

ELEMENTS DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX

Claude LECOMTE

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations

C.N.R.S. – U.M.R. 7036

Nancy Université – Faculté des Sciences et Technologies – BP 70239

54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

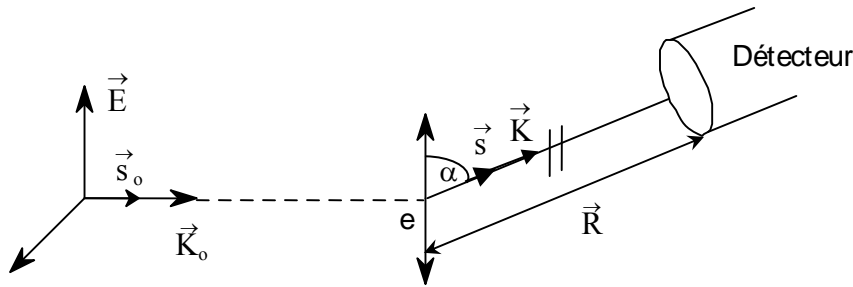
claudelcomte@crm2.uhp-nancy.fr

I - DIFFUSION THOMSON : CAS DE L'ÉLECTRON LIBRE

a. Champ électromagnétique polarisé

$$\tilde{E}_e(\vec{R}) = -E_0 \frac{r_e}{R} \sin \alpha \exp i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R})$$

m, e : masse et charge de l'électron.



$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \sin^2 \alpha$$

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \text{ rayon classique de l'électron}$$

$$\vec{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0; \vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}; \|\vec{s}\| = \|\vec{s}_0\| = 1$$

b. Champ parfaitement non polarisé

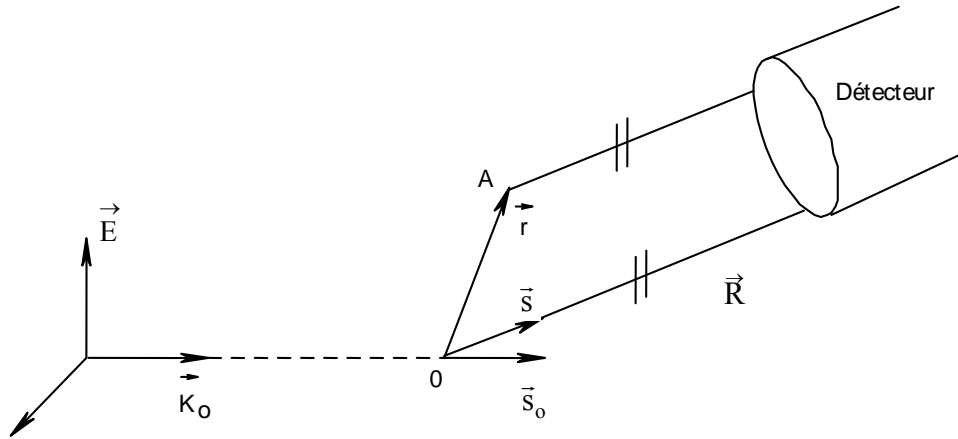
$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]$$

$$\tilde{E}_e = E_0 \frac{r_e}{R} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]^{1/2} \exp i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R})$$

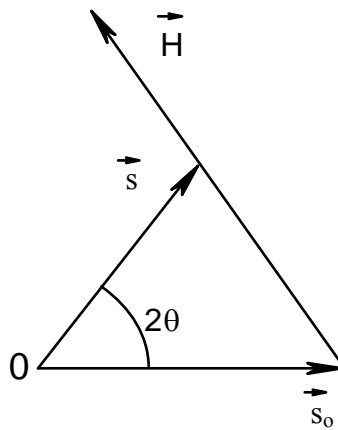
\tilde{E}_e est l'amplitude complexe du champ diffusé par un électron libre.

