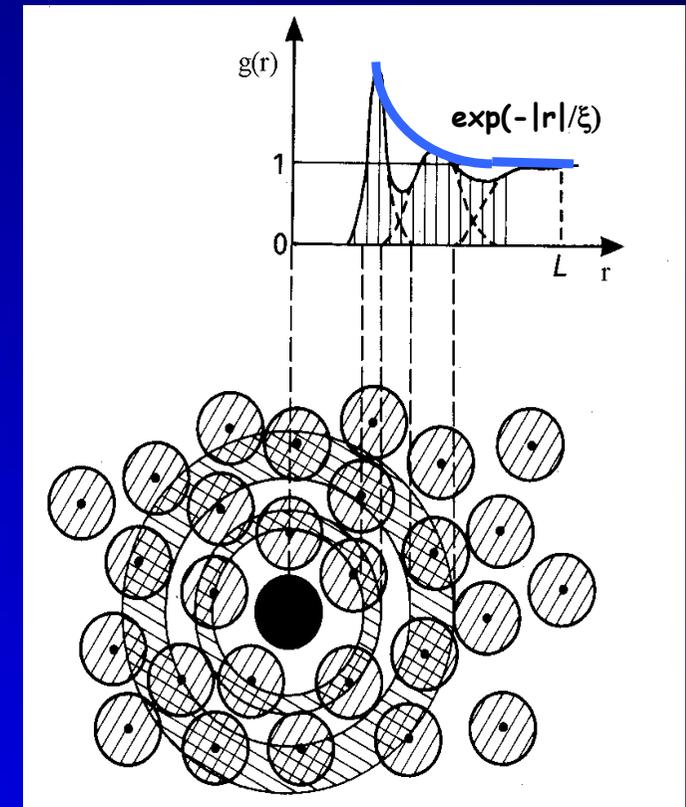
- $g(r) \sim \exp(-|r|/\xi)$
- ξ : longueur de corrélation
- Ex : verre, liquide
- Ordre max. à 1D

• Quasiordre à grande distance

- $g(r) \sim |r|^{-h}$
- Pas d'échelle de longueur
- Ex : Smectiques, cristaux 2D
- Ordre max. à 2D

• Ordre à grande distance

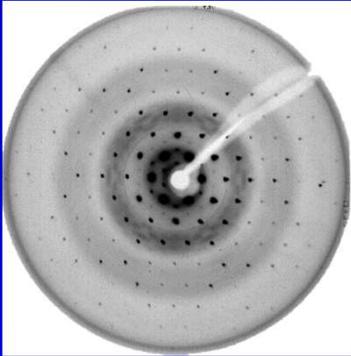
- $g(r)$ n'a pas de limite à l'infini !
- Ex : Cristaux
- Pics de Bragg



Un cristal donne des pics de diffraction... et réciproquement !

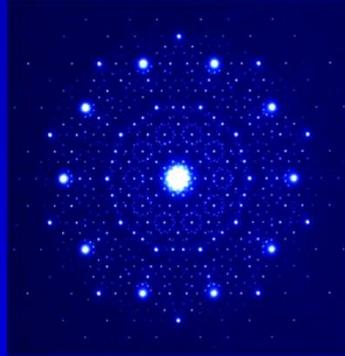
Ordre à grande distance : diffraction

Rayons X



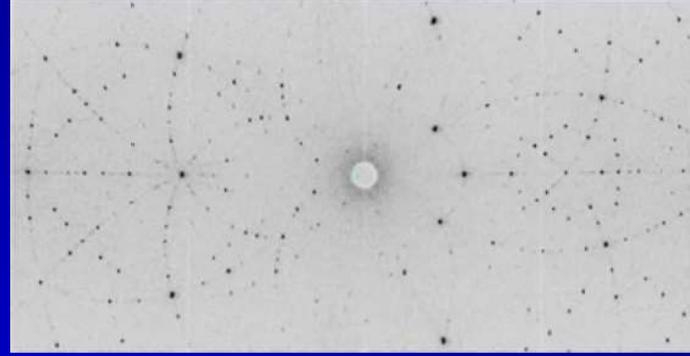
Cristal de C_{60}

Électrons



Quasi-cristal

Neutrons



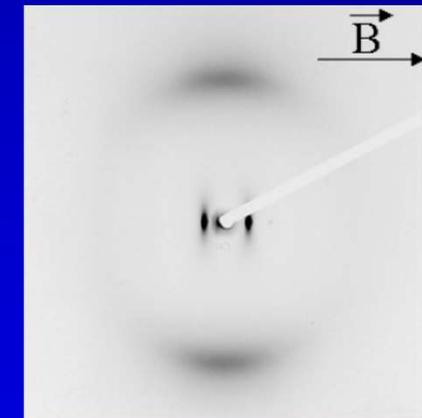
Existence de taches de Bragg
Largeur limitée par la résolution

Sinon : diffusion diffuse

Diffusion répartie
uniformément



Eau



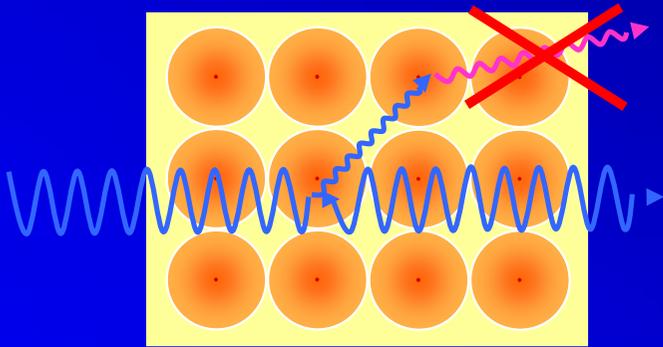
Cristal liquide smectique

2 - Amplitude de diffusion

Diffusion par un corps de structure quelconque

• Approximation cinématique

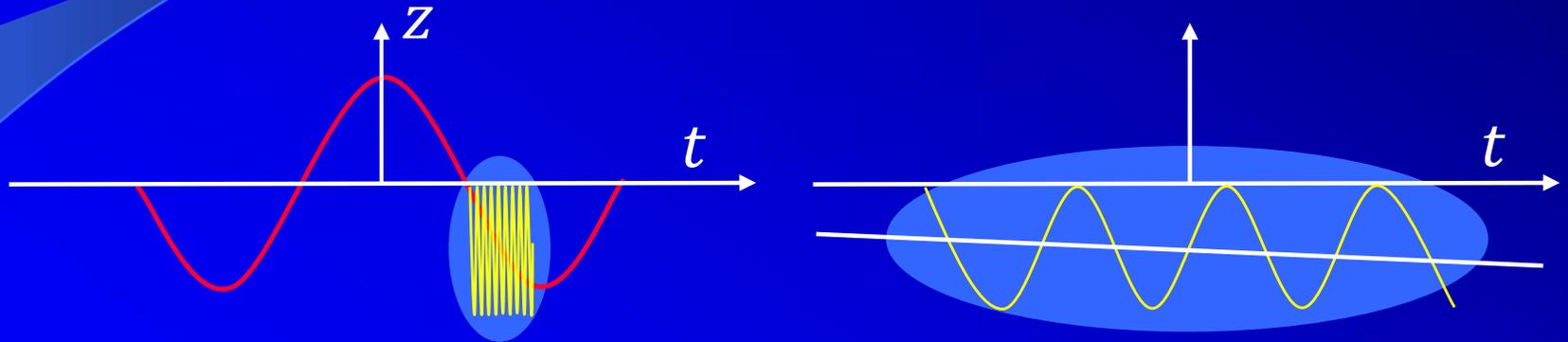
- Intensité du faisceau diffracté, négligée devant celle du faisceau incident
- Pas de diffusion multiple, pas de perte d'intensité (**ne conserve pas l'énergie**, § Born)



- Approximation valable pour de petits cristaux (mosaïque)
- Pas d'approximation → Théorie dynamique

• Approximation statique

- Fréquences des rayons X : 10^{18} Hz
- Fréquences des vibrations atomiques : 10^{12} Hz (THz)



- L'énergie des rayons X est grande devant l'énergie des excitations élémentaires

**Dans l'approximation
cinématique :**

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{th} \left| \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2$$

- L'intégrale est étendue à tout le cristal
- $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{t})\dots$

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

est l'amplitude complexe de diffusion

C'est la transformée de Fourier de
la densité électronique totale

Intensité diffusée

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle |A(\mathbf{q})|^2 \right\rangle_t$$

**Calcul de
l'intensité diffusée**

Fonction de diffusion

Fonction de diffusion $S(\mathbf{q})$

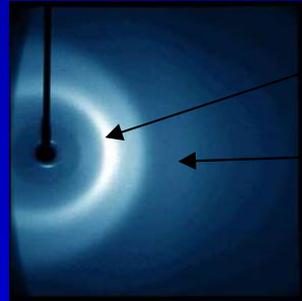
$$S(\mathbf{q}) = \frac{I(\mathbf{q})}{Nf^2} = 1 + \rho_a \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

La **fonction de distribution de paire** est **mesurable** par diffusion des rayons X ou des neutrons

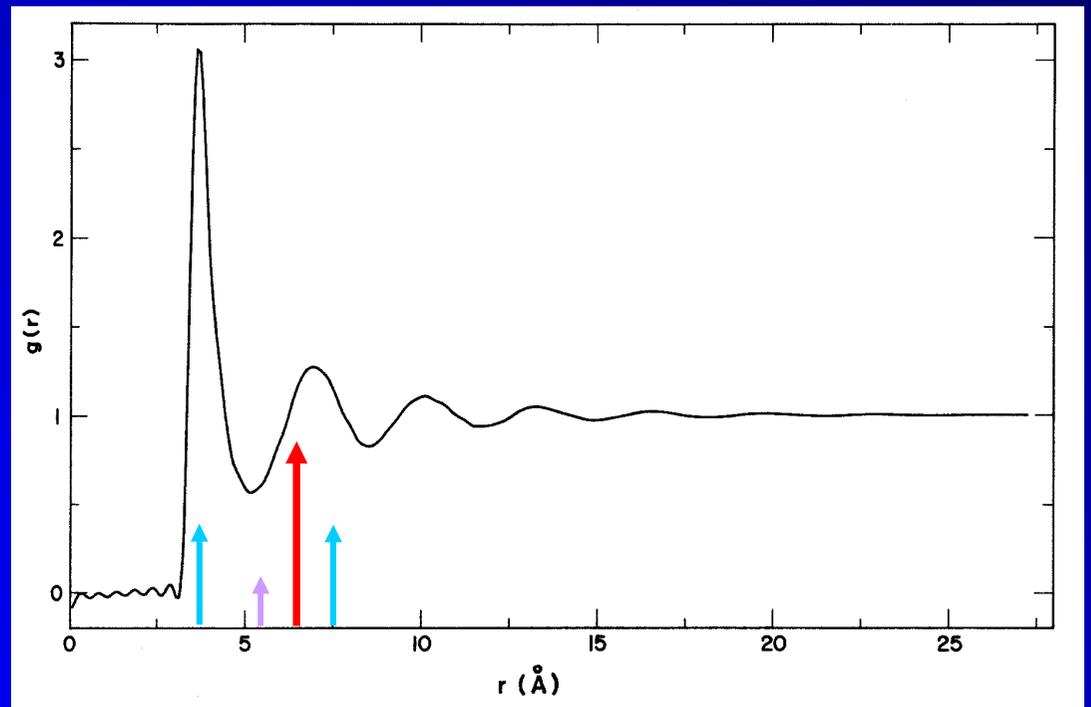
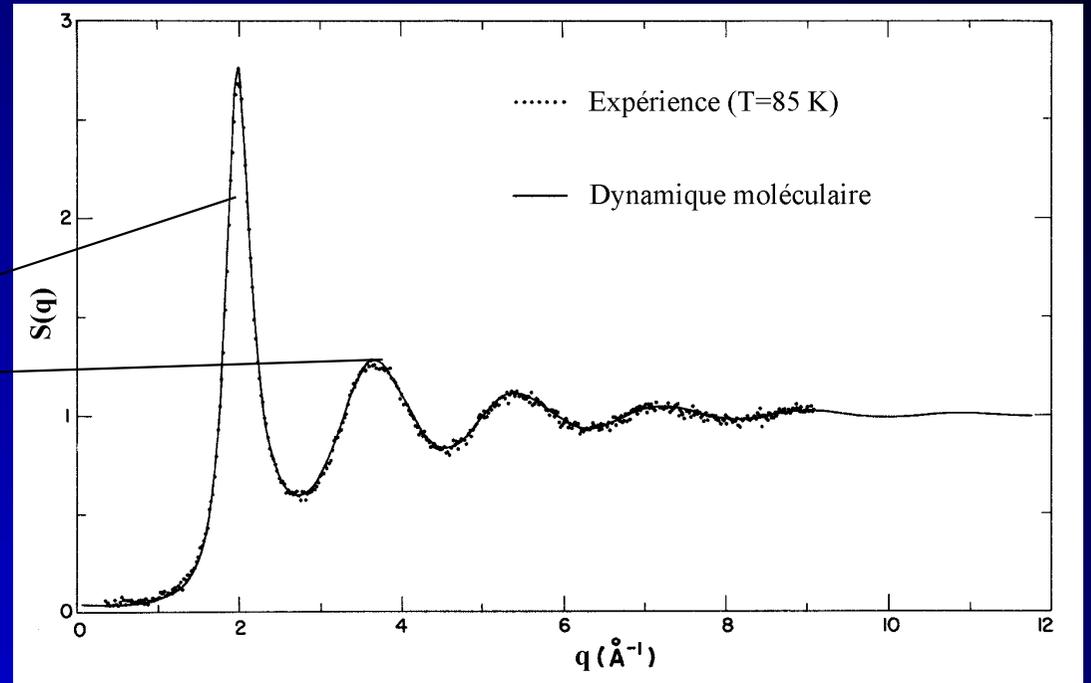
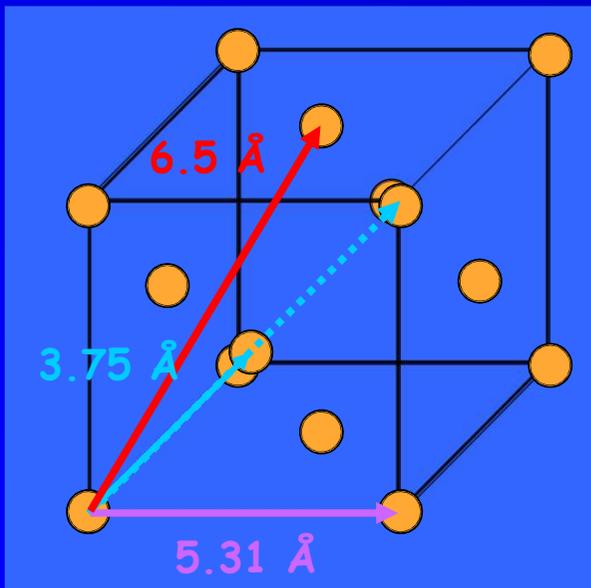
Dans le cas d'un cristal $g(r)$ est la fonction de Patterson

Exemple

Argon liquide
85 K
Neutrons



Argon solide
c.f.c



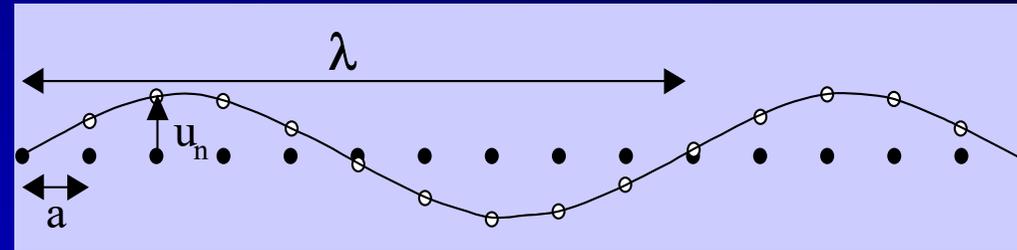
3-Les cristaux périodiques

Les cristaux
ne sont pas tous
périodiques !

