

# STRUCTURE DE LA MATIÈRE

LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE

<http://ligodin.free.fr>

ligodin@free.fr

# ♦ Document 1 : Étude des rayons X

## ♦ 1) Nature des rayons X

▣ Les rayons X sont une forme de **rayonnement électromagnétique** à haute fréquence constitué de **photons** dont la **longueur d'onde** est comprise approximativement entre 1 pm et 10 nm, correspondant à des fréquences de 30 PHz à 300 EHz ( $3 \times 10^{16}$  Hz à  $3 \times 10^{20}$  Hz).

▣ L'énergie de ces **photons** va d'une centaine d'eV, à environ 1 MeV. C'est un **rayonnement ionisant** utilisé dans de nombreuses applications dont l'**imagerie médicale** (« radiographie conventionnelle ») et la **cristallographie**.

▣ Les rayons X ont été découverts en **1895** par le physicien allemand **Wilhelm Röntgen**, qui a reçu pour cela le premier **prix Nobel de physique** en 1901 ; il leur donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques, X.

Wilhelm Conrad Röntgen (**1845 - 1923**).

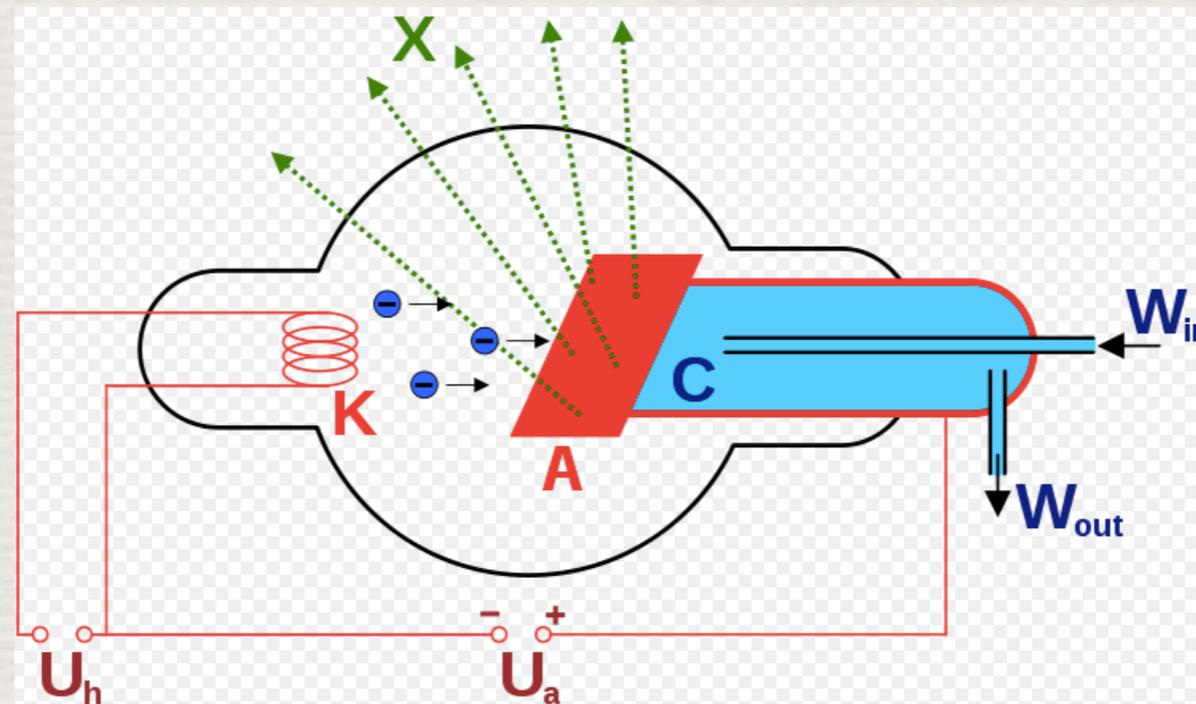


## ♦ 2) Production des rayons X

▀ On utilise le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X :

les  $e^-$  sont extraits par chauffage d'un filament métallique, la **cathode**, et accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide (tube de Coolidge). Ce faisceau est focalisé de manière à bombarder une cible métallique en **tungstène** ou en **molybdène**, appelée **anode** ou anti-cathode.

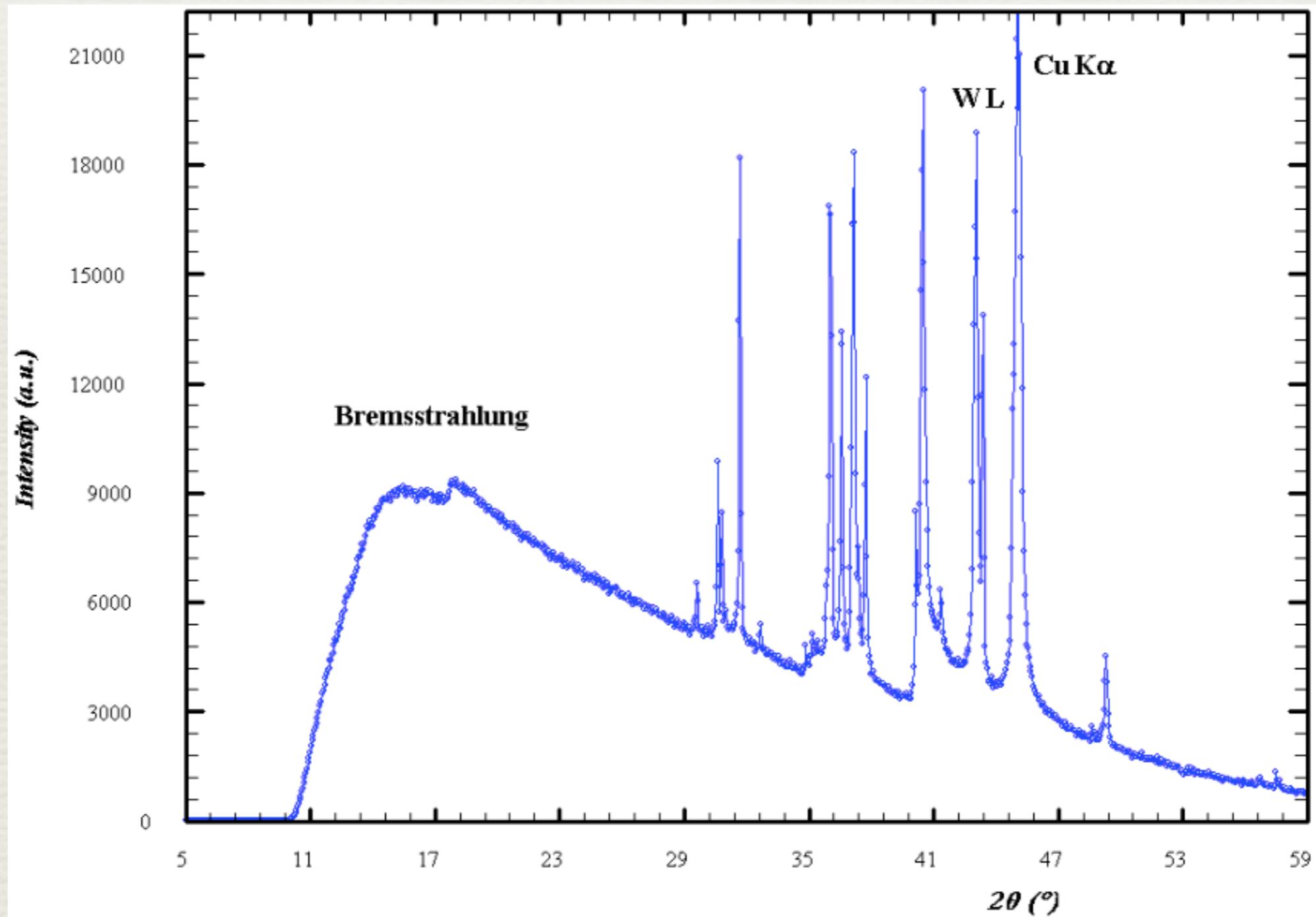
▀ Le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un **rayonnement continu de freinage**, dit **Bremsstrahlung** (nom commun féminin).