II - DIFFUSION DES RAYONS X PAR UNE COLLECTION D'ELECTRONS LIBRES

a. Diffusion par deux électrons (placés en O et A)



$$\tilde{E} = \tilde{E}_c (1 + e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}})$$



$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} ; |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

b. Cas de N sources ponctuelles

$$\tilde{E} = \tilde{E}_c [1 + \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_1) + \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_2) + \dots \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{n-1})]$$

$$= \tilde{E}_c \underbrace{\sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)}_{\text{fonction d'interférence}}$$

III - CAS D'UNE DISTRIBUTION CONTINUE DE CHARGES : FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE

a. Introduction

Considérons un atome hydrogénoïde. Comme la masse m du noyau est grande, seuls les électrons vont réellement contribuer à la diffusion.

On connaît la fonction d'onde atomique approchée, somme de fonctions d'onde normalisées à $1 \bar{e}$.

$$\psi = \sum_{A \ell m} C_{m \ell m} R_{n \ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \psi \psi^* \quad \text{avec} \quad \int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = Ze$$

donc dans l'élément de volume $d^3 \vec{r}$:

$$dq = \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

Si la distribution de charge est sphérique, alors $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$ (atome libre).

S'il n'existait pas de déphasage entre ondelettes issues de la distribution de charges, on aurait pour un électron :

$$I_e = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \frac{r_e^2}{R^2}$$

Du fait des interférences, on observe alors une diminution de I pour conduire à :

$$I \text{ diffusé cohérent} = I_{\text{pour un électron}} \times f^2$$

f est le facteur de forme ou facteur de diffusion atomique.

b. Calcul du facteur de diffusion atomique

Plaçons-nous dans le cadre le plus simple : électron presque libre (énergie du photon X grande devant l'énergie de liaison des électrons de l'atome, impliquant un effet Thomson prépondérant), atome sphérique, sans interactions avec ses voisins et de densité électronique $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$.

$$\text{telle que} \quad \int \rho(r) dV = Z\bar{e}$$

Dans un volume élémentaire dV contenant $dq = \rho dV$ électrons, situé au vecteur \vec{r} de l'origine, l'amplitude du champ diffusé $d\tilde{E}$ s'écrit :

$$d\tilde{E} = \tilde{E}_e \rho(\vec{r}) dV e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

$$d\tilde{E} = \tilde{E}_e df$$

avec

$$df = \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV$$

et

$$f(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV$$

f est donc la transformée de Fourier de la densité électronique ; dans le cas d'un atome libre, on a :

$$f = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi Hr}{2\pi Hr} dr$$

Remarques :

- f(0) = Z
- "Forme" du facteur de forme
- Diffusion cohérente et incohérente

$I = I_e f^2 \rightarrow$ il reste $I_{inc} = I_e (Z-f^2)$, que l'on retrouve dans le "bruit de fond"

- Modèles plus élaborés : atome non sphérique
- Diffusion des \bar{e} libres ou de conduction
- ==> problèmes de résolution pour reconstruire $\rho(\vec{r})$ à partir de f(\vec{H}) diffusé :

$$\rho(\vec{r}) = \int f(\vec{H}) (\vec{H}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d^3\vec{H}$$

Problèmes de terminaison de série de Fourier.

IV - DIFFRACTION PAR UN CRISTAL PARFAIT, RELATIONS DE BRAGG, FACTEURS DE STRUCTURE ET APPLICATIONS

Hypothèses de calcul

Les calculs se feront dans l'hypothèse de la théorie cinématique de la diffraction : ondes incidentes progressives à l'intérieur du cristal, étude de la diffraction à l'infini (R très grand), conservation de l'énergie du faisceau incident, l'onde diffusée ne rediffuse pas à l'intérieur du cristal.