Cristaux aperiodiques

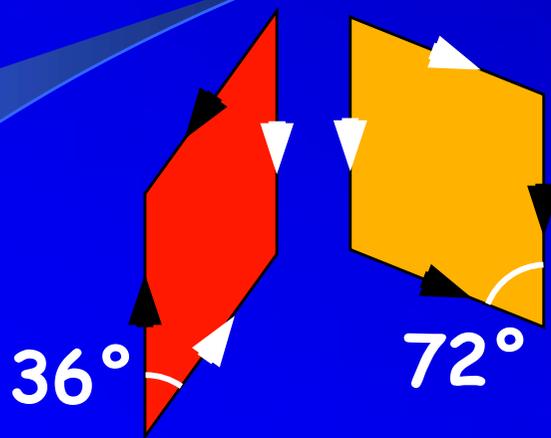
Incommensurables

Propriété locale (ex : polarisation) possède une périodicité incommensurable avec celle du réseau.



λ et a sont dans un rapport irrationnel

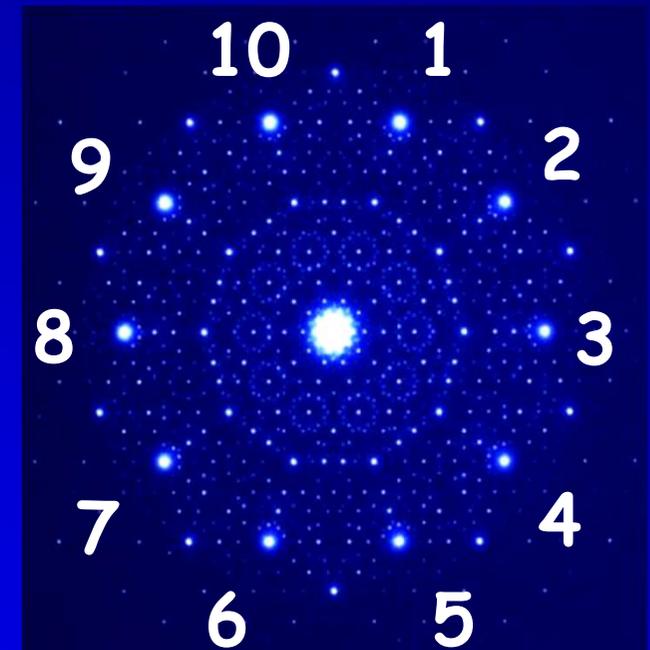
Méthodes de cristallographie doivent être changées



• Deux types de « tuiles »

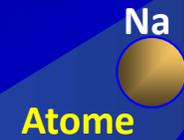
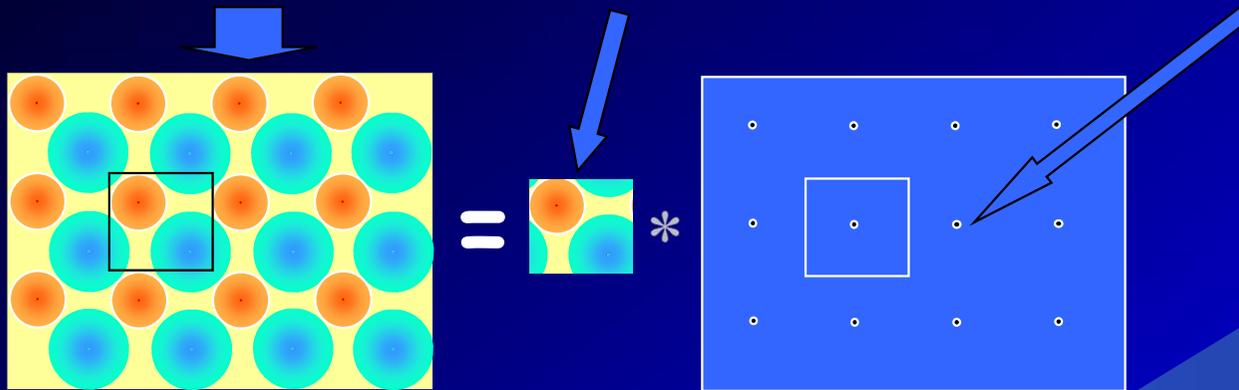
• Règles d'accord

Quasi-cristaux (AlPdMn)



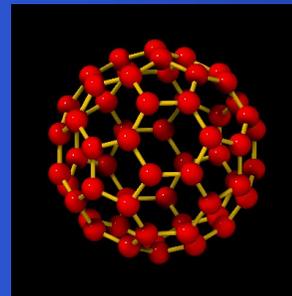
Le cristal périodique

Un cristal : motif associé à un réseau



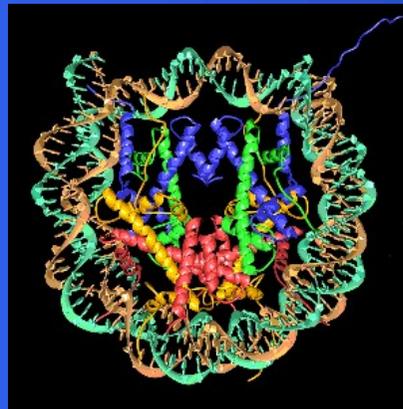
C₆₀

Molécule



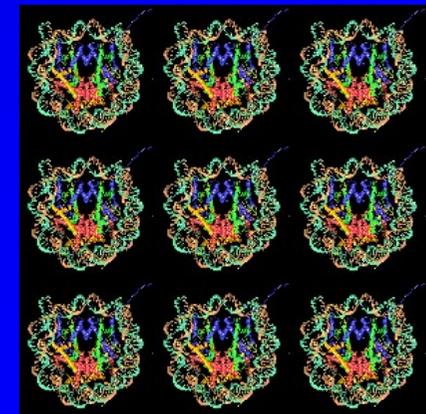
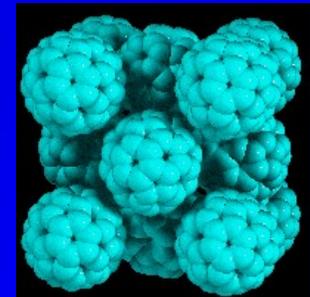
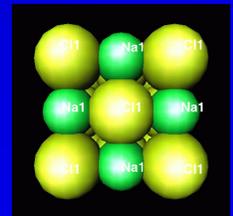
Nucléosome

Macromolécule



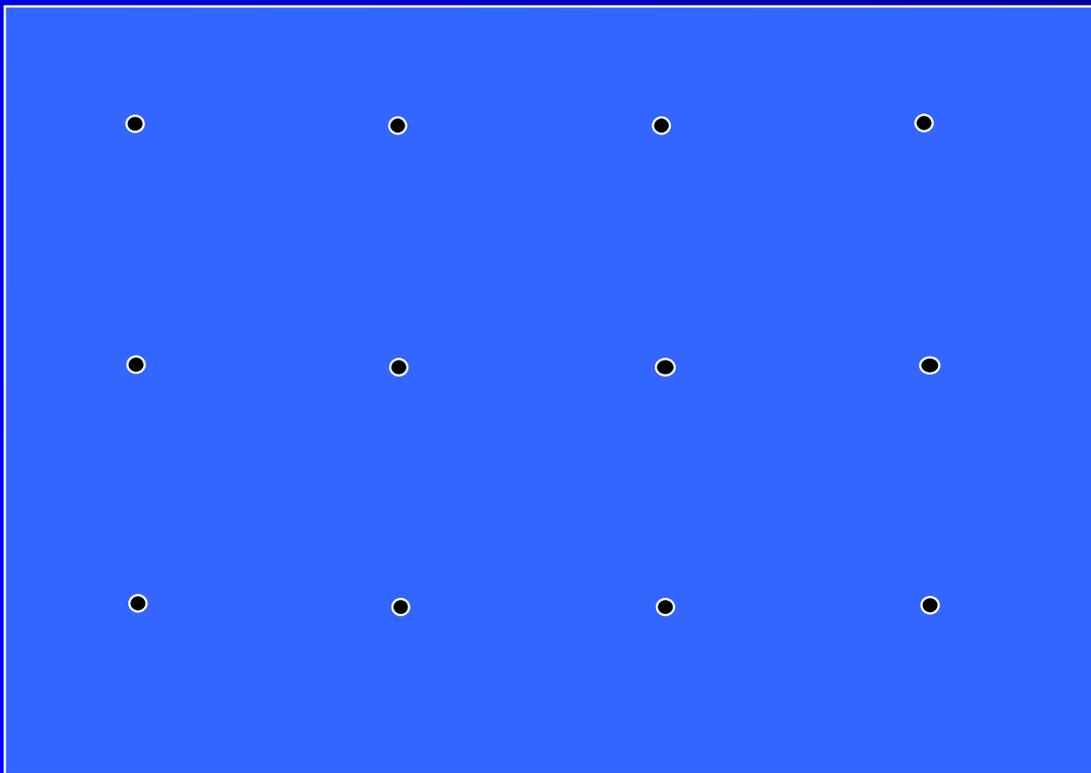
Motif

Cristal

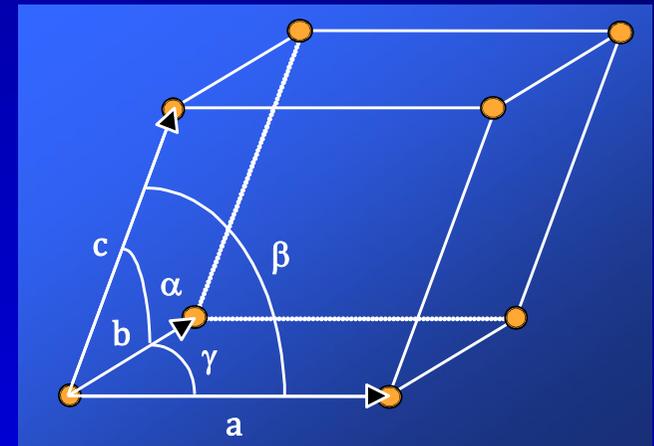


3-Le cristal périodique

Noeuds périodiquement espacés

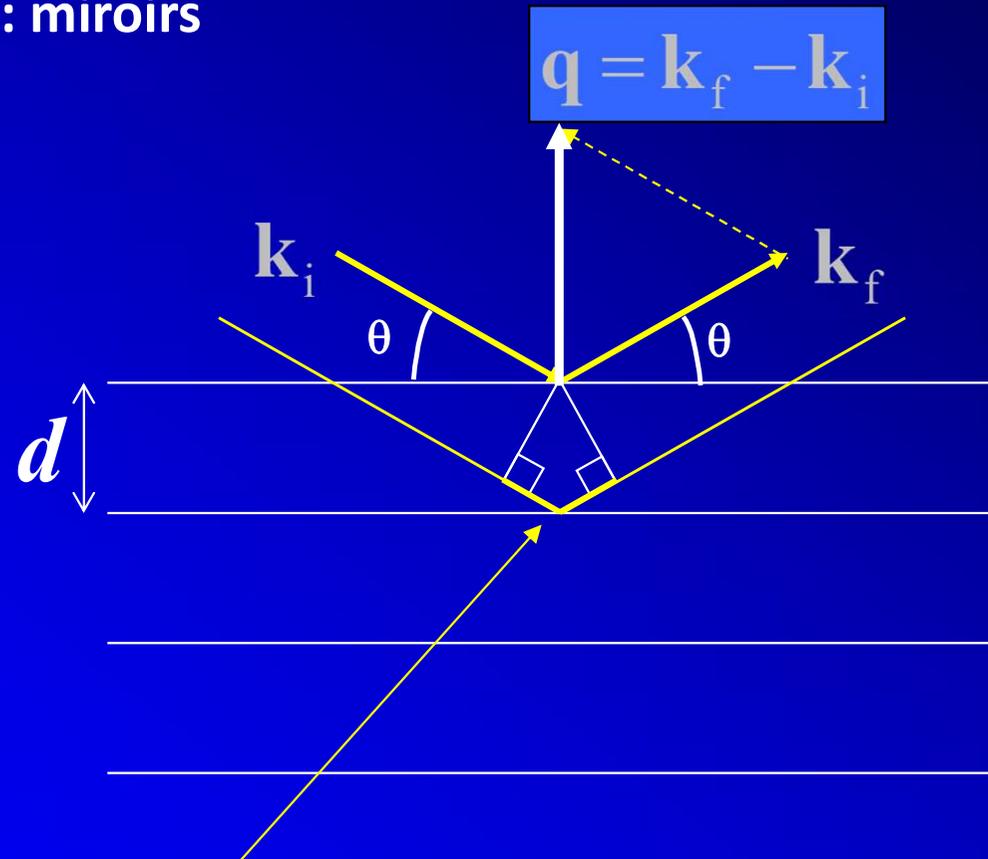


Paramètres de maille
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$



Relation de Bragg

Plans réticulaires : miroirs



Si la **différence de chemin optique**
est un multiple entier de la longueur d'onde
il y a interférence constructive

$$qd = m2\pi$$

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

La relation de Bragg donne
une condition géométrique
pour qu'il y ait diffraction
mais aucune
information quantitative
sur l'intensité du faisceau diffracté