▀ Le choc des  $e^-$  avec le métal de l'anticathode produit beaucoup de chaleur qui doit être évacuée, généralement par refroidissement d'eau.

### ♦ 3) Spectre de rayons X

- ▀ Le spectre ou diagramme intensité des rayons X en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , présente deux aspects :
- le fond continu ;
  - les raies caractéristiques.



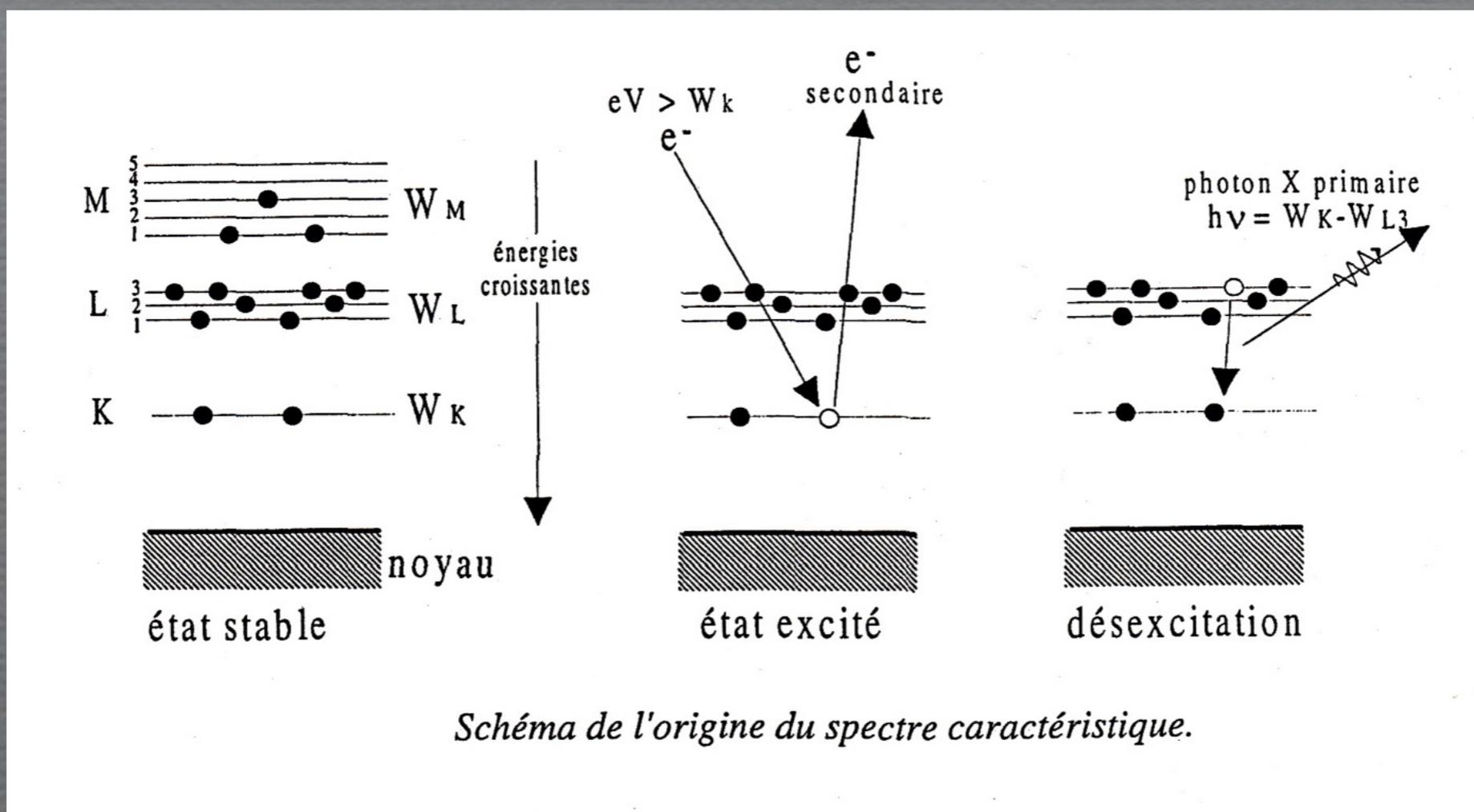
▀ Lors de la production de rayons X avec un tube à rayons X, le spectre est composé d'un rayonnement continu (Bremsstrahlung) auquel se superposent des raies spécifiques à l'anode utilisée et qui sont dues au phénomène de **fluorescence**.

#### ◆ 4) Origine du rayonnement X

▀ Le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un **rayonnement continu de freinage**, dit **Bremsstrahlung**, qui constitue le **fond continu**.

▀ Sous l'action du faisceau d'électrons, les atomes de l'anode sont ionisés par éjection d' $e^-$  (de coeur) des couches profondes. L'atome revient à l'équilibre par des changements d'orbite d'**électrons** provenant des **couches électroniques** périphériques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau.

Pour chaque  $e^-$  de chaque métal, l'énergie et donc la l.o est caractéristique.  
 Pour chaque métal, les raies sont connues et repérées par la position de l' $e^-$ .  
 Par exemple, les raies de la série K (les plus intenses donc les plus importantes) viennent de la "descente" d'un  $e^-$  de la couche L à la couche K.



# Document 2 : Interaction des rayons X avec la matière

## 1) Présentation

Les interactions principales sont :