1) Définition du facteur de structure dans un cristal parfait

Dans une maille donnée, chaque atome j diffusera des photons X dont l'amplitude s'amortira en 1/R ; l'amplitude du champ diffusée par la maille peut s'écrire :

$$\begin{array}{ccccc} \tilde{E}(\vec{H}) = & E_c & \sum_{j=1}^{Na} & f_j^{(H)} & \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \\ & \uparrow & & \uparrow & \underbrace{\hspace{2cm}} \\ \text{Amplitude diffusée} & & & \text{facteur de} & \text{terme de phase} \\ \text{par 1 é libre} & & & \text{diffusion} & \text{fonction de la} \\ & & & \text{atomique} & \text{position } \vec{r}_j \text{ de l'atome} \\ & & & & \text{j dans la maille} \end{array}$$

La quantité fondamentale pour une structure cristalline est donc la quantité :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Na} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$$

appelée facteur de structure, quantité complexe possédant un module et une phase. En général, il n'y a pas un grand nombre de diffuseurs en phase donc l'amplitude sera faible.

Remarques :

a. $F(\vec{H})$ est une quantité complexe :

$$F(\vec{H}) = A + iB \quad \text{tg } \varphi = B/A$$

Cependant, si on a affaire à un cristal centrosymétrique dont l'origine est prise sur le centre, alors à chaque atome en \vec{r}_j correspond un atome en $-\vec{r}_j$:

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(\vec{H}) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j (\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) + \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)) \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j \end{aligned}$$

$\Rightarrow F(\vec{H})$ est alors réel

b. La phase de $F(\vec{H})$ dépend du choix de l'origine de la maille tandis que son module reste constant.

2) Fonction d'interférence : cas du cristal à une dimension

- Calcul de l'intensité diffractée pour un cristal monodimensionnel et fonction d'interférence $\Gamma(\vec{H})$

On a $\vec{r}_{jn} = (x_j + n)\vec{a}$ pour l'atome j appartenant à la maille n :

$$\Rightarrow \tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{\text{nat}} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{jn})$$

N étant le nombre de maille et nat étant le nombre d'atomes dans la maille :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \tilde{E}(\vec{H}) &= \tilde{E}_e \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{\text{nat}} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot (x_j + n) \vec{a} \\ &= \tilde{E}_e \sum_j^{\text{nat}} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} \left[1 + e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{a}} + e^{2\pi i \vec{H} \cdot 2\vec{a}} + \dots + e^{2\pi i \vec{H} \cdot n\vec{a}} + \dots + e^{2\pi i \vec{H} \cdot (N-1)\vec{a}} \right] \quad \underline{\underline{1}} \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{1}} \text{ devient :} \quad \tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e \left[\sum_{j=1}^{\text{nat}} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} \right] \times \Gamma(\vec{H})$$

$$= \tilde{E}_e F(\vec{H}) \times \Gamma(\vec{H})$$

L'amplitude diffusée est donc le produit de l'intensité diffusée par un électron libre par le facteur de structure $F(\vec{H})$, lui-même multiplié par la fonction d'interférence $\Gamma(\vec{H})$.

$F(\vec{H})$ est la quantité caractérisant le contenu de la maille et donc les coordonnées atomiques ; c'est la quantité utilisée pour déterminer les positions atomiques.

$\Gamma(\vec{H})$ est la fonction d'interférence directement liée au réseau (\vec{a} , et au nombre des mailles), elle est indépendante du contenu de la maille mais contient l'information de translation du cristal ; c'est elle que caractérise la géométrie du phénomène, c'est-à-dire qui donne la direction des vecteurs \vec{s} diffractés :

$$\Gamma(\vec{H}) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{in\varphi} \quad \text{avec } \varphi = 2\pi\vec{H}\cdot\vec{a}$$

$$= e^{i(N-1)\varphi/2} \left[\frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} \right]$$

$$\Rightarrow \quad \tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e F(\vec{H}) \frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} e^{i(N-1)\varphi/2}$$

Il en résulte que l'intensité de l'onde sera proportionnelle à $\Gamma^2(\vec{H}) = \frac{\sin^2 N\varphi/2}{\sin^2 \varphi/2}$

$$\text{soit :} \quad I = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{\sin^2 N\varphi/2}{\sin^2 \varphi/2} F^2(\vec{H})$$