Diffusion par un cristal périodique

Introduction : Cristal de $N \times N \times N = N^3$ mailles

Contenant un atome de facteur de diffusion f

• L'amplitude de diffusion est :

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{u=1}^N \sum_{v=1}^N \sum_{w=1}^N f e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}}$$

$$= f \sum_{u=1}^N e^{-2i\pi q_x u} \sum_{v=1}^N e^{-2i\pi q_y v} \sum_{w=1}^N e^{-2i\pi q_z w}$$

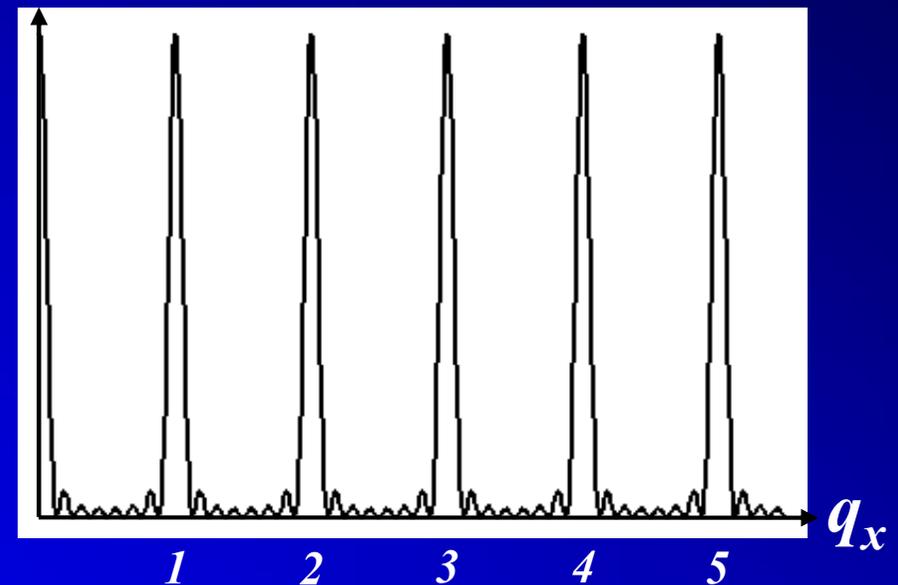
$$\mathbf{q} = q_x \mathbf{a}^* + q_y \mathbf{b}^* + q_z \mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

• Calcul d'une somme géométrique

$$\sum_{u=1}^N e^{-2i\pi q_x u} = e^{-i\pi(N+1)q_x} \frac{\sin(\pi N q_x)}{\sin(\pi q_x)}$$

$N=8$



Fonction de diffusion max. si

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{\sin^2(\pi N q_x)}{\sin^2(\pi q_x)} \frac{\sin^2(\pi N q_y)}{\sin^2(\pi q_y)} \frac{\sin^2(\pi N q_z)}{\sin^2(\pi q_z)}$$

Conditions de Laue - 1

Cristal quelconque

- Densité électronique totale $\rho_{tot}(\mathbf{r})$

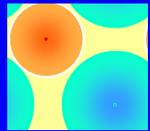
$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_{uvw} \rho_{uvw}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw})$$

- Densité électronique d'une maille $\rho(\mathbf{r})$

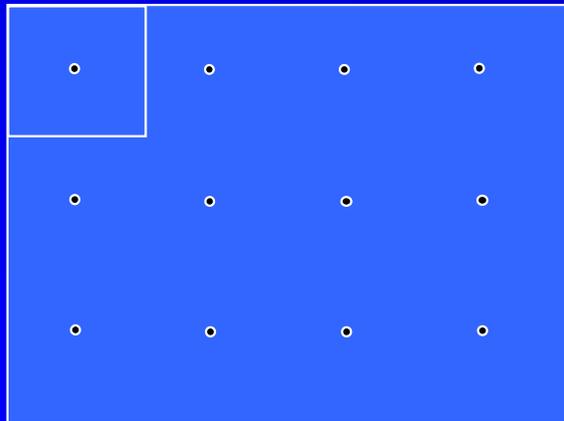
$$\rho_{uvw}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \left(= \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right)$$

$$\rho(\mathbf{r}) * \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}) \sigma(\mathbf{r}) = \rho_{tot}(\mathbf{r})$$

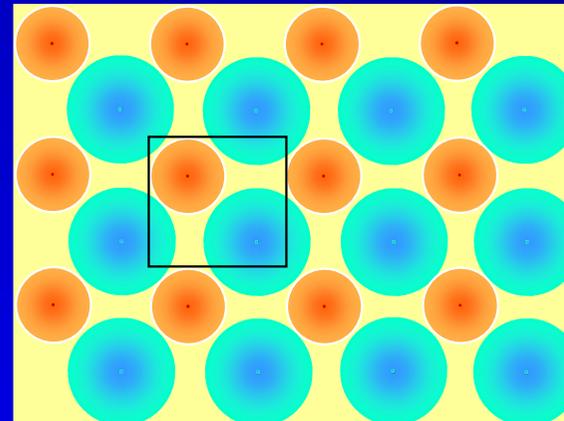
- Approximation cinématique
- Périodicité parfaite



*



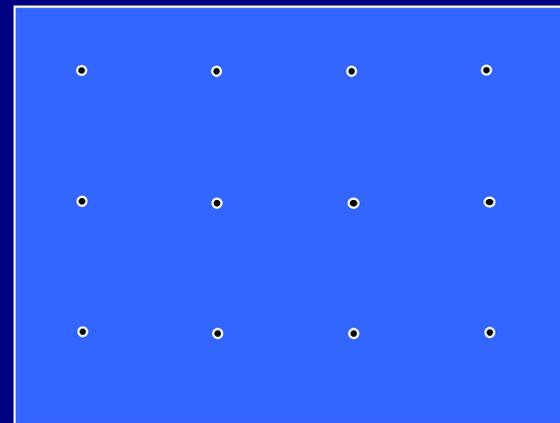
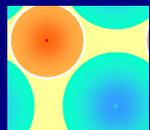
=



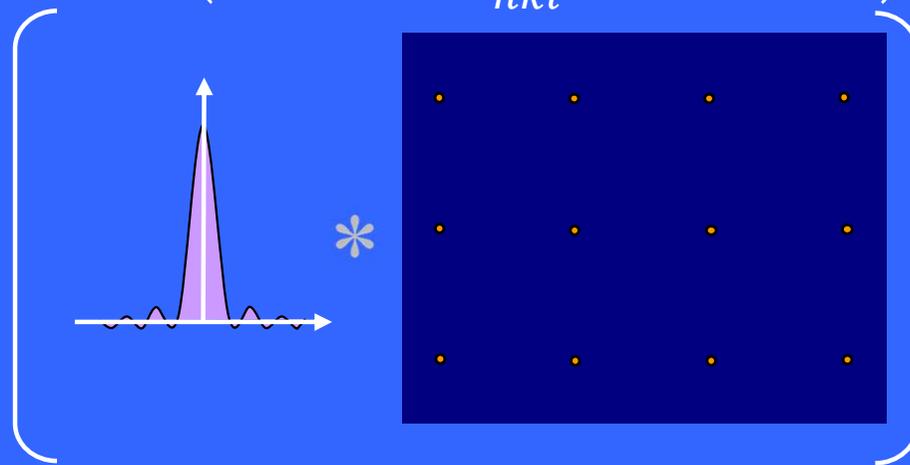
Conditions de Laue - 2

TF de $\rho_{tot}(\mathbf{r})$

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \sigma(\mathbf{r}) \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw})$$



$$A(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \times (2\pi)^{-3} \left(\Sigma(\mathbf{q}) * V^* \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \right)$$



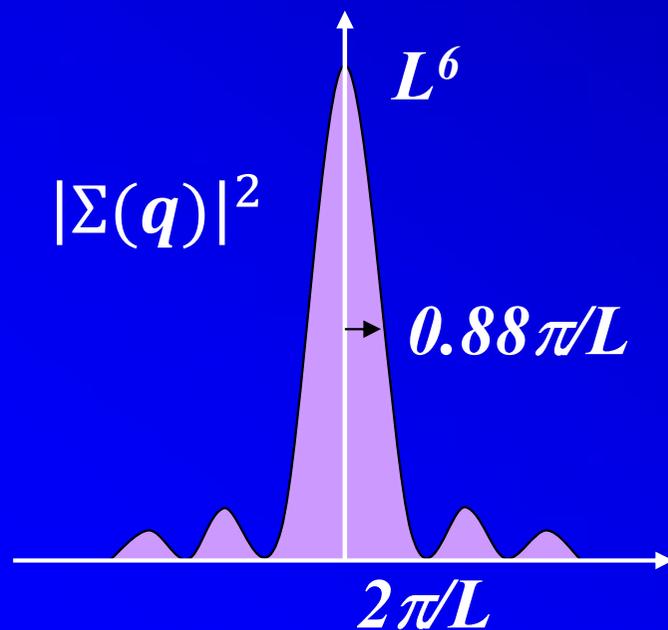
TF de $\sigma(\mathbf{r})$

Transformée de Fourier de la fonction « volume »

$$\Sigma(\mathbf{q}) = \int \sigma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r$$

Exemple d'un cube

$$\Sigma(\mathbf{q}) = \left(\frac{\sin(Lq_x/2)}{q_x/2} \right) \left(\frac{\sin(Lq_y/2)}{q_y/2} \right) \left(\frac{\sin(Lq_z/2)}{q_z/2} \right)$$

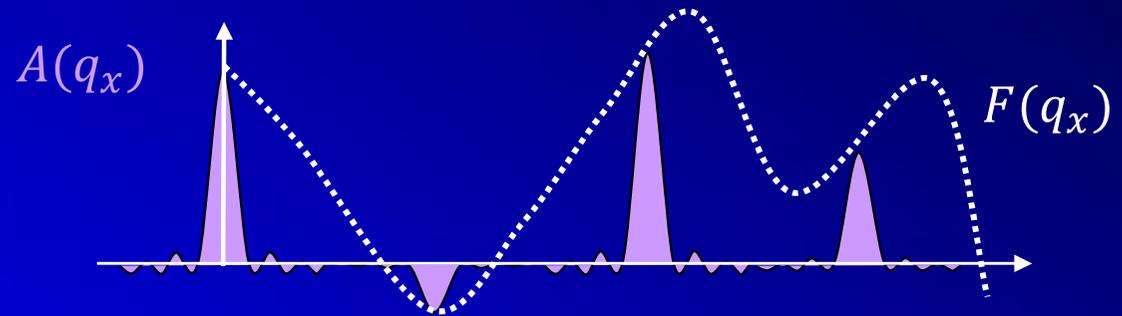


Conditions de Laue - 3

$$A(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \times \left(\Sigma(\mathbf{q}) * \frac{1}{v} \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \right)$$

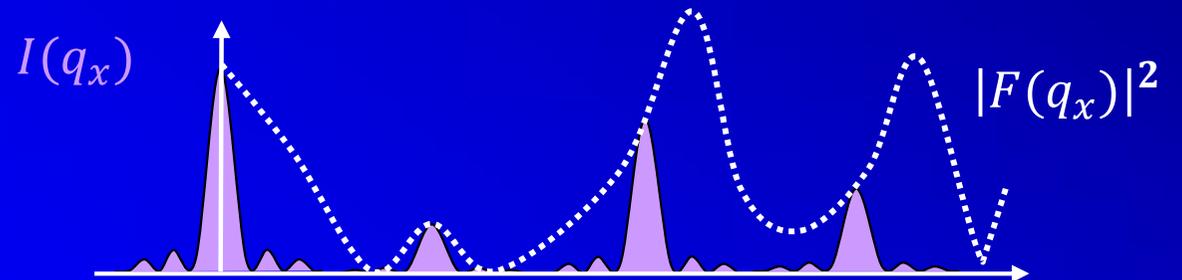
$$A(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \times \left(\frac{1}{v} \sum_{hk} \Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \right)$$

- Chaque nœuds du RR remplacé par une fonction $\Sigma(\mathbf{q})$
- Taille du cristal \gg paramètre de maille :



**Intensité maximum
 q appartient au RR**

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \times \left(\sum_{hkl} \frac{|\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})|^2}{v^2} \right)$$



$$F(\mathbf{Q}_{hkl}) = F_{hkl}$$

Facteur de structure

$$F(\mathbf{Q}_{hkl}) = F_{hkl}$$

TF de la densité électronique de la maille

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho_{uvw}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

On néglige les électrons de liaison :
approximation sphérique

$$\rho_{uvw}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2i\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

• h, k, l , indices de Miller,

• u_j, v_j, w_j coordonnées réduites de l'atome ($\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a} + v_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c}$)

Loi de Friedel (si cristal centrosymétrique ou loin d'un seuil)

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{hkl}$$

La densité électronique totale est périodique

Elle admet un développement en série de Fourier

$$A(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \frac{1}{V} \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_{hkl})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{q}) d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{2i\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}}$$

Coefficients de Fourier

Fréquences spatiales :

$$\frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$

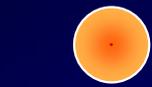
RX-Neutrons

Pour les neutrons
même expression,
on remplace f par b

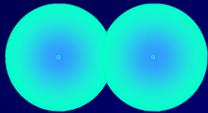
$$F_{hkl} = \sum_j b_j e^{-2i\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