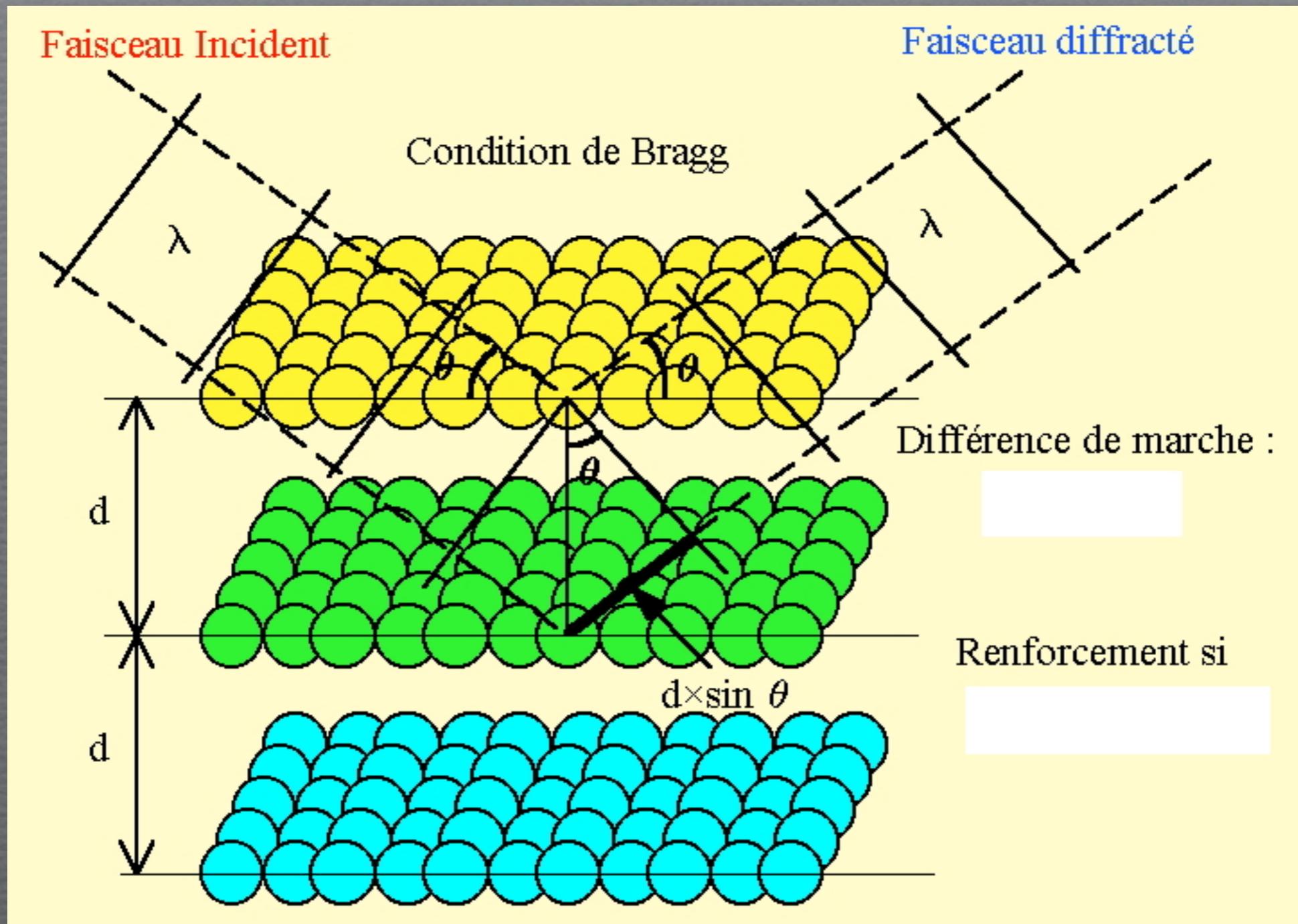
- la transmission des rayons X : effet Compton ;
- la fluorescence X ;
- la diffraction des rayons X : loi de Bragg ;

Seul la diffraction des rayons X vont nous intéresser ici.

## ♦ 2) Diffraction des rayons X : loi de Bragg

▣ La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

Q/ Compléter en donnant la différence de marche et le renforcement ondulatoire :



Un faisceau de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur  $d$ . Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en parti réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance  $d$ , et ainsi de suite...

On s'intéresse au faisceau réfléchi, résultant de la superposition des ondes réfléchies sur les différents plans successifs. Compte tenu du dessin, il est évident que l'onde qui se réfléchit sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si  $\theta$  est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est :  $2.d.\sin\theta$ .

C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense) il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment de façon constructive. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc :

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

que l'on appelle **condition de diffraction de Bragg** avec :

- $d$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  : ordre de diffraction (nombre entier) ;
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

### ♦ 3) Détection des rayons X

L'analyse des cristaux par **diffraction** de rayons X est aussi appelée **radiocristallographie**. Ceci permet soit de caractériser des cristaux et de connaître leur structure (on travaille alors en général avec des monocristaux), soit de reconnaître des cristaux déjà caractérisés (on travaille en général avec des poudres polycristallines).

Pour travailler avec un monocristal, on utilise l'appareil ci-dessous :



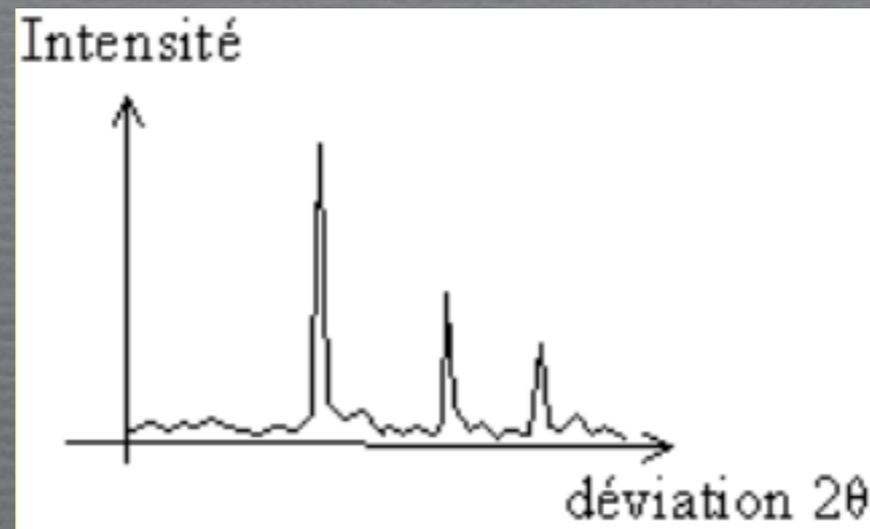
Pour travailler avec un monocristal, on utilise l'appareil ci-dessus :

- Les rayons X sortent par le tube vertical en haut ;
- le **crystal** au centre de la photo est trop petit pour être vu ; il est fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête **goniométrique** sur la droite (qui ressemble au **mandrin** d'une **perceuse**) et permet selon trois axes successifs (un vertical, un à  $45^\circ$  et un horizontal) de tourner le **crystal** dans toutes les orientations tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X ;
- une **caméra** vidéo (en noir en haut à gauche) permet de contrôler que le cristal est bien centré ;
- un puits en bas au milieu est tenu par une lame : le puits sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal ;
- un système de refroidissement (à gauche, tube avec des lettres en rouge) permet de refroidir le cristal ;
- n'est pas visible sur la photo le détecteur de rayons X qui est depuis quelques années une **caméra CCD** permettant de remplacer à la fois les plaques photos et les compteurs ;
- n'est pas visible aussi la source de rayons X et son **monochromateur** focaliseur qui est composé d'une **multicouche** miroir à rayons X ;
- n'est pas visible l'informatique d'acquisition des données expérimentales.

# Document 3 : Méthode de mesure

## 1) Principe de base de la mesure : méthode des poudres

▣ La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des **maxima** dans certaines directions ; on parle de **phénomène de «diffraction»**. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «**diffractogramme**» (scan).

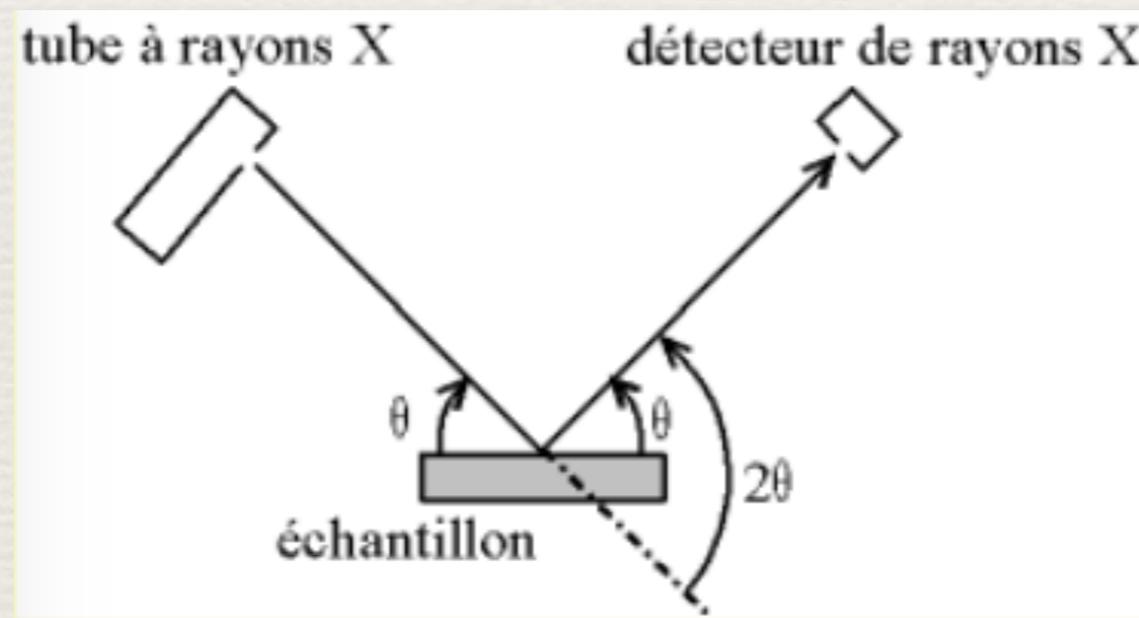


*Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation*

- ▣ L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de «méthode des poudres» (on verra plus loin que l'on fait aussi de la diffraction sur monocristaux).
- ▣ La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge», muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) afin de travailler en monochromatique.
- ▣ Plusieurs montages différents permettent la mesure.