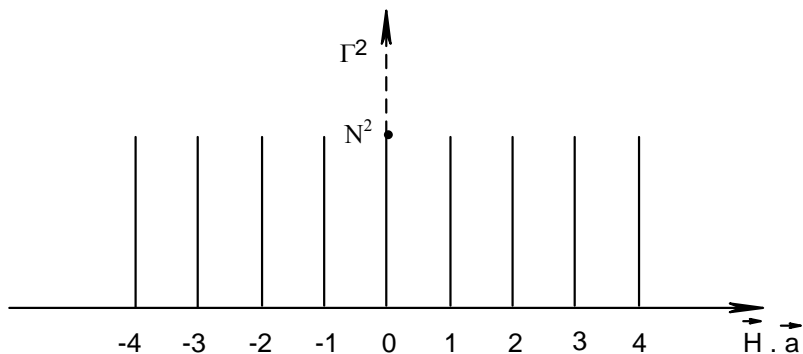
$$I = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{\sin^2 N\pi\vec{H}\cdot\vec{a}}{\sin^2 \pi\vec{H}\cdot\vec{a}} F^2(\vec{H})$$

Lorsque N est petit, la figure de diffraction se présente sous forme de maxima intenses, séparés par des maxima secondaires d'amplitude faible. Les maxima principaux apparaissent dans les directions où toutes les ondes sont en phase, c'est-à-dire pour des différences de marche = $2\pi h$ avec $\delta = 2\pi\vec{H}\cdot\vec{a}$: on parle alors de diffraction.

$$\Rightarrow \quad 2\pi \vec{H}\cdot\vec{a} = 2\pi h$$

$$\text{soit :} \quad \vec{H}\cdot\vec{a} = h \quad \text{avec } h \text{ entier quelconque}$$

Lorsque le nombre de mailles devient très grand, alors la fonction Γ tend vers le "peigne de Dirac".



3) Généralisation à 3 dimensions

Pour un cristal à 3 dimensions, l'intensité du rayonnement diffracté est :

$$I(H) = I_c F^2(H) \Gamma^2(H)$$

avec

$$\Gamma^2(\vec{H}) = \frac{\sin^2(N_a \pi \vec{H} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{a})} \frac{\sin^2(N_b \pi \vec{H} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{b})} \frac{\sin^2(N_c \pi \vec{H} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{c})}$$

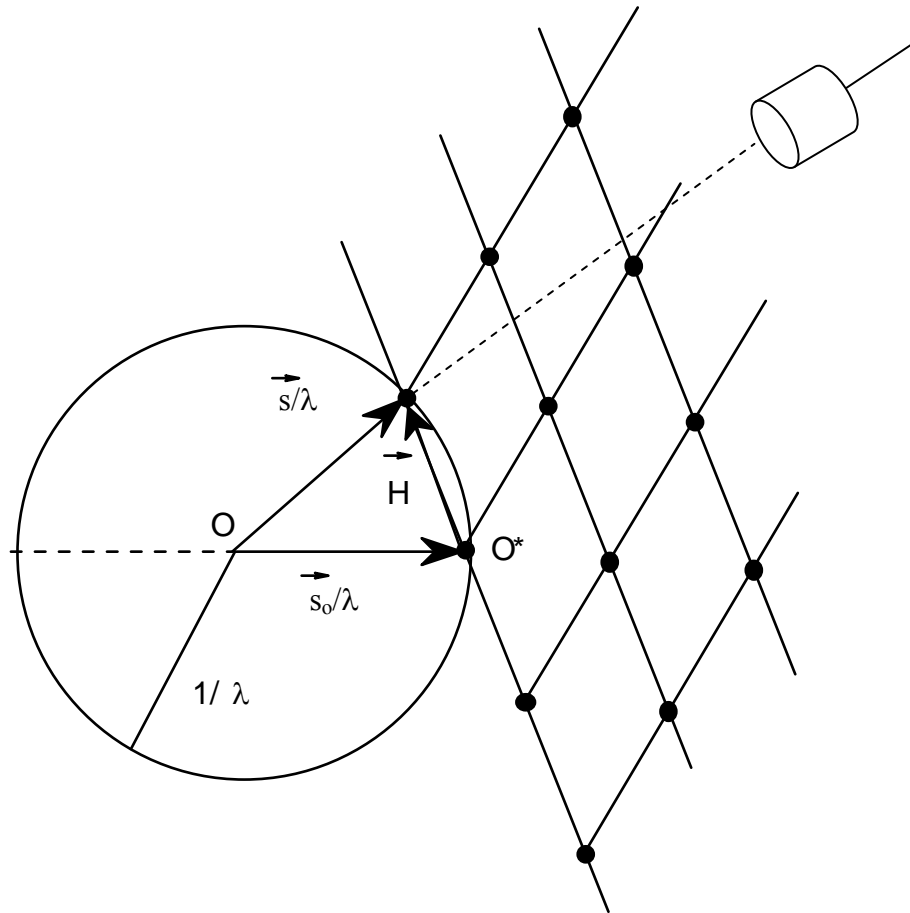
Donc si N est grand, on a diffraction que si les trois équations suivantes sont satisfaites simultanément :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{H} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{H} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{H} \cdot \vec{c} = \ell \end{array} \right\} \text{équations de Laue}$$