... et on ne considère que la diffusion élastique

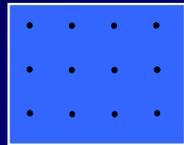
Intensité Diffractée



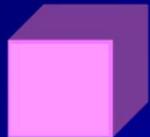
Atome



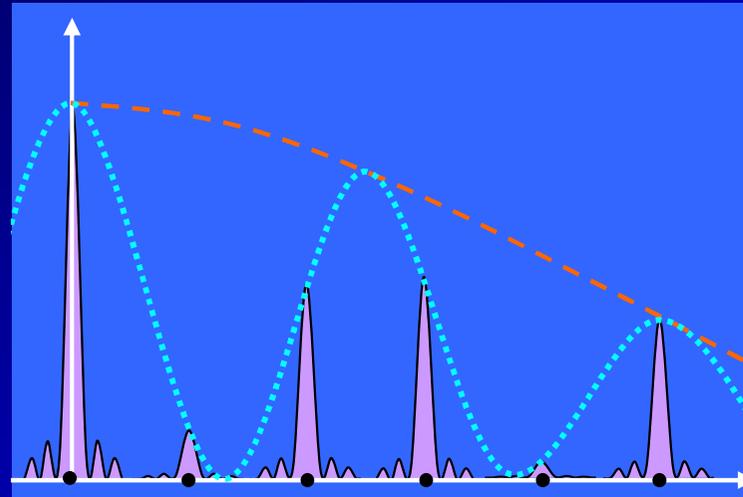
Motif



Réseau direct



Cristal



Facteur de diffusion

Facteur de structure

Réseau réciproque

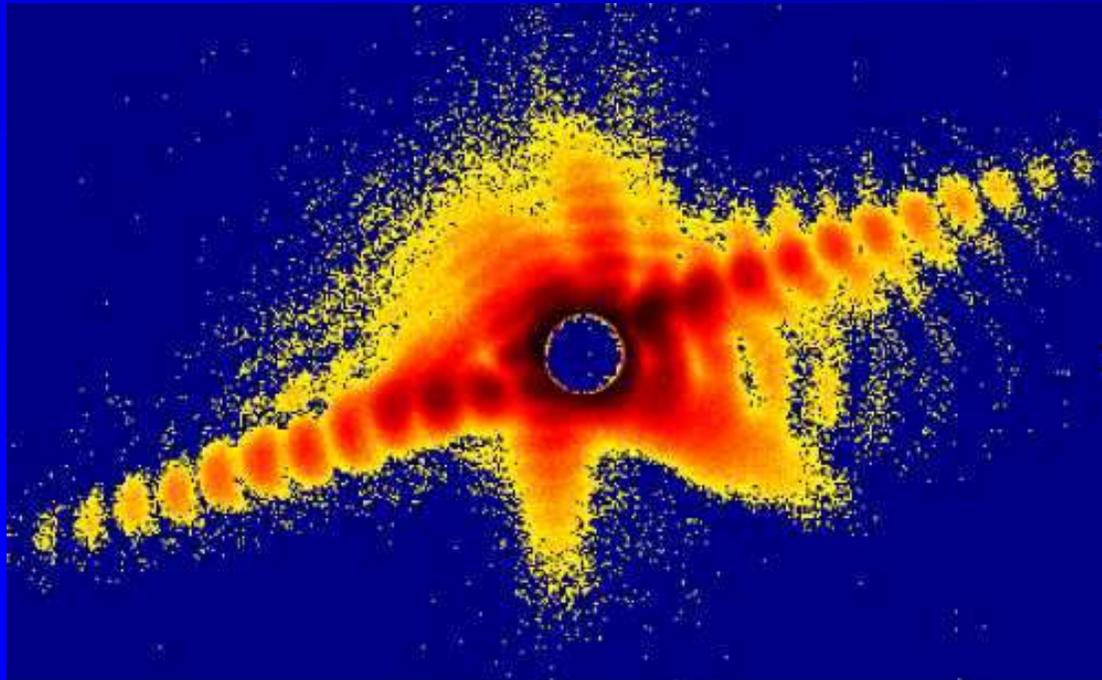
Facteur de forme

- Position des taches de Bragg : **réseau**
- Intensité : **motif**
- Profil : **Forme/taille des grains/cristaux**

Mesure de $\Sigma(q)$

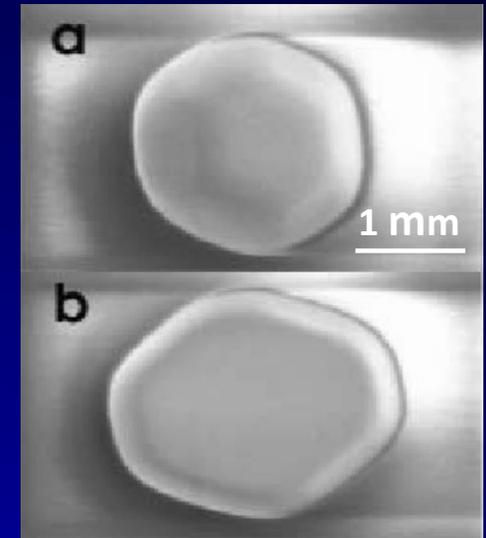
Pour mesurer $\Sigma(q)$, il faut que les interférences puissent se former sur **toute la taille du cristal**

- Petit cristal ($\ll 1$ mm)
- Faisceau X cohérent (synchrotron)



Intensité autour de la réflexion 1,1,-1
mesurée en faisceau cohérent à
l'Advanced Photon Source de l'Argonne National Laboratory.
D'après [I. Robinson et al., Phys. Rev. Lett. 87, 195505 \(2001\)](#)

Particules d'Or
sur substrat SiO_2



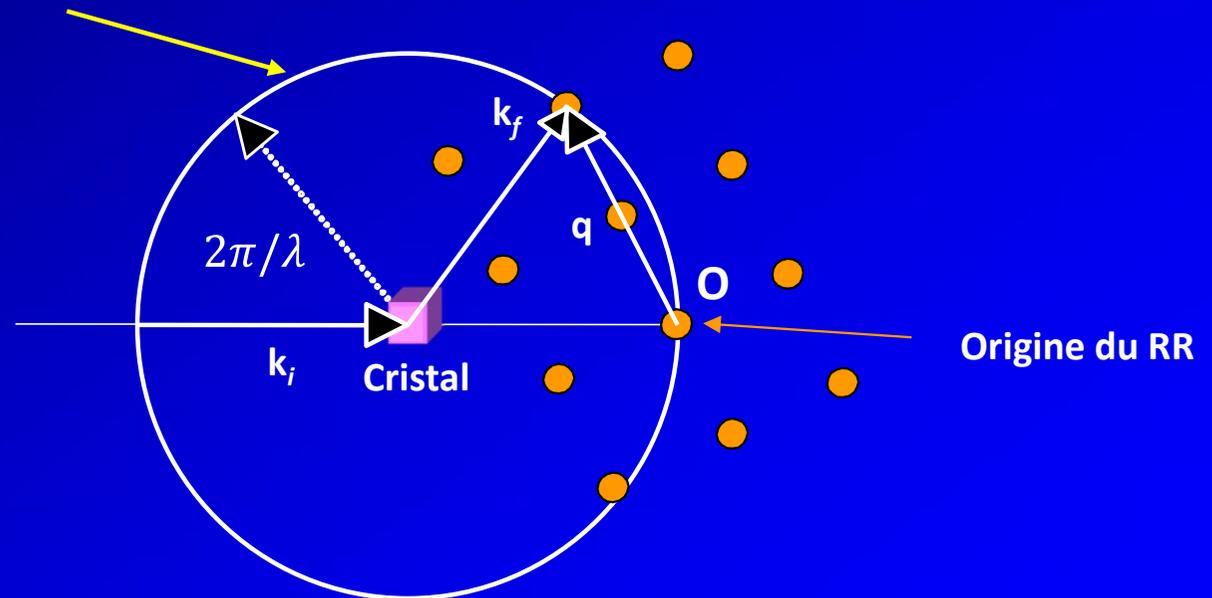
Images SEM

Construction d'Ewald

Interprétation géométrique de la diffraction

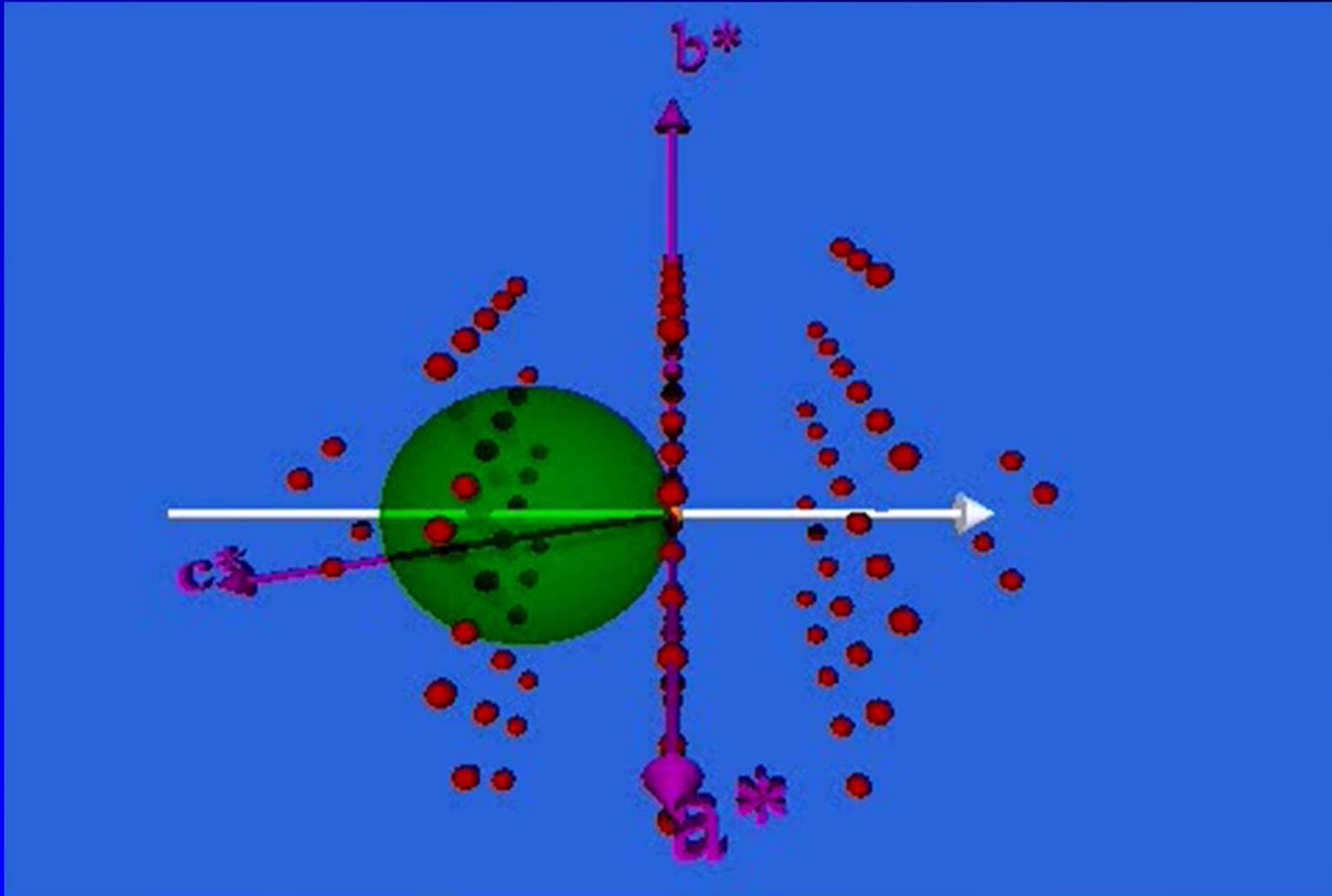
- Diffusion élastique : $k_i = k_f = 2\pi/\lambda$
- Vecteur de diffusion \mathbf{q} appartient au RR