## 2) Diffractomètre Bragg-Brentano

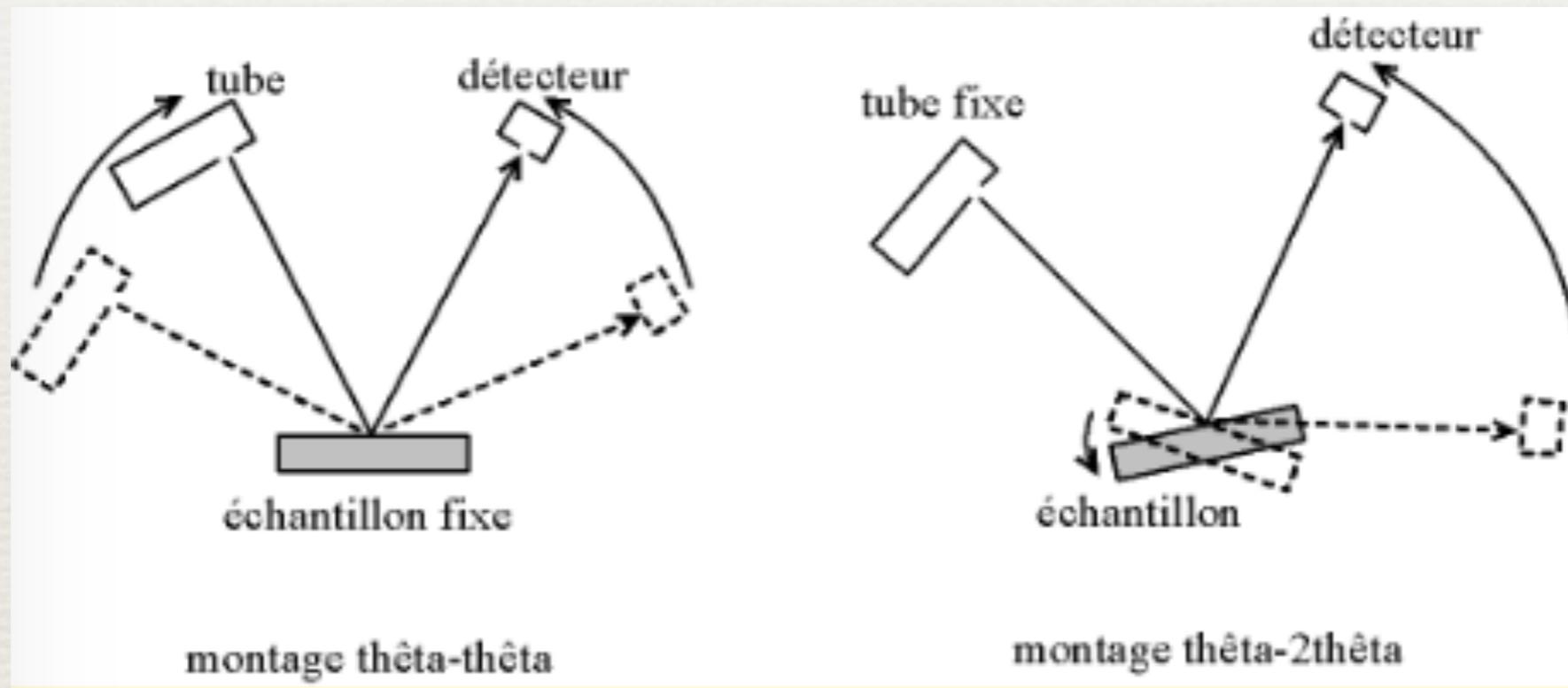
- C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.
- Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.



*Définition des angles  
dans le montage de  
Bragg-Brentano*

- Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « $\theta$ - $2\theta$ », puisque la plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau.

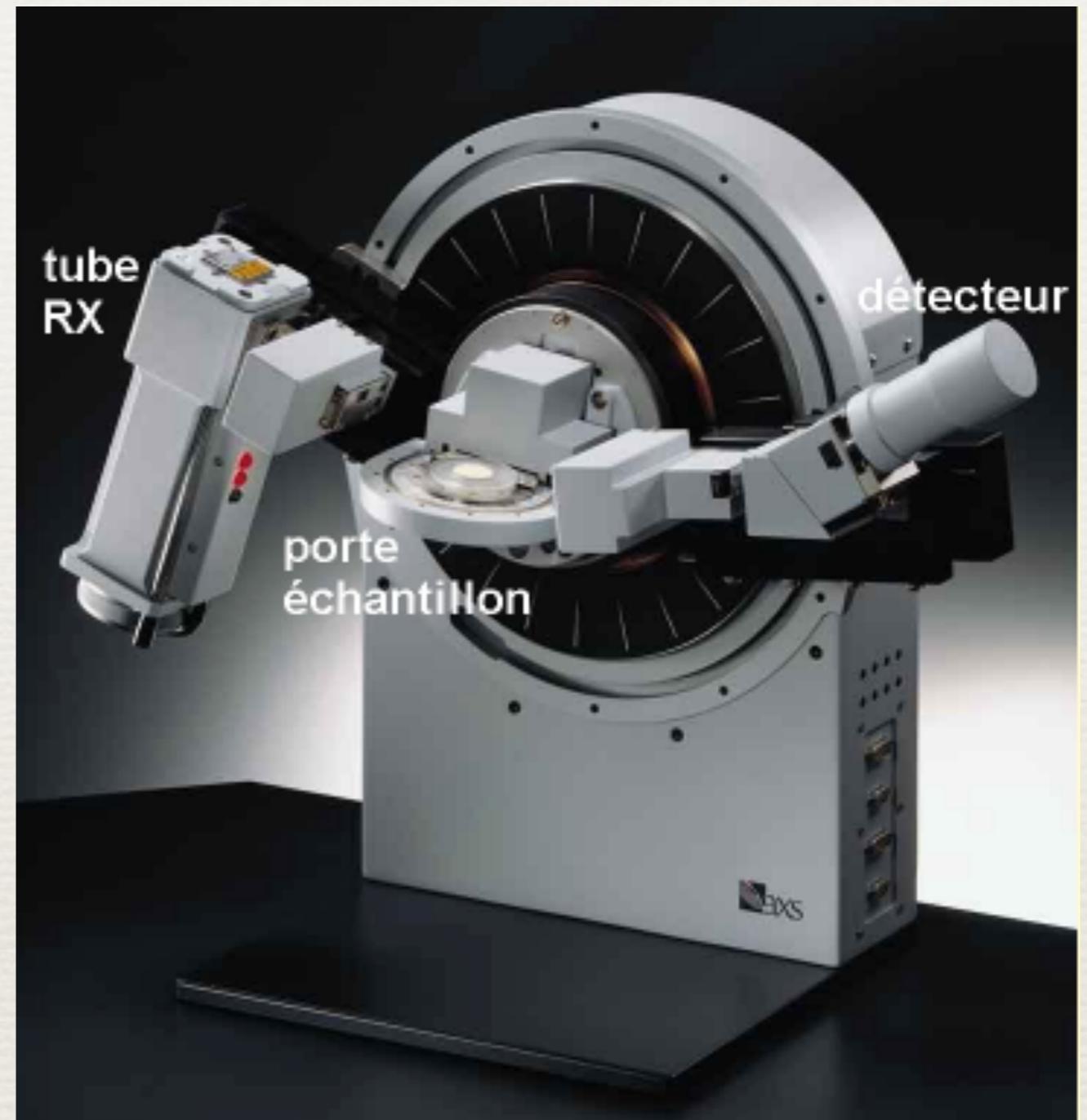
▀ Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En fait, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing).