On montre ainsi que tout vecteur \vec{H} du réseau réciproque donc de composantes (h, k, ℓ) entières, satisfait les équations de Laue.

- Sphère d'Ewald ($1/\lambda$)

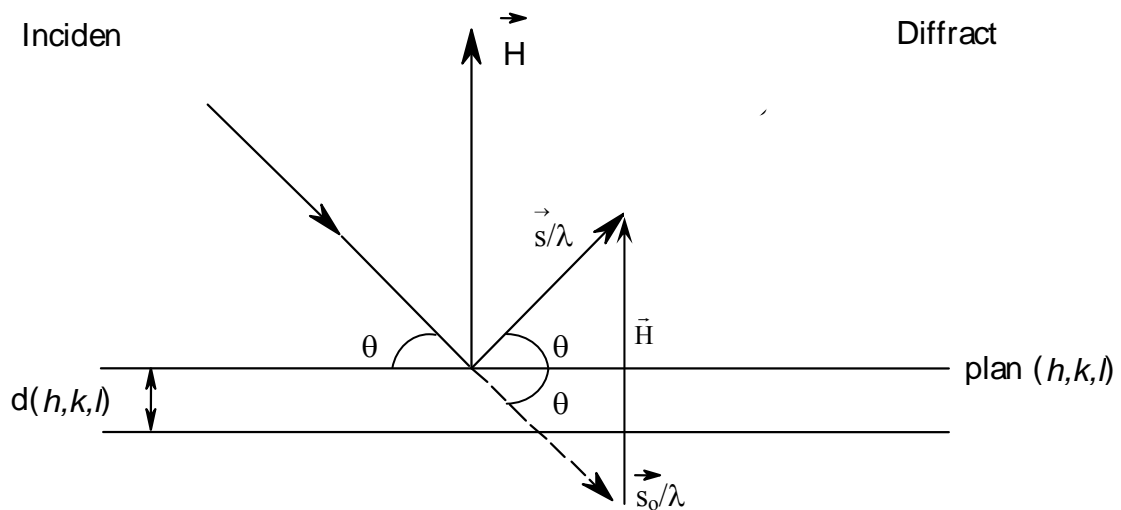
$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$



- Loi de Bragg

$$|\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d(h,k,l)}$$

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



4) Conséquences pour les déterminations de structures cristallines

a. Approximation de Friedel

La diffraction se décrit dans l'espace réciproque ; par suite de l'interaction des rayons X avec un cristal de symétrie ponctuelle donnée, le spectre de diffraction possède la symétrie ponctuelle du cristal multipliée par un centre d'inversion (approximation de Friedel) puisqu'on peut inverser le trajet optique des rayons X dans le cristal (\vec{s} devient \vec{s}_0 et \vec{s}_0 devient \vec{s}). Il existe donc uniquement 11 groupes ponctuels centrosymétriques pour la diffraction, appelés groupes de Laue.