Sphère d'Ewald

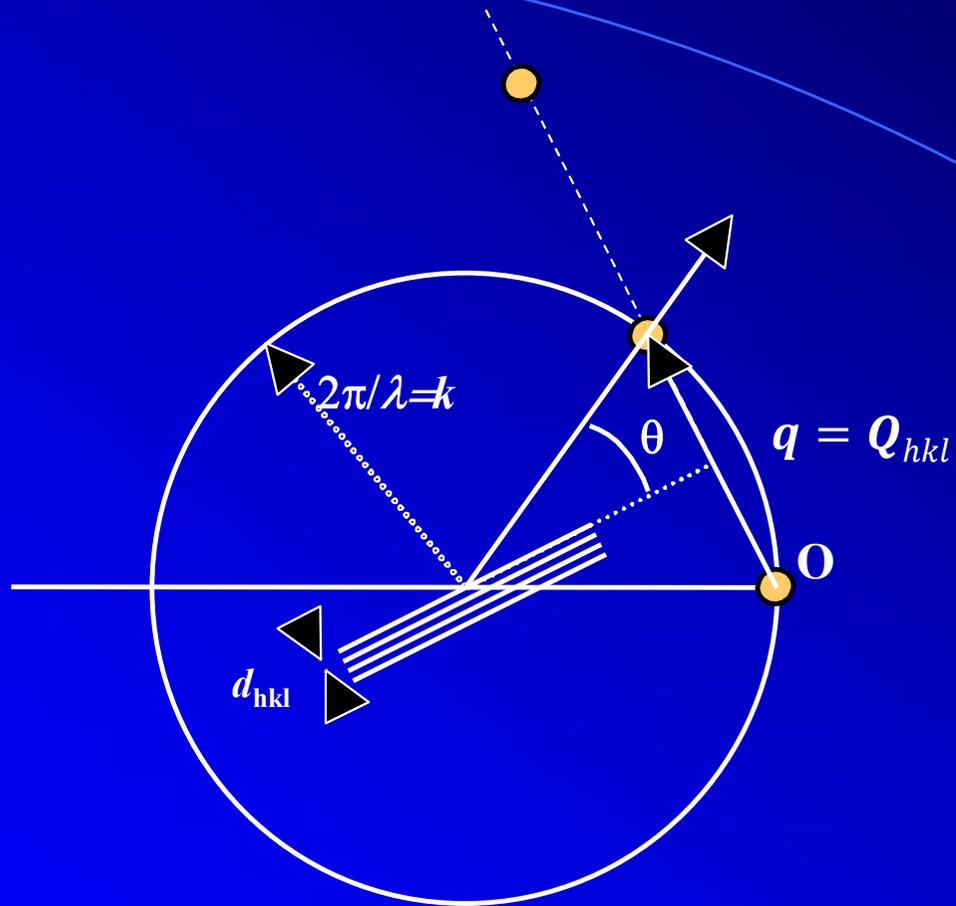


Condition de diffraction : noeud du RR sur la SE

Sphère d'Ewald



Laue \Leftrightarrow Bragg

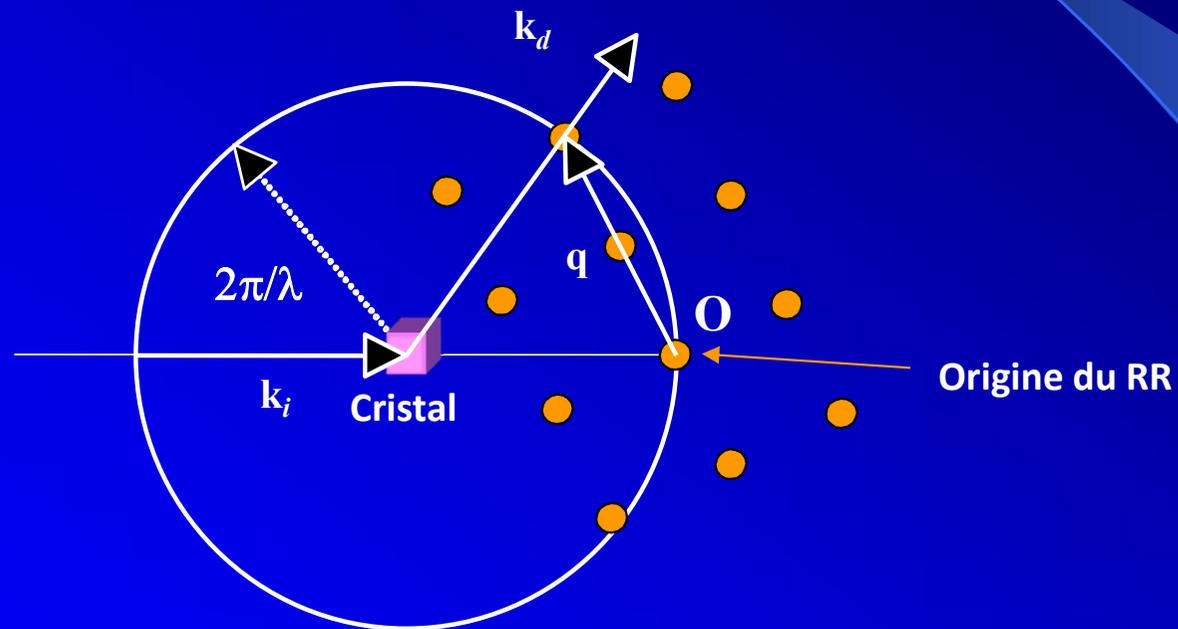


$$q = Q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

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

Techniques expérimentales

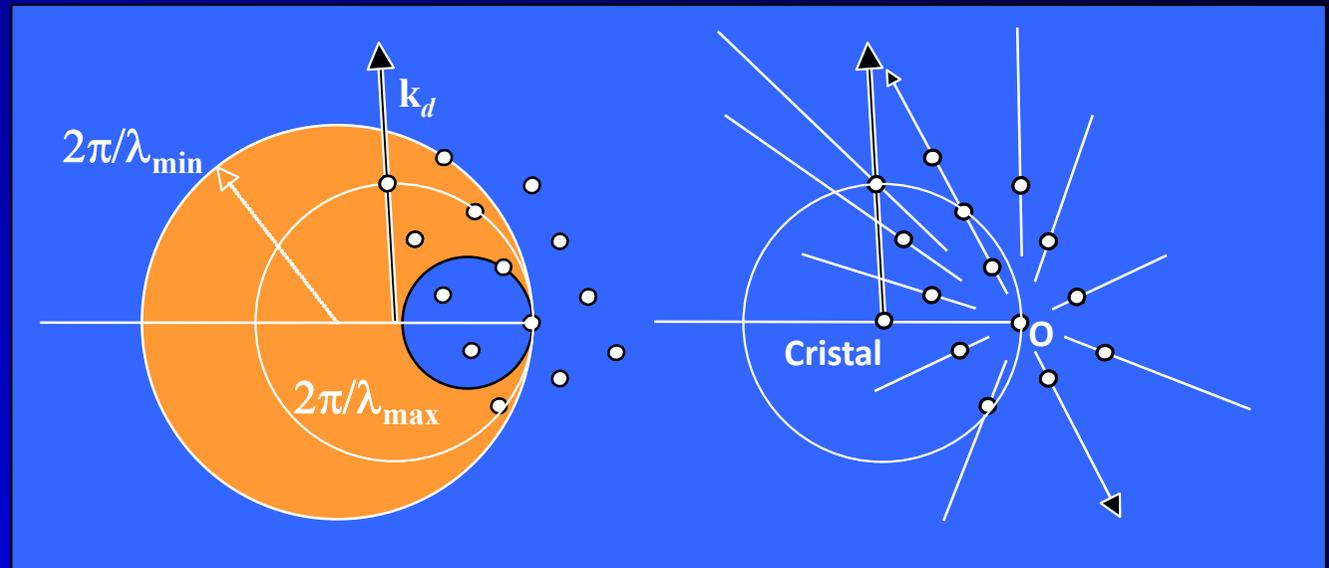
Dans un cristal 3D,
le nombre de nœuds en
position de réflexion est très faible.



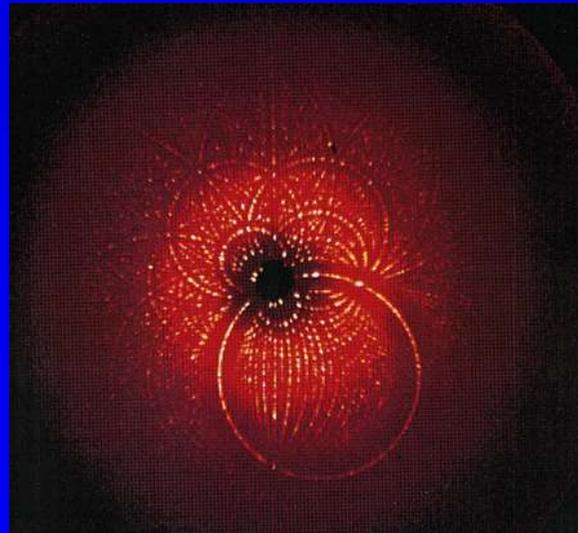
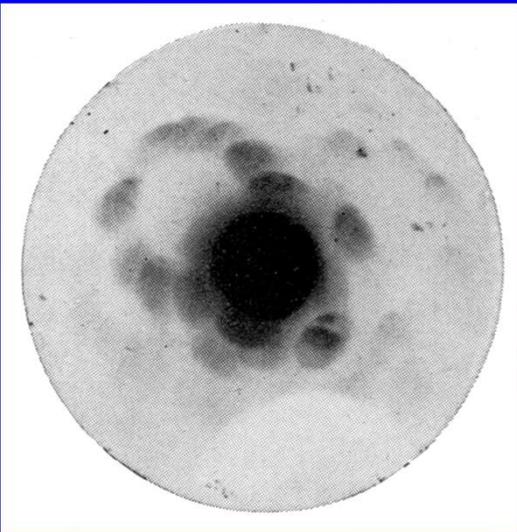
- Méthode de Laue (plusieurs λ)
- Méthode des poudres (plusieurs cristaux)
- Méthode du cristal tournant (plusieurs orientations)

Méthode de Laue

Diffraction en faisceau blanc

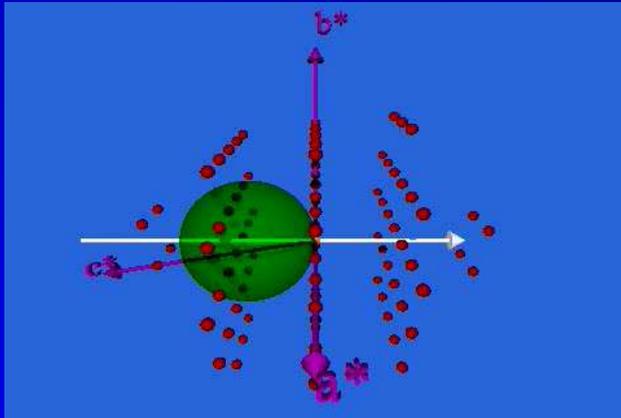


1^{er} cliché de diffraction (CuSO₄)
Von Laue, Friedrich, Knipping

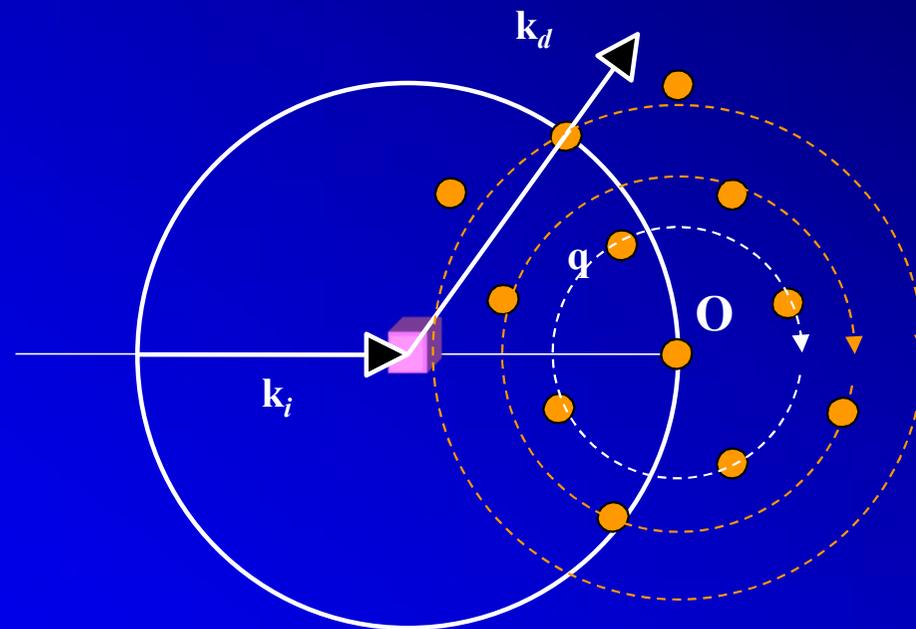


Cliché de Laue de MbcO
Impulsion de 150 ps (ESRF ID13)
2000 réflexions (E=7-38 keV)

Cristal tournant

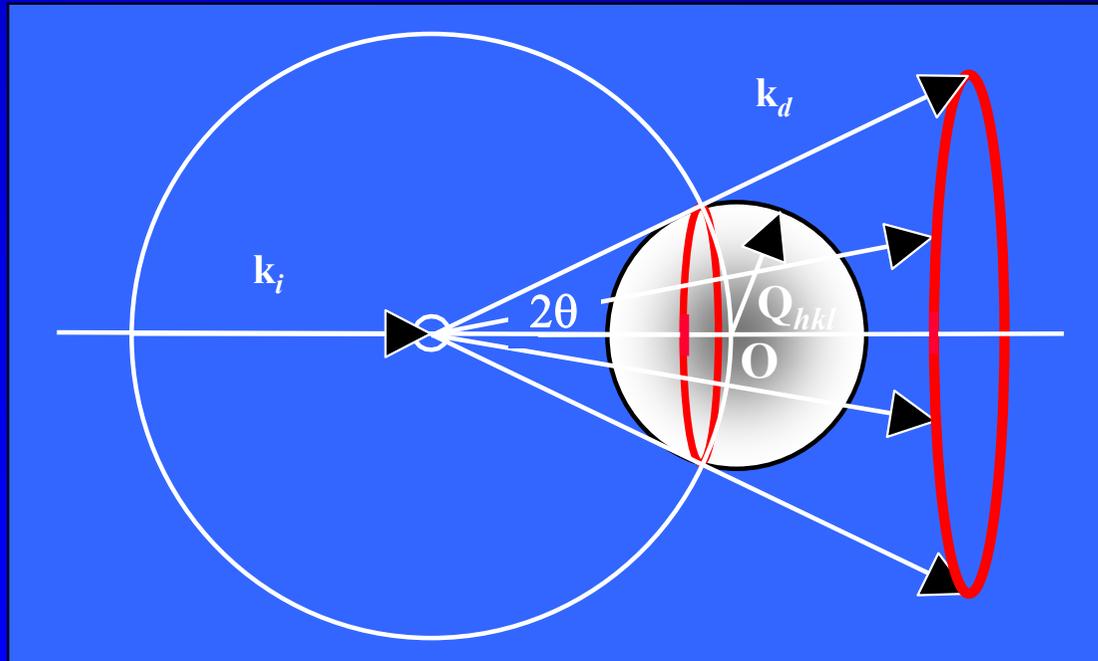


Chaque nœud accessible
passe sur la sphère d'Ewald



Méthode des poudres

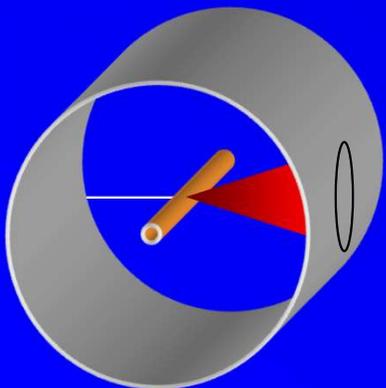
Chaque nœud Q_{hkl} décrit une sphère



Poudre :

Ensemble de petits cristaux (1-10 μm)
d'orientation quelconque.