*Montage  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$*

▣ Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta$ - $\theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

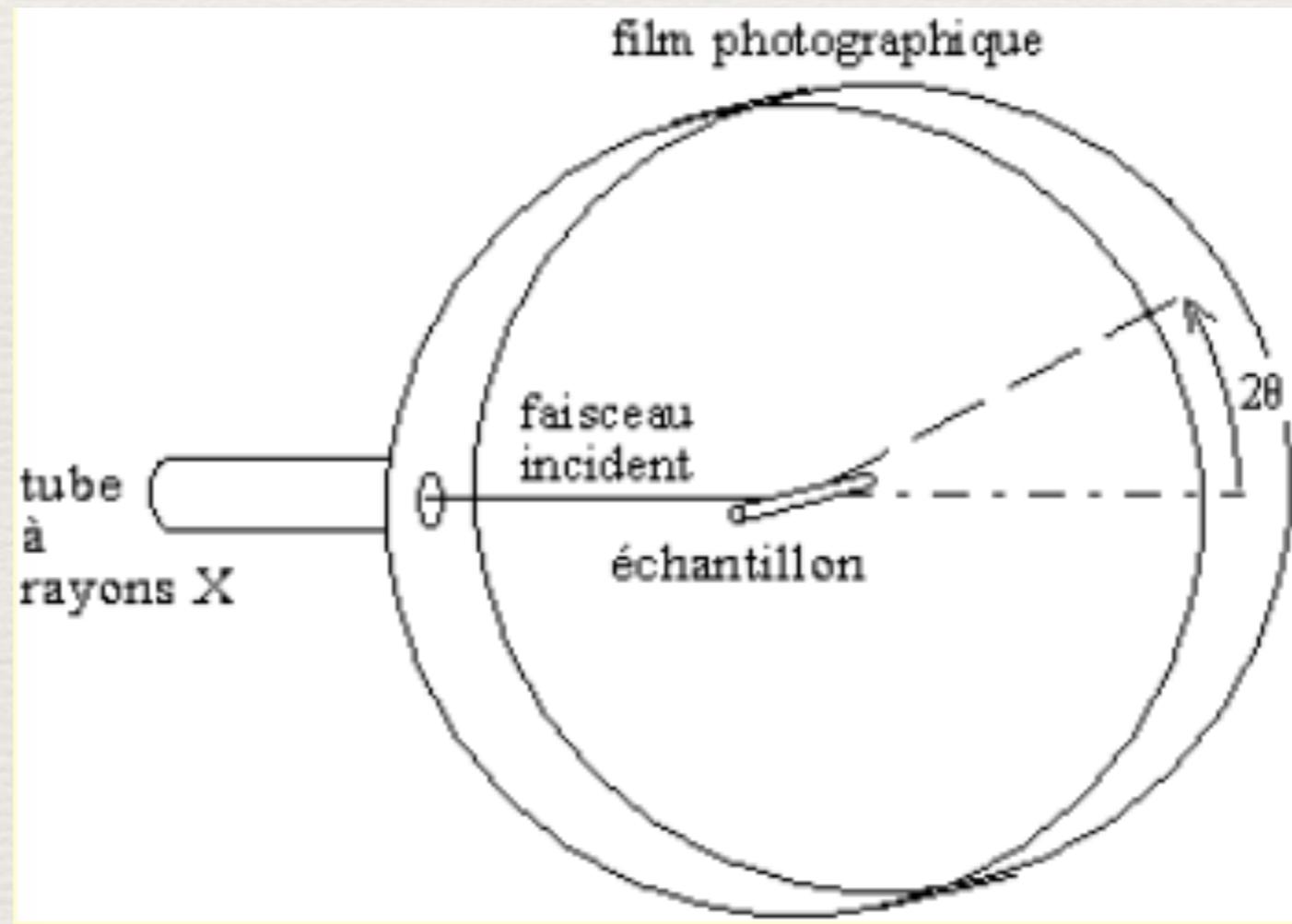
▣ Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des cancers).



*Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8*

### ♦ 3) Chambre de Debye-Scherrer

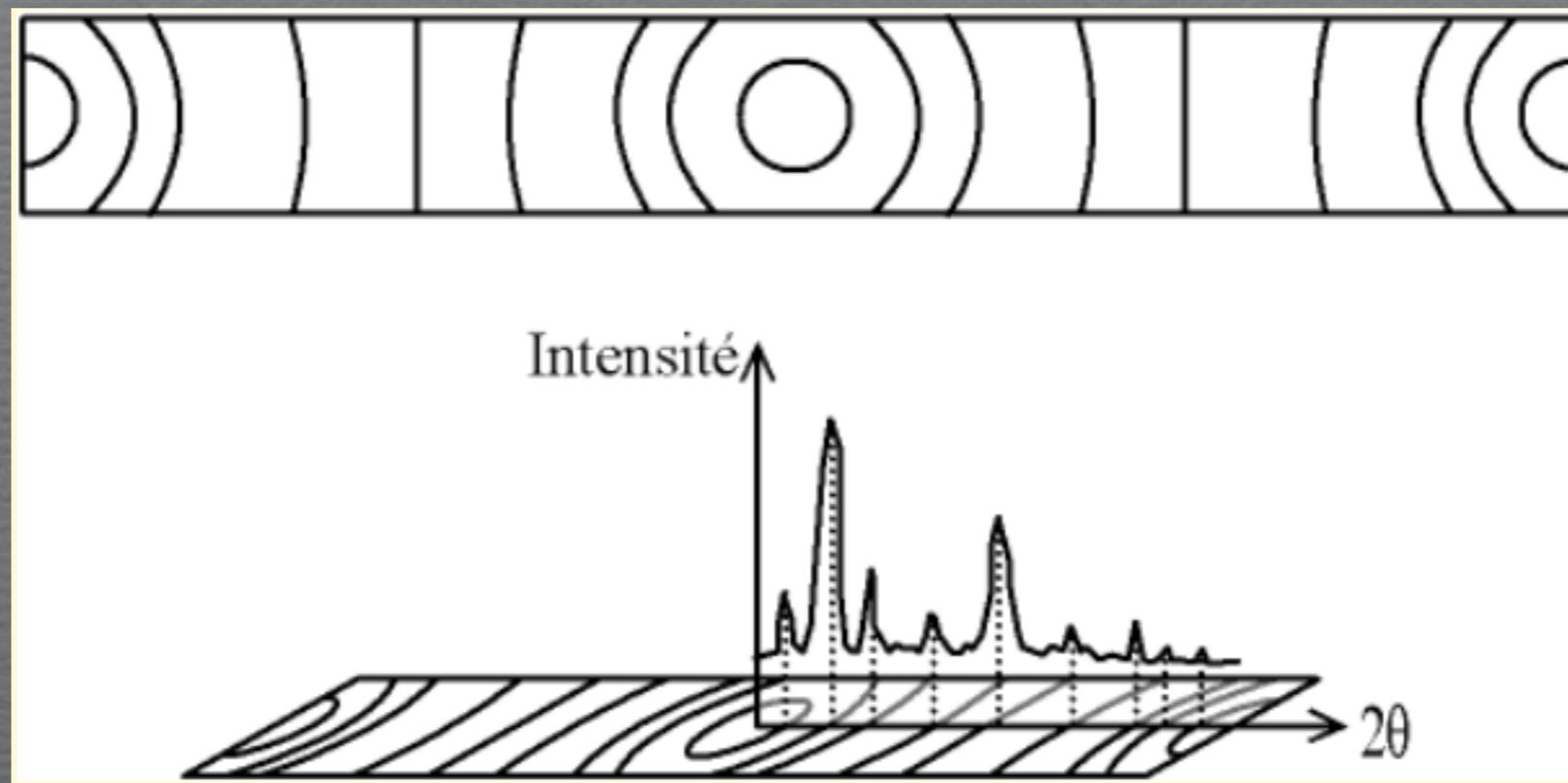
- ▀ Cette chambre est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique.
- ▀ Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye». On peut ensuite obtenir un tracé diffractométrique en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation.