$\bar{1}$, 2/m, mmm, 4/m, 4/m mm, 6/m, 6/m mm, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$.

Remarques :

La loi de Friedel n'est valable en principe que pour la diffusion des rayons X par un électron non lié : pour un électron lié, si l'énergie du rayonnement est proche de l'énergie de liaison d'un électron (K ou L) au noyau, on a alors absorption partielle de l'onde incidente et ceci se traduit par l'existence d'un facteur de diffusion atomique complexe (diffusion anormale) :

$$f = f' + f'' + if'''$$

f'' est proportionnel au coefficient d'absorption

Dans ce cas, la loi de Friedel n'est plus vérifiée.

b. Extinctions systématiques

- Mode de réseau

Exemple : Mode de réseau I

$$x, y, z \rightarrow x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(h, k, \ell) &= \sum_{j=1}^{\text{Nat}} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)) \\ &= \sum_{j=1}^{\text{Nat}/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)) (1 + \exp(i\pi(h+k+\ell))) \end{aligned}$$

Donc on aura extinction pour toutes les réflexions telles que :

$$(h + k + \ell) = 2n + 1$$

- Miroirs translatoires

Exemple : cristal orthorhombique : miroir translatoire de type c perpendiculaire à \vec{b} (xOz)

$$x, y, z \rightarrow x, \bar{y}, z + 1/2$$

$$F(h, 0, \ell) = \sum_{j=1}^{\text{Nat}/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + \ell z_j)) (1 + \exp i\pi \ell)$$

d'où extinction pour le plan miroir $(h, 0, \ell)$ avec $\ell = 2n + 1$.

Les extinctions principales figurent dans le tableau suivant :

Mode de réseau	Réflexions	Extinctions
A	h, k, ℓ	$k + \ell = 2n + 1$
B	h, k, ℓ	$h + \ell = 2n + 1$
C	h, k, ℓ	$h + k = 2n + 1$
I	h, k, ℓ	$h + k + \ell = 2n + 1$
F	h, k, ℓ	h, k, ℓ parité différente
Miroirs		
0 y z b c n	0, k, ℓ	$k = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $k + \ell = 2n + 1$
x 0 z a c n	$h, 0, \ell$	$h = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $h + \ell = 2n + 1$
x y 0 a b n	$h, k, 0$	$h = 2n + 1$ $k = 2n + 1$ $h + k = 2n + 1$
Axe 2_1 x 0 0 0 y 0 0 0 z	$h, 0, 0$ $0, k, 0$ $0, 0, \ell$	$h = 2n + 1$ $k = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$

c. Détermination des groupes spatiaux

Démarche à suivre :

- détermination de la maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, densité ;
- symétrie ponctuelle de la figure de diffraction et hypothèses de groupes ponctuels pour le cristal diffractant ;
- extinctions systématiques et hypothèses de groupe spatial.

d. Exercice d'application

- Sur un cristal orthorhombique, on relève les égalités suivantes entre intensités diffractées :

$$I(h, k, \ell) = I(\bar{h}, k, \ell) = I(\bar{h}, \bar{k}, \ell) = I(h, \bar{k}, \ell)$$

Quels sont les groupes ponctuels possibles en supposant que la loi de Friedel est vérifiée ?

- Les extinctions systématiques sont les suivantes :

$\forall h, k, \ell$		$h + k + \ell = 2n + 1$
Sur les plans	$0\ k\ \ell$	$k = 2n + 1$
	$h\ 0\ \ell$	$h = 2n + 1$
	$h\ k\ 0$	pas d'extinction

Quels sont les groupes spatiaux possibles ?