Méthode Debye-Scherrer



Une raie : une distance d_{hkl}

Résoudre une structure

Mesurer les positions des taches de Bragg

Determiner les paramètres de réseau

Mesurer l'intensité des taches de Bragg

$$|F_{hkl}|^2$$

Résoudre le problème des phases (!) pour déterminer la densité électronique

$$\rho_{tot}(x, y, z) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{2i\pi(hx+ky+lz)}$$

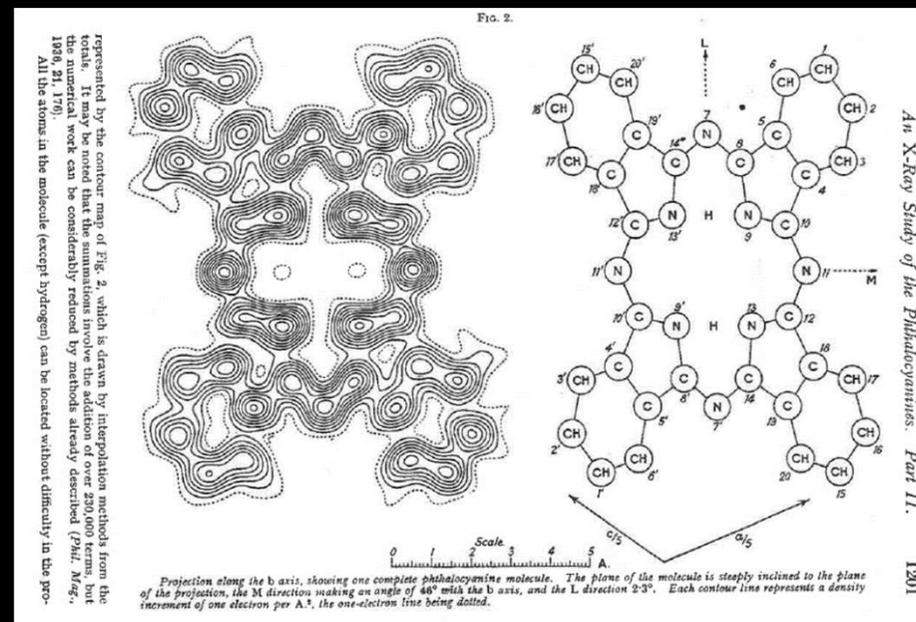
Exemple : Structure d'une phthalocyanine

J. Monteath Robertson, J. Chem. Soc. 615, (1935); 1185 (1936)



Metal (Cu, Ni, Pt)

Détermination de la **phase** par comparaison...



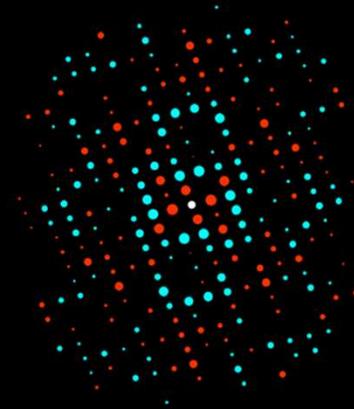
Carte de **densité électronique**
Calcul de 1800 sommes de 150 termes (270 000)!

Utilisation de la série de Fourier

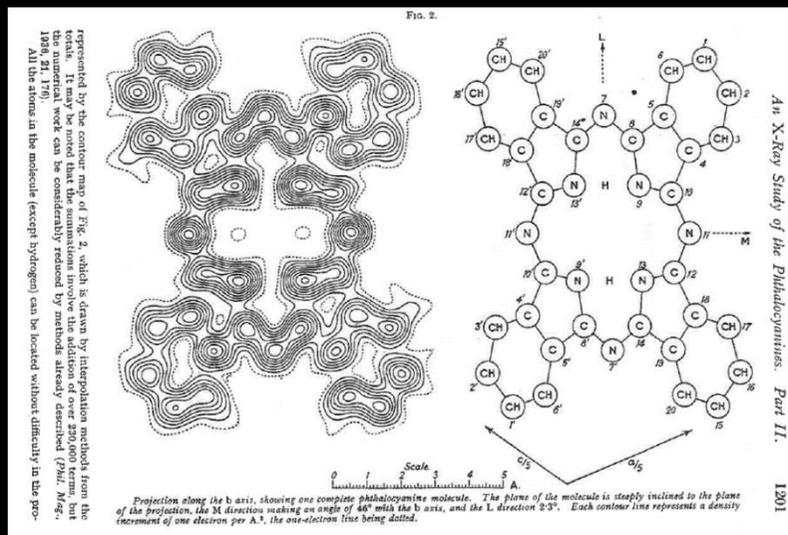
$$\text{resolution} = \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Série de Fourier

« Sinus »



resolution = 0.95 Å



La molécule est inclinée



C'est un problème 3D !

Intensité intégrée

$$I = \frac{\Phi_0}{\alpha'} \int_{\Delta\alpha} \int_{\Delta\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{th}} |F(q)|^2 \frac{|\Sigma(q - Q_{hkl})|^2}{v^2} d\Omega d\alpha$$

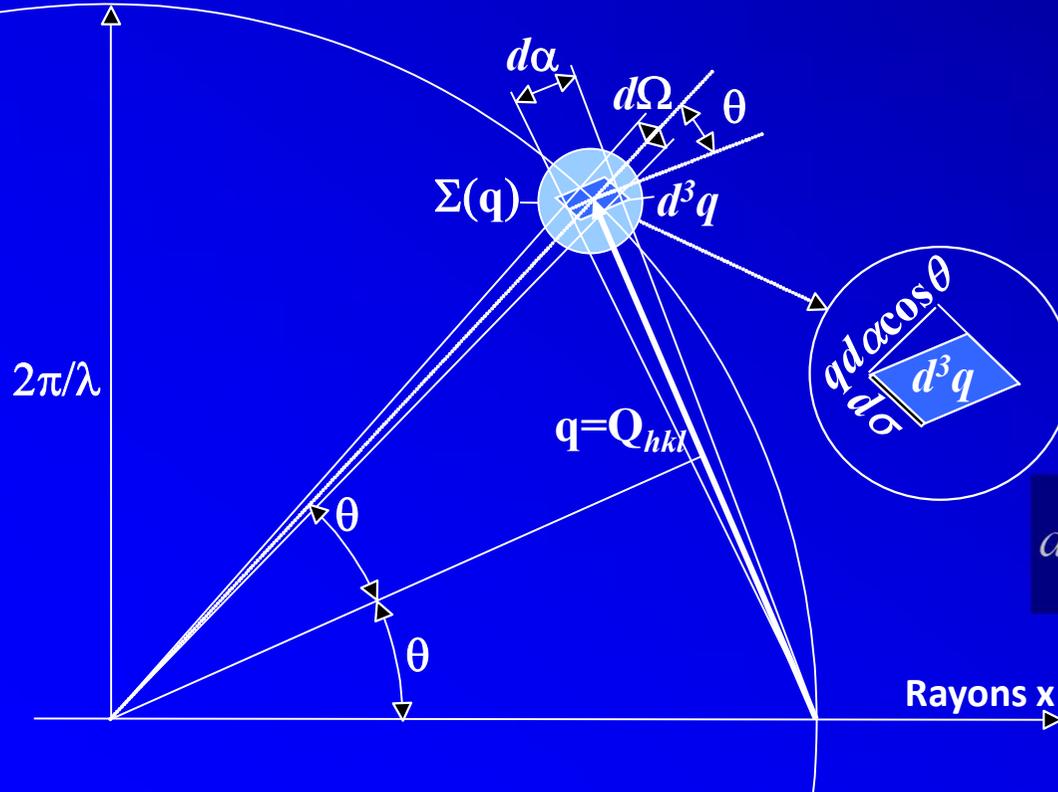
α' : vitesse de rotation du cristal

$$I = \frac{\Phi_0}{\alpha'} r_e^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{|F_{hkl}|^2}{v^2} V$$

• **Facteur de Lorentz**

• **Facteur de polarisation**

Sphère d'Ewald



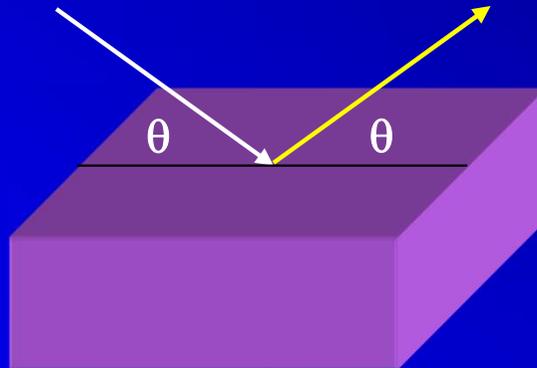
$$d^3 \mathbf{q} = (2\pi)^3 \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} d\Omega d\alpha$$

Théorie dynamique-1

Diffraction sur des cristaux parfait

- Théorie dynamique (M. Von Laue, P. Ewald, G. Darwin)
- Dépend de la géométrie de diffraction

- **Même conditions de diffraction** (Laue, Bragg)
à la réfraction près...



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

Pouvoir réflecteur (géométrie de Bragg)

Th. Cinématique

$$P_{\text{cin.}} = r_e^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{|F_{hkl}|^2}{v^2} \frac{1}{2\mu}$$

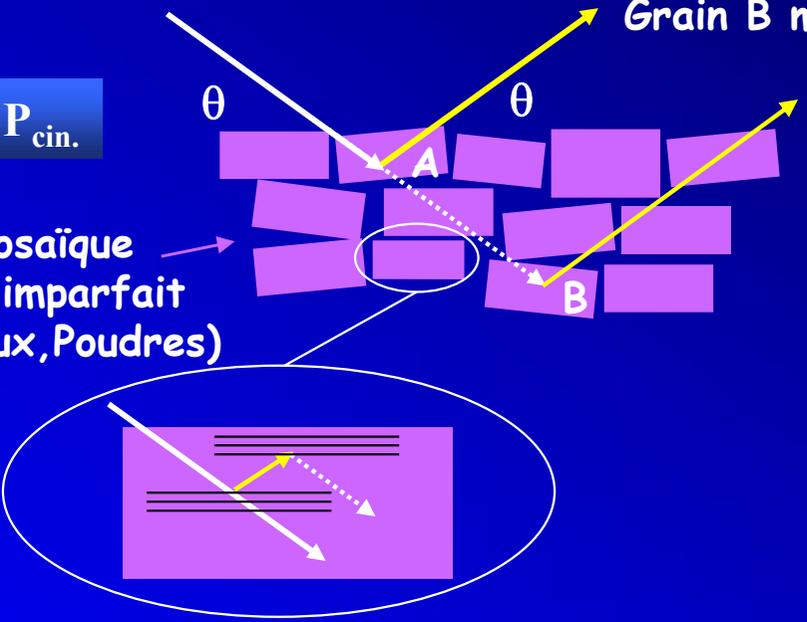
Th. dynamique

$$P_{\text{dyn.}} = \frac{8}{3\pi} r_e \frac{(1 + |\cos 2\theta|)}{2} \frac{\lambda^2}{\sin 2\theta} \frac{|F_{hkl}|}{v}$$

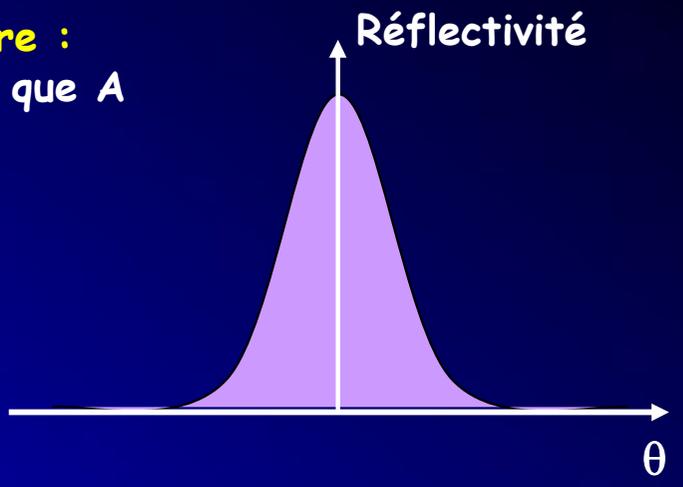
Théorie dynamique-2

$P_{dyn.} < P_{cin.}$

Cristal mosaïque
Idéalement imparfait
(Petits cristaux, Poudres)

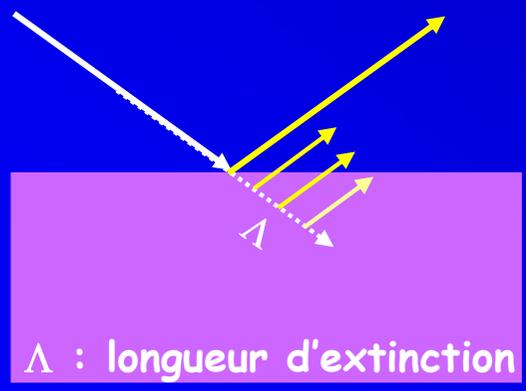


Extinction secondaire :
Grain B moins illuminé que A



« Rocking curves »

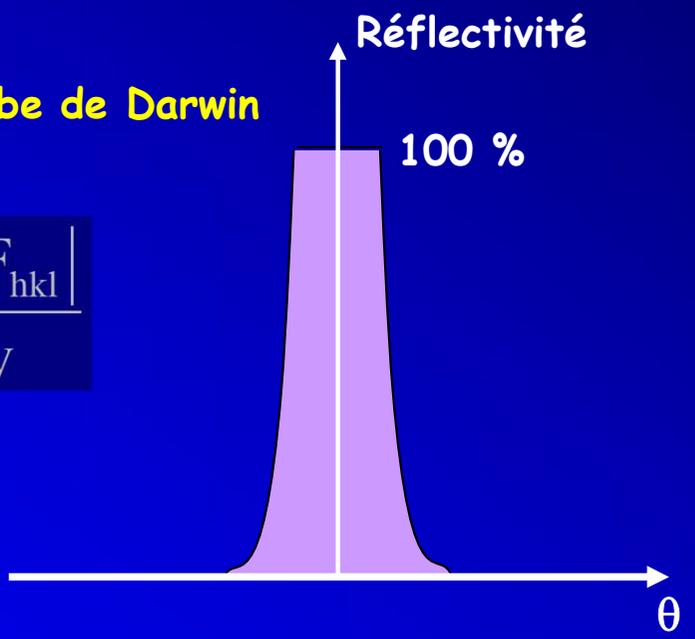
Extinction primaire :
Interférences négatives
entre faisceaux diffusés n fois