*Chambre de Debye-Scherrer*

▮ Pour la chambre Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre ; afin de ne pas surcharger la figure, nous n'avons donc pas représenté le tube à rayons X mais le collimateur qui met en forme le faisceau. Ainsi, l'inscription "tube à rayons X" signifie qu'il y a un tube (non représenté) à gauche du dispositif, alors que sur les schémas de diffractomètres Bragg-Brentano, l'inscription désigne le dessin tube (un rectangle ouvert).

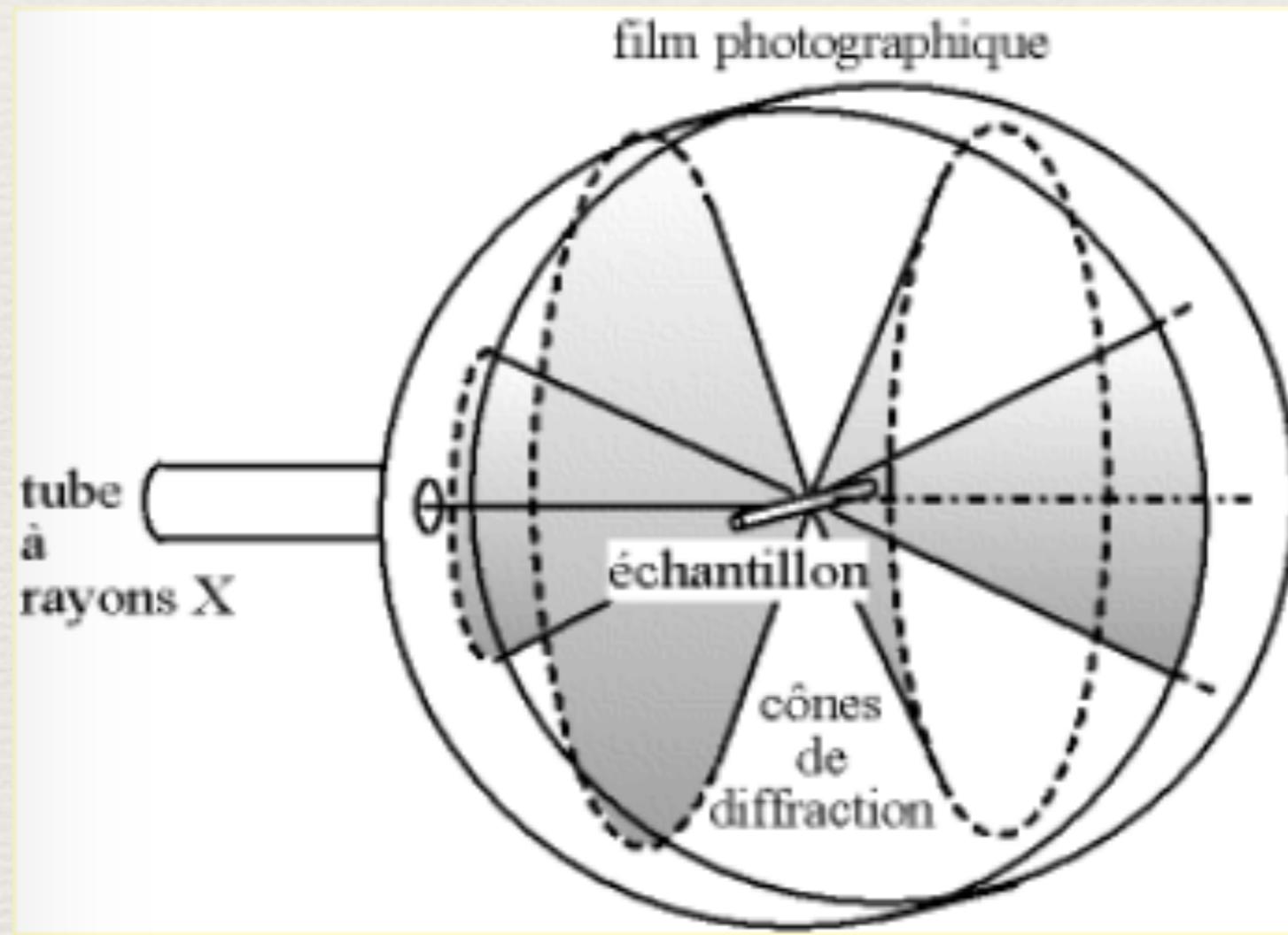
Notons que maintenant le film photographique est remplacé par un détecteur en mouvement, on obtient alors un signal de même nature que pour le diffractomètre Bragg-Brentano. En fait, le diffractogramme peut être vu comme une "coupe" du film photographique.



*Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$*

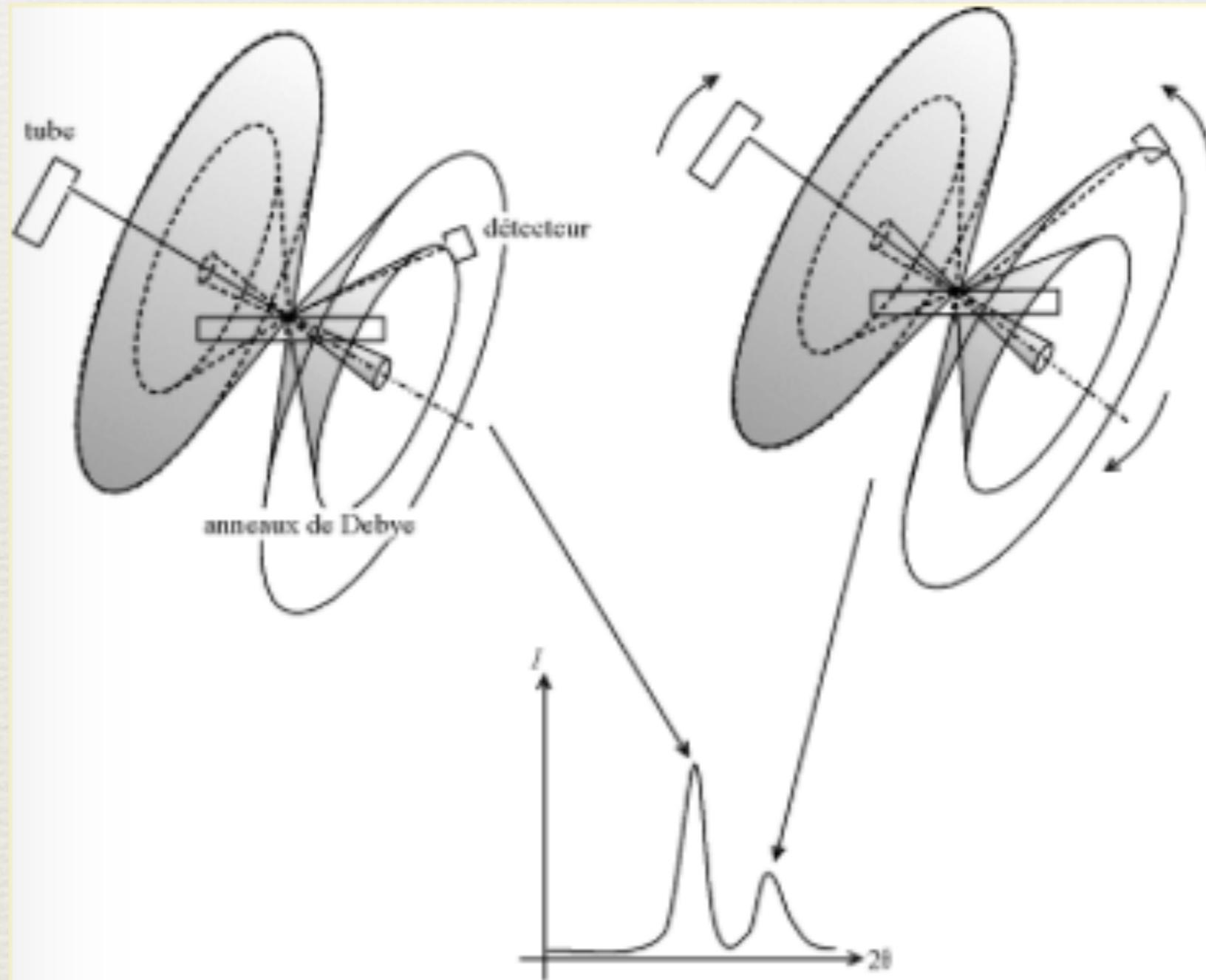
#### ♦ 4) Loi de Bragg et aspect pratique

▀ Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.



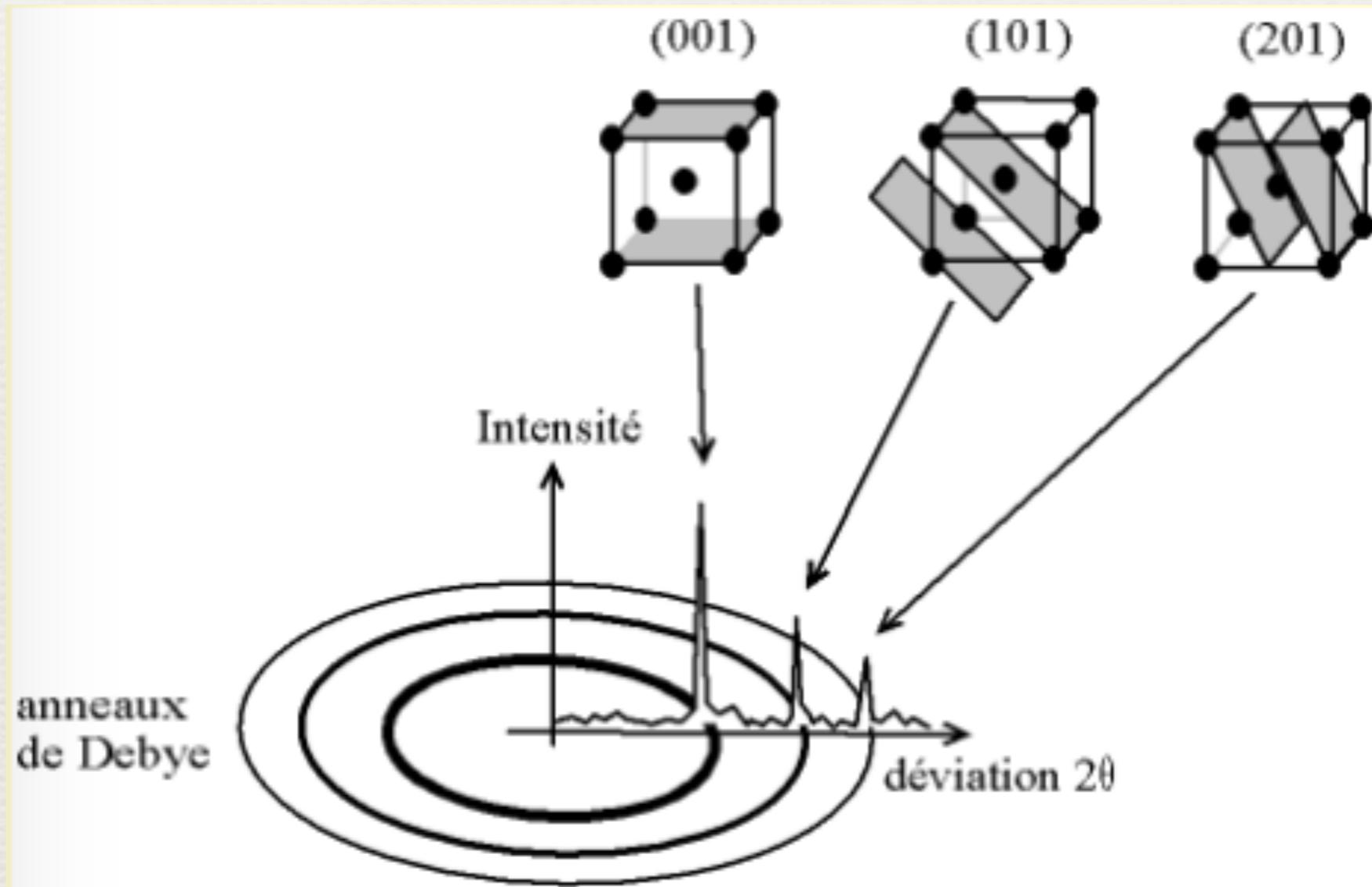
*Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer*

▀ Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqué sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon. J'ai volontairement négligé ce point pour des raisons de clarté.)



*Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano*

■ Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle d'«indexation des pics».