Réponse : Ibam ou Iba2 puisque la loi de Friedel ne permet pas la distinction du groupe non centrosymétrique par rapport au groupe centrosymétrique correspondant.

e. Relations entre facteur de structure et densité électronique

La densité électronique $\rho_j(\vec{r})$ de l'atome j est associée à sa transformée de Fourier $f_j(\vec{H})$:

$$\rho_j(\vec{r}) = \int f_j(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3\vec{H}$$

De même, on montre qu'à la densité électronique de la maille, sommée sur tous les atomes est associée sa transformée de Fourier, le facteur de structure $F(\vec{H})$:

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V_{\text{maille}^*}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3\vec{H}$$

Comme $F(\vec{H})$ est discret puisque non nul qu'aux nœuds du réseau réciproque alors :

$$\rho(\vec{r}) = V^{-1} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad V \text{ est le volume de la maille directe}$$

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp i \varphi(\vec{H})$$

la phase $\varphi(\vec{H})$ n'est pas donnée par l'expérience ;

pour tout point (x, y, z) de la maille :

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_\ell F(h, k, \ell) \exp[-2\pi i (hx + ky + \ell z)]$$

La sommation se fait sur l'ensemble des intensités mesurées ; elle est donc incomplète, d'où un problème de résolution. Si l'ensemble des $I(h, k, \ell)$ a été mesuré jusque $(\sin \theta_{\max}) / \lambda$, on dit alors que la résolution est de :

$$s = \sin \theta_{\max} / \lambda \quad (\text{\AA}^{-1})$$

ou de
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \quad (\text{\AA})$$

Remarque : La résolution ne doit jamais être définie par " $2\theta_{\max}$ " puisque " $2\theta_{\max}$ " est une quantité relative dépendant de la longueur d'onde à laquelle est réalisée l'expérience de diffraction. Par contre, d ou $\sin \theta / \lambda$ sont indépendants de λ .

V - AGITATION THERMIQUE

a. Introduction

Un atome à une température donnée vibre autour de sa position d'équilibre \vec{r}_o .

$$\vec{r} = \vec{r}_o + \vec{u}$$

Donc le facteur de structure dynamique à l'instant t est :

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= \sum_{k=1}^{\text{Nat}} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \\ &= \sum_{k=1}^{\text{Nat}} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{ok}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k) \end{aligned}$$

La contribution à $F(\vec{H})$ de \vec{u}_k est fonction de la projection de \vec{u}_k sur \vec{H} (produit scalaire).

La mesure au diffractomètre étant infiniment longue comparée aux périodes de vibrations atomiques (10^{-15} s), qui elles-mêmes sont grandes par rapport à la période de l'onde incidence (10^{-18} s, chaque photon voit un atome fixe), on observe donc en fait la valeur moyenne temporelle du terme de phase $\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k)$:

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= \sum_k f_k \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{ok}) \langle \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k) \rangle \\ &= \sum_k f_k \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{ok}) W_{Tk}(H) \end{aligned}$$

W_{Tk} est le facteur de Debye Waller de l'atome k à la température T .

b. Agitation thermique harmonique

Le facteur de Debye Waller s'écrit alors :

- Mouvement isotrope de l'atome k

$$W_k(H) = \exp \left[-8\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right] = \exp \left[-2\pi^2 \langle u_k^2 \rangle H^2 \right] = \exp \left[-B_k \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right]$$

B_k est le facteur de déplacement thermique isotrope de l'atome k ; $B_k = 8 \pi^2 \langle u_k^2 \rangle$.

- Mouvement anisotrope (U_{ij})

$$W(H) = \exp \left[-2\pi^2 (h^2 U_{11} a^{*2} + k^2 U_{22} b^{*2} + \ell^2 U_{33} c^{*2} + 2hk U_{12} a^* b^* + 2h\ell U_{13} a^* c^* + 2k\ell U_{23} b^* c^*) \right]$$

avec $U_{ij} = \langle u_i u_j \rangle$, $i, j = 1, 3$ coefficients du tenseur U , tenseur des déplacements atomiques.