Λ : longueur d'extinction

$$\Lambda^{-1} \approx \frac{r_e |F_{hkl}|}{V}$$

Courbe de Darwin



3-Désordre

Les deux types de désordres

- Désordre de **deuxième espèce** (de type liquide) :

La fonction de distribution de paire $g(r)$ tend vers 0
Pas de pics de diffraction

- Désordre de **première espèce** (cristal désordonné) :

Ordre à grande distance

Pics de diffraction (modifiés)

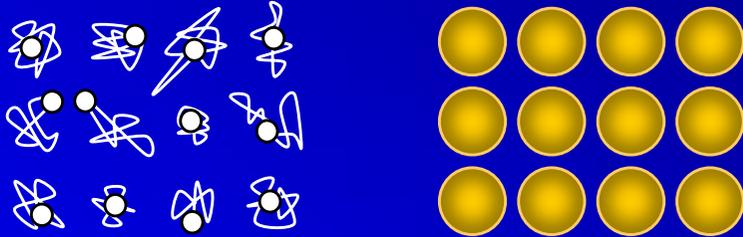
ET

Diffusion diffuse

Cristal désordonné : 1-La température

• Agitation thermique

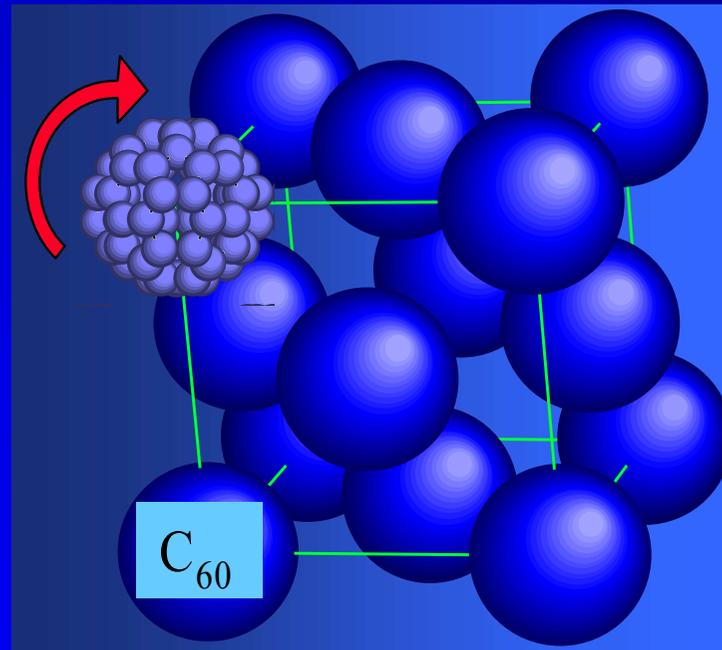
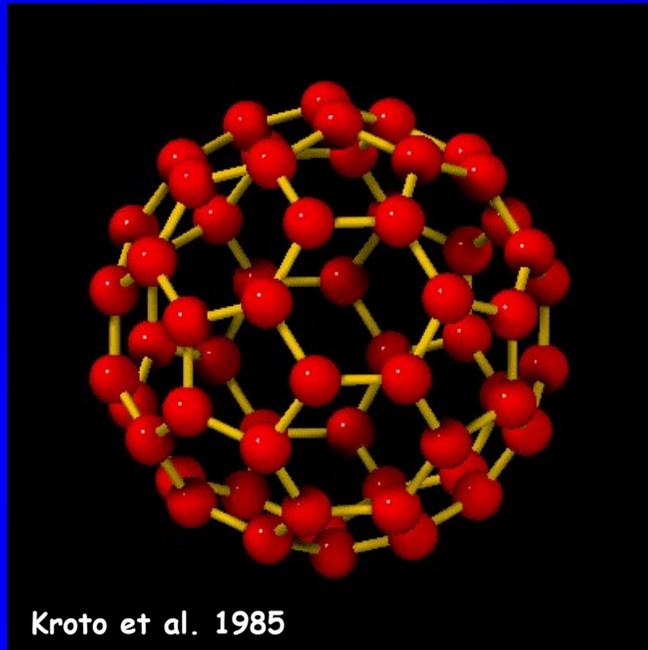
- À un instant donné,
pas de périodicité parfaite
- Périodicité rétablie en moyenne



- Structure **moyenne** périodique
- Moyenne statistique \leftrightarrow Moyenne temporelle
(Hypothèse ergodique)

• Désordre d'orientation

- Ex : C_{60} , cristaux plastiques



T=300 K
c.f.c.

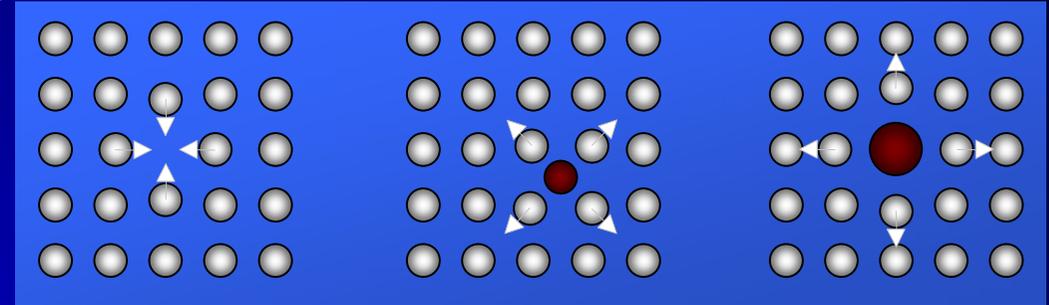
Cristal réel : 2-Les défauts

• Défauts topologiques

- Induisent des déformations qui concernent l'environnement atomique local, comme le nombre de voisins

• Dimension 0

- Lacunes, intersticiels



Lacune

- Toujours présentes ($2 \cdot 10^{-4}$ Cu à 300 K)
- Diffusion, centres colorés

Intersticiel

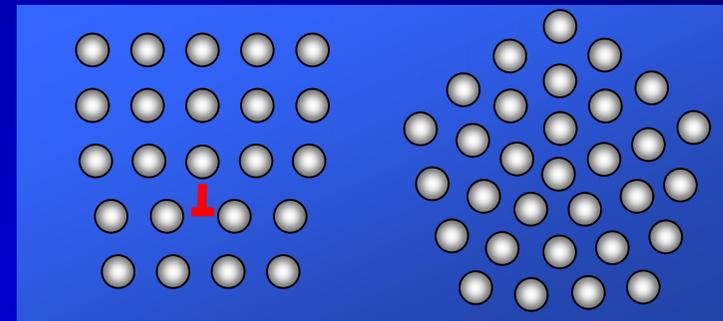
- Plasticité

(Impureté)

- Dopage des semi-cond.
- Couleur des joyaux
- Plasticité

• Dimension 1

- Dislocations (vis et coin, plasticité)
- Désinclinaisons (2D, cristaux liquides)

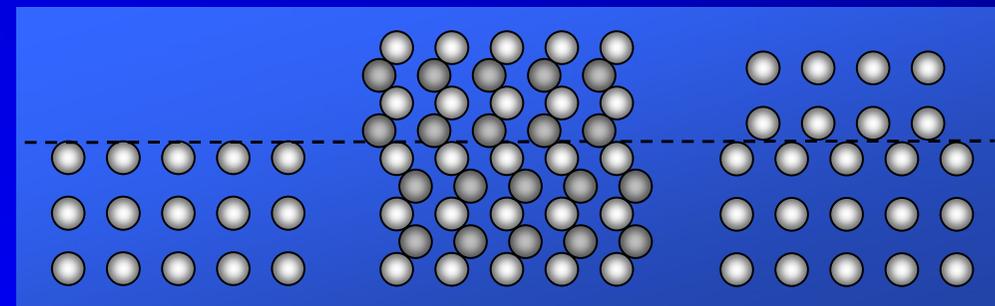


Dislocation coin

Désinclinaison

• Dimension 2

- Surfaces, fautes d'empilements



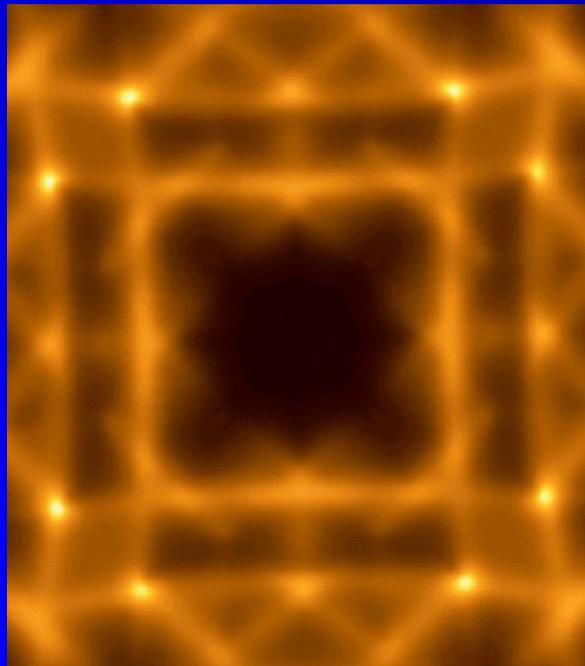
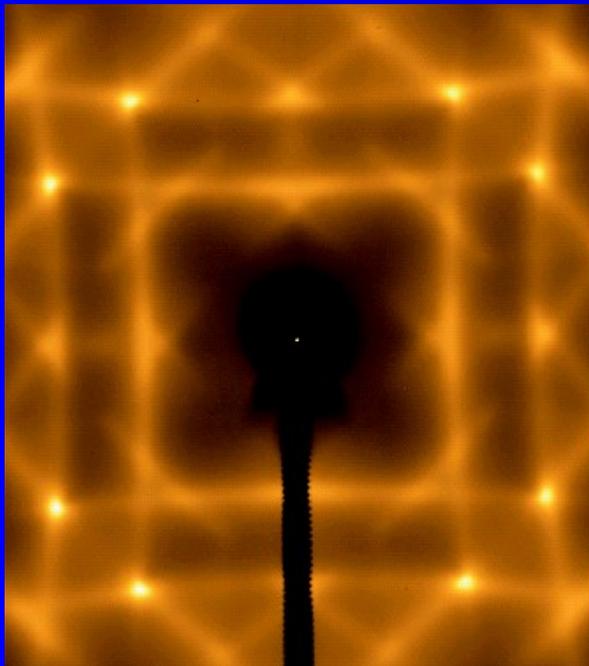
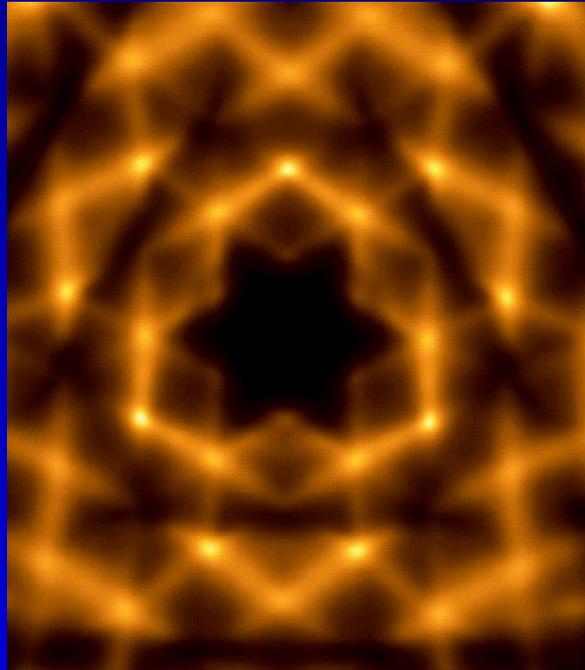
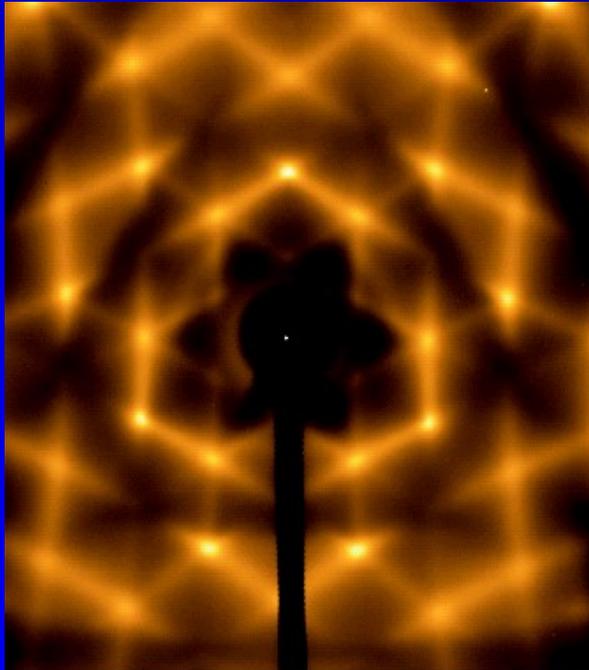
Surface