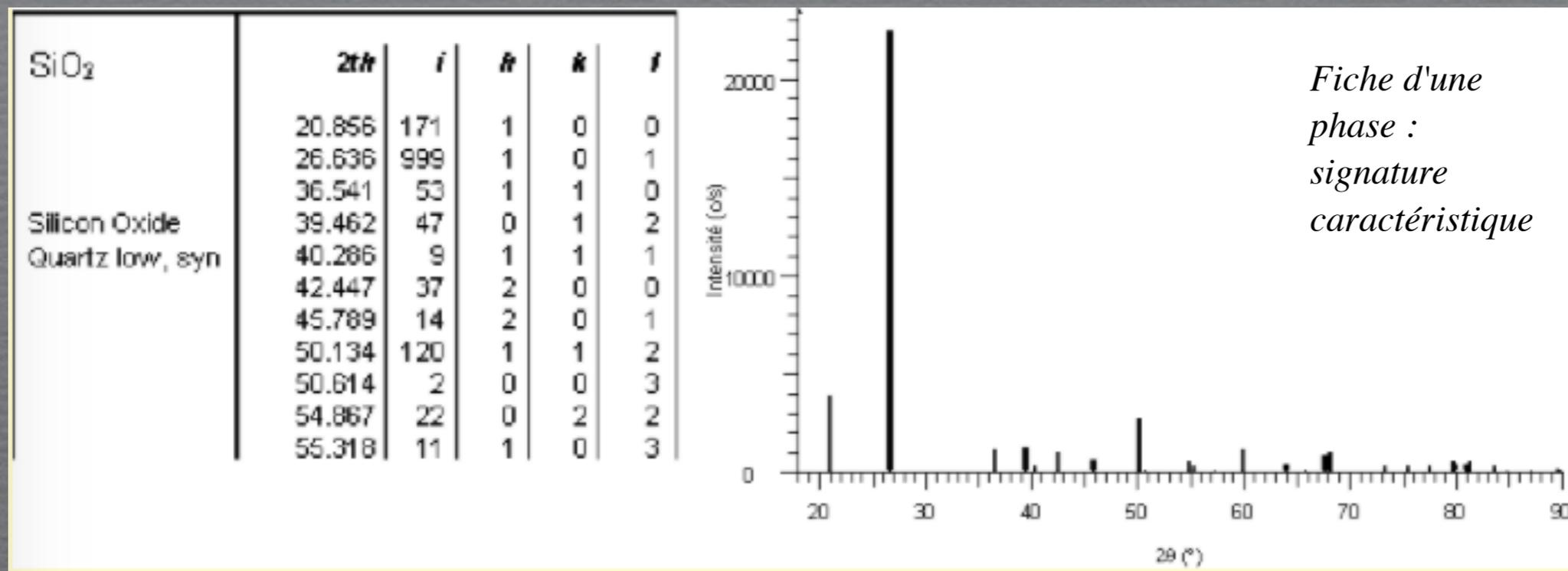


*Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ )*

# Document 4 : Recherche et sélection de phase

## 1) Signature caractéristique d'une phase

▣ Si l'on prend une **phase pure**, alors **le diffractogramme** (courbe  $I = f(2\theta)$ , on parle en anglais de *scan* - balayage) **est toujours le même**. Le diffractogramme diffère d'une phase à l'autre. Il s'agit donc d'une véritable **signature** de la phase.



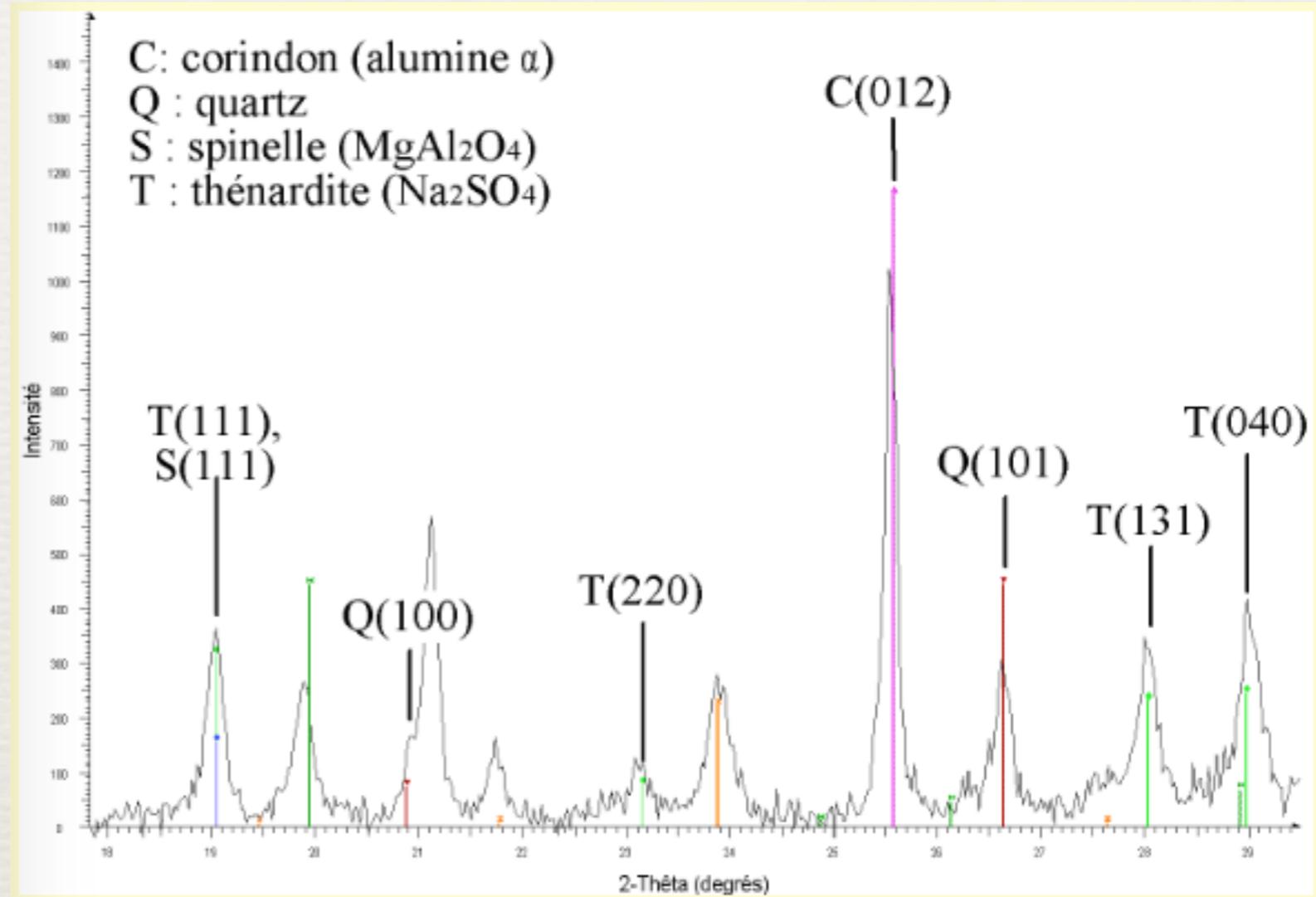
▣ Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche, une liste de pic ( $2\theta, I$ ) (position et hauteur des pics). La hauteur  $I$  est la hauteur relative par rapport au pic le plus grand de la phase, en % (le pic le plus grand a alors pour hauteur 100) ou en ‰ (le pic le plus grand a alors pour hauteur 1 000) - par convention, le pic le plus grand d'une phase est souvent appelé «pic à 100 %», même si la fiche indique les hauteurs en ‰. Pour les distinguer, les pics d'une signature, sont désignés par les indices de Miller  $h, k$  et  $l$  placés entre parenthèse. On a donc un pic (100), un pic (101), un pic (110) etc...

## ♦ 2) Analyse d'un échantillon inconnu

- Si l'on a un produit inconnu, il suffit de mesurer son diffractogramme, puis de le comparer au catalogue de fiches dont on dispose. S'il s'agit d'un mélange de produit, on aura une superposition des différentes fiches.
- Dans la pratique, le plus grand catalogue dispose de plus de 140 000 fiches, il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proches du diffractogramme.
- Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon - son histoire, sa composition élémentaire ... - peut permettre de choisir le ou les bons candidats.
- Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur. Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches *probables*, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur. Il y a donc deux étapes, recherche (informatique) et sélection (manuelle) des phases probables (*search/match*).
- Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnée.

*Diffractogramme expliqué par plusieurs fiches :*

1/ Que remarquez-vous pour le 1<sup>er</sup> pic ?



2/ Est-ce que tous les pics ont été analysés ? Conclure.

### 3) Bilan

- ▣ La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance *a priori* de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application (p.ex. géologie, cimenterie, métallurgie)... Le logiciel informatique extrait quelques dizaines de fiches parmi plus de cent mille, aidant l'utilisateur à choisir celles qui correspondent le mieux à la problématique, c.-à-d. dont la signature "colle" au diffractogramme et qui sont cohérentes avec la nature supposée de l'échantillon.
- ▣ L'identification des phases peut être compliquée en raison de possibles décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes).
- ▣ L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :
  - une **mesure de qualité** (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé) ;
  - une **base de données de signatures adaptée au problème** ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant ;
  - la **compétence et l'expérience de l'utilisateur** pour le choix des phases.