L'agitation thermique a pour effet de diminuer la cohérence entre ondes diffractées par cet effet de moyenne et donc entraîne un affaiblissement de l'intensité diffractée, affaiblissement d'autant plus important que la résolution est importante.

c. Interprétation

Dans le cas d'un mouvement harmonique, la densité de probabilité de l'atome est une Gaussienne :

$$P(\mathbf{u}) = [\det U^{-1}]^{1/2} / 2\pi^{3/2} \exp \left[-\mathbf{u}^T \underline{\underline{U}}^{-1} \mathbf{u} \right]$$

avec $\underline{\underline{U}} = \langle u_i u_j \rangle$ tenseur des déplacements atomiques ($U_{11} = \langle u_1^2 \rangle$, $U_{12} = \langle u_1 u_2 \rangle$...)

Donc les surfaces de probabilité constante seront définies par la forme quadratique suivante :

$$\mathbf{u}^T \underline{\underline{U}}^{-1} \mathbf{u} = \text{cste}$$

Si les valeurs propres de $\underline{\underline{U}}$ sont positives, ceci conduit à des surfaces de probabilité de forme ellipsoïde, tel que tracées par exemple avec le logiciel ORTEP.

Le déplacement moyen d'un atome dans la direction \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$) se calcule par :

$$\langle u_n^2 \rangle = \mathbf{n}^T \underline{\underline{U}} \mathbf{n} \quad \text{où les composantes de } \vec{n} \text{ sont exprimées par rapport au repère unitaire } \frac{\vec{a}^*}{a^*}, \frac{\vec{b}^*}{b^*}, \frac{\vec{c}^*}{c^*}.$$

L'intérêt de ce calcul est le "Rigid Bond Test" (Hirshfeld F., 1976, Acta Cryst. A32, 239-244) : dans le cas d'une liaison covalente A-B les déplacements atomiques des atomes A et B le long de la liaison, A-B peuvent être considérés comme égaux, alors :

$$\Delta_{AB} = \mathbf{n}_{AB}^T (\underline{\underline{U}}_A - \underline{\underline{U}}_B) \mathbf{n}_{AB} \cong 0 < 10^{-3}$$

Si les facteurs de déplacement atomiques U_A , U_B obtenus dans l'affinement structural ne possèdent pas cette propriété (le test admet $\Delta_{AB} < 10^{-3} \text{ \AA}^2$), alors on peut conclure que ceux-ci ne sont pas réalistes ; ceci est dû principalement :

- à des mesures pas suffisamment précises, ou mal corrigées d'absorption (Δ grand) ;
- à l'hypothèse d'atomes sphériques ($\Delta \sim 1 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$), un affinement de densité électronique est alors nécessaire (voir par exemple : C. Lecomte, Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies 1999, J.A.K. Howard, F. Allen ed, Kluwer Acad Pub, Netherlands, pages 23-44 et références citées dans l'article). Il en résulte que l'interprétation fine des tenseurs de déplacements atomiques nécessitent au préalable un affinement multipolaire de la densité électronique (P. Coppens, 1997, X Ray Charge Densities and Chemical Bonding, IUCr text on Crystallography 4, IUCr, Oxford Science Publication) ;
- à l'hypothèse d'harmonicité employée.

Dans le cas de molécules rigides ou de fragments rigides, le tenseur U peut être décomposé en composantes translatoires et de rotation (formalisme \tilde{T} , \tilde{L} , \tilde{S} , ω voir Dunitz, Schomaker, Trueblood, 1988, J. Phys. Chem 92, 850-867, Schomaker, Trueblood, 1968, Acta Cryst. B24, 63-76 ou pour un exemple d'application, Souhassou et al, 1992, JACS 114, 2371-2382 et Pillet et Al New J. Chem., 2001, 25, 131-143).

Remerciements : C. Lecomte remercie Mesdames J. Palin, A. Clausse et S. Drouin pour la réalisation technique de ce chapitre.