Faute d'empilement

Joint de grain

Expérience

Simulation



**Diffusion diffuse
thermique**

Thermal
Diffuse
Scattering

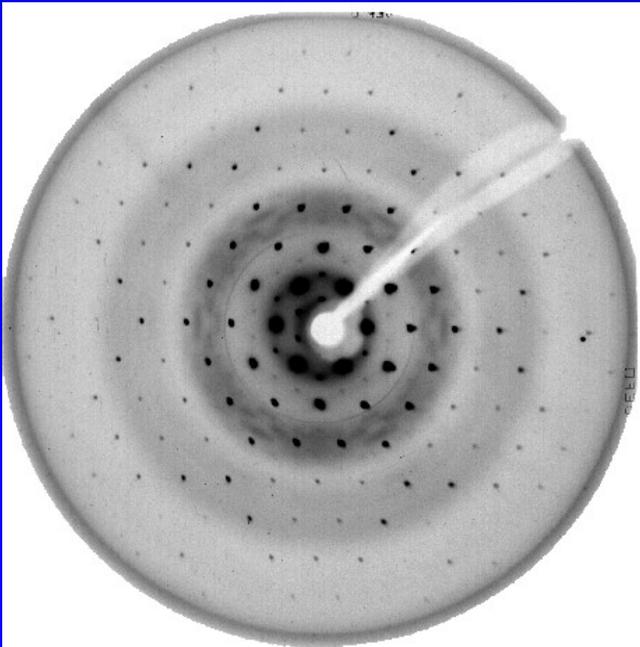
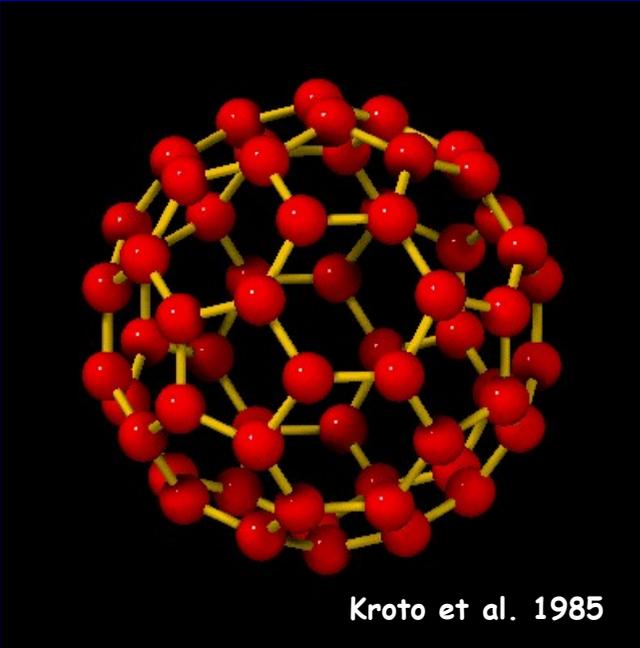
Si 300 K

RX // <111>

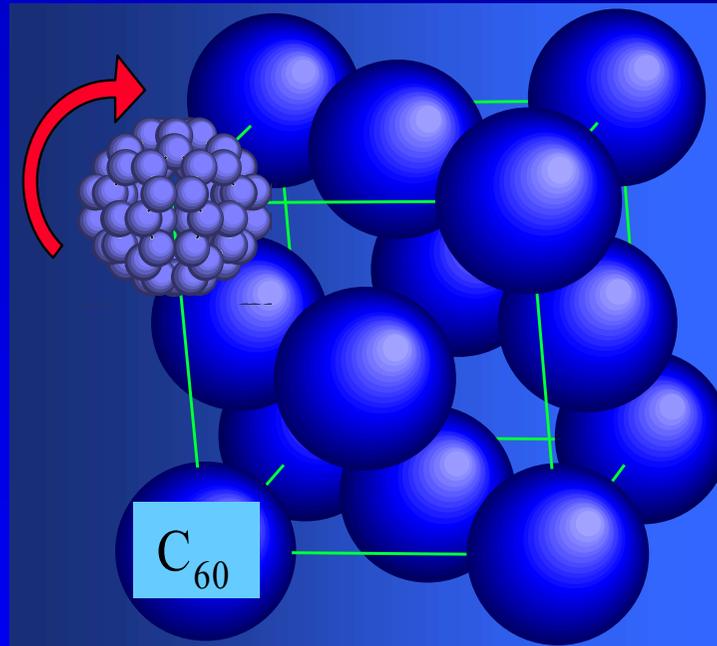
Fausses couleurs,
Échelle log.

RX // <100>

Cristal de C_{60}

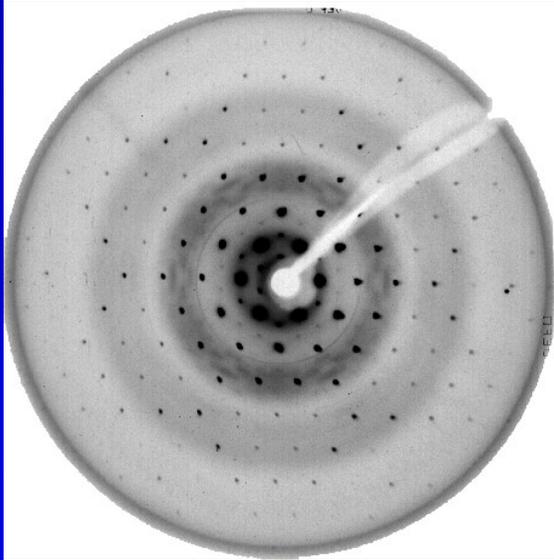


R. Moret, P. Launois, S. Ravy



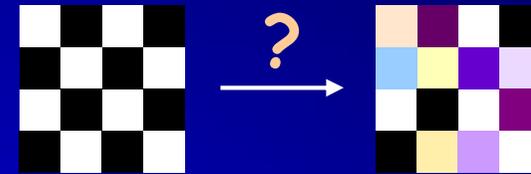
T=300 K
c.f.c.

Les cristaux désordonnés



Réflexions de Bragg

Diffusion diffuse



Expression de l'amplitude complexe

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{uvw} F_{uvw}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} \equiv \sum_n F_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}$$

Ordre à grande distance mais
contenu des mailles dépend de \mathbf{R}_{uvw}

Calcul de l'intensité instantanée

$$\begin{aligned} A^*(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) &= \sum_n F_n^* F_{n'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_{n'}-\mathbf{r}_n)} \\ &= \sum_n \left(F_n^* F_{n+m} \right) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \\ &= \sum_n N(m) \left\langle F_n^* F_{n+m} \right\rangle_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \end{aligned}$$

$N(m)$ nombre de terme de la somme : $N(m)=N$

$\langle \dots \rangle$: moyenne sur l'espace et le temps

$$I(\mathbf{q}) = N \sum_n \left\langle F_n^* F_{n+m} \right\rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m}$$

Expression générale
de l'intensité diffusée

Diffusion diffuse

$$I(\mathbf{q}) = N \sum_n \langle F_n^* F_{n+m} \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m}$$

$$\Phi_n = F_n - \langle F_n \rangle$$

Φ_n écart à la valeur moyenne de F_n

$$\begin{aligned} \langle F_n^* F_{n+m} \rangle &= \langle (\langle F_n^* \rangle + \Phi_n^*) (\langle F_{n+m} \rangle + \Phi_{n+m}) \rangle \\ &= \langle F \rangle^2 - \langle \Phi_n \Phi_{n+m} \rangle \end{aligned}$$

$$I(q) = |\langle F \rangle|^2 \cdot \sum_{\text{hkl}} \frac{|\Sigma(q - Q_{\text{hkl}})|^2}{V^2} + N \sum_n \langle \Phi_n^* \Phi_{n+m} \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m}$$

$I_D(q)$:
Diffraction

$I_{DD}(q)$:
Diffusion diffuse

Facteur de structure moyen

Facteur Debye-Waller

Un atome à l'origine

$$\langle F_n(\mathbf{q}) \rangle = f \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n} \rangle$$

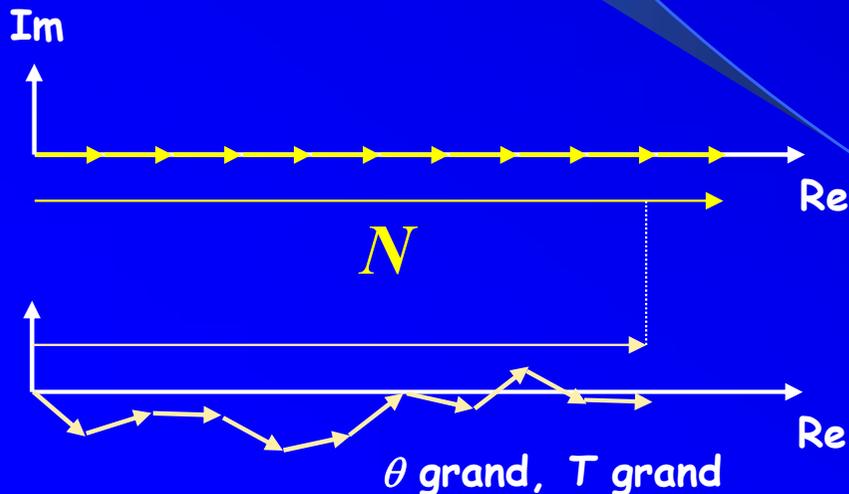
$$\langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n} \rangle = 1 - \langle i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n \rangle - 1/2 \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^2 \rangle$$

Cristal harmonique

$$\langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n} \rangle = e^{-1/2 \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^2 \rangle}$$

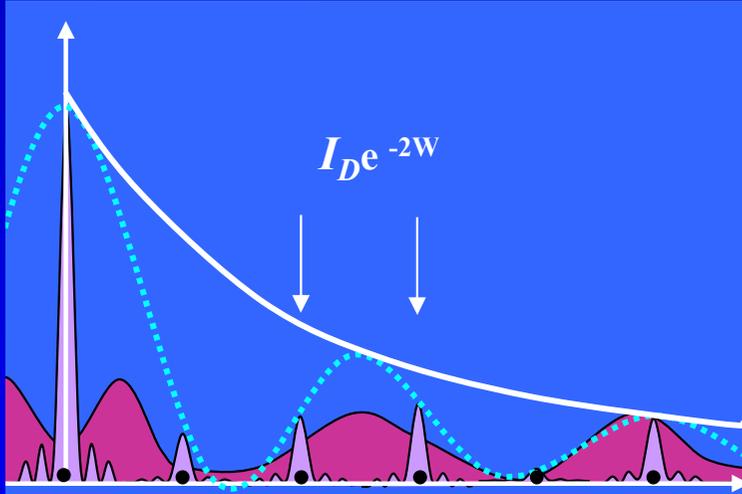
$$I(\mathbf{q}) = N^2 |\langle F_n(\mathbf{q}) \rangle|^2 = N^2 f^2 e^{-2W}$$

Intensité diminuée du facteur e^{-2W}



Facteur Debye-Waller

Facteur Debye-Waller-2



Maille contenant n atomes en r_j

$$\langle F_n(\mathbf{q}) \rangle = \sum_j f_j e^{-W_j} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

$$W_j = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_j)^2 \rangle = \frac{1}{2} q^2 \langle u_Q^2 \rangle$$

Vibrations isotrope

$$W_j = \frac{1}{2} q^2 \langle u_Q^2 \rangle = \frac{1}{6} \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \langle u^2 \rangle \equiv B_{j,T,iso} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Diffraction permet de mesurer :

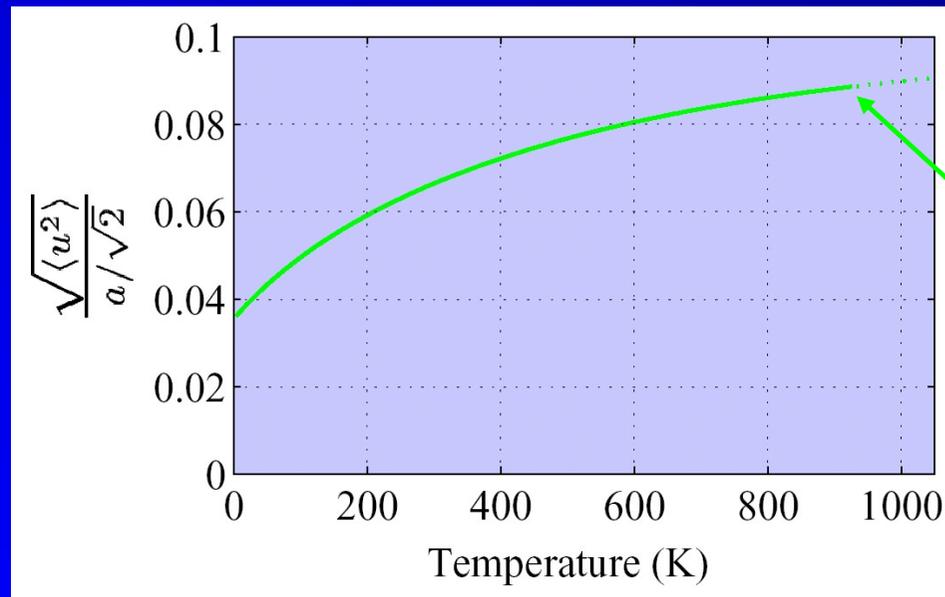
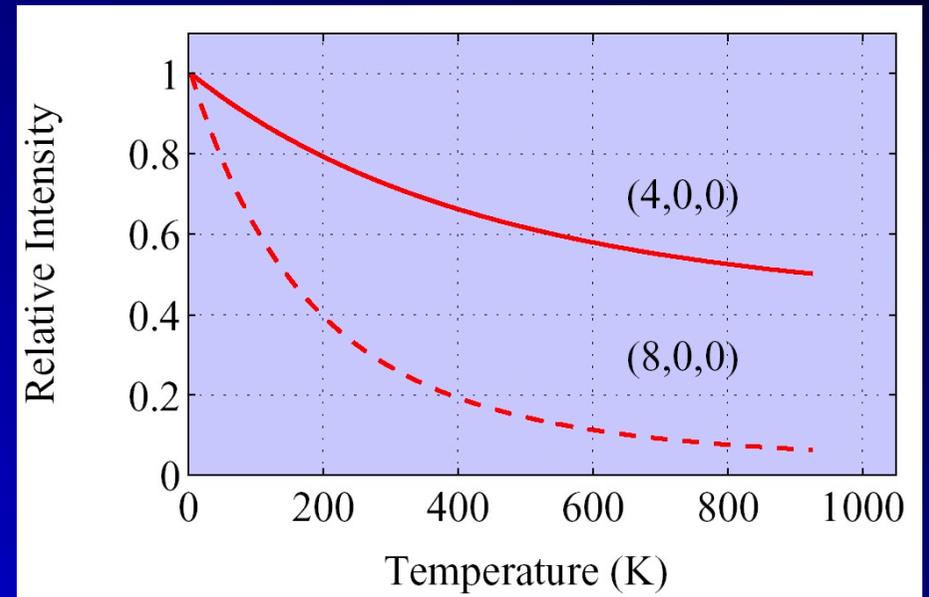
$$B_{j,T,iso} = \frac{8\pi^2}{3} \langle u_j^2 \rangle$$

Exemple : Critère de Lindemann

Solide fond quand :

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} \cong 10\% d_{1^{\text{er}} \text{ voisin}}$$

Aluminium
c.f.c.
 $a = 4.04 \text{ \AA}$



The end!