

Celia au pays des *vermeils*, ou le monde renversant de la diffraction

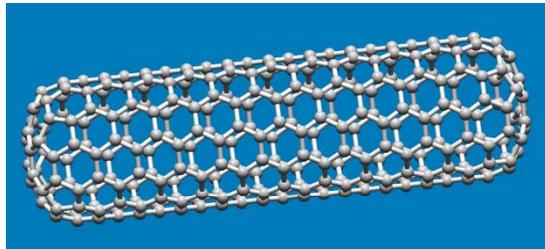


Pourquoi l'observation à petite échelle ?

- permet d'augmenter notre connaissance sur la matière
- permet de faire le lien entre les propriétés à différentes échelles
exemple de la dilatation (rail de chemin de fer)

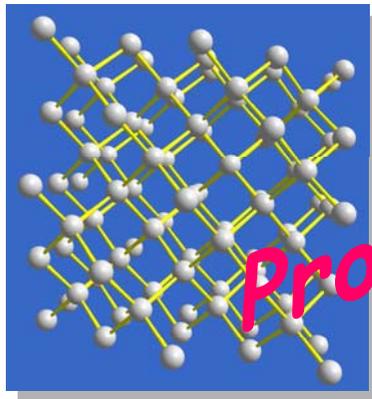
Organisation de la matière à l'état solide :

- association finie d'atomes (nano matériau par essence)

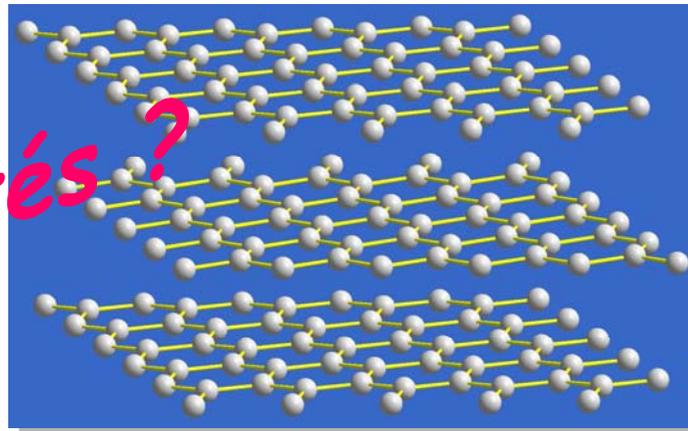


nano-tube de carbone

- association infinie et périodique (nano matériau par contrôle de taille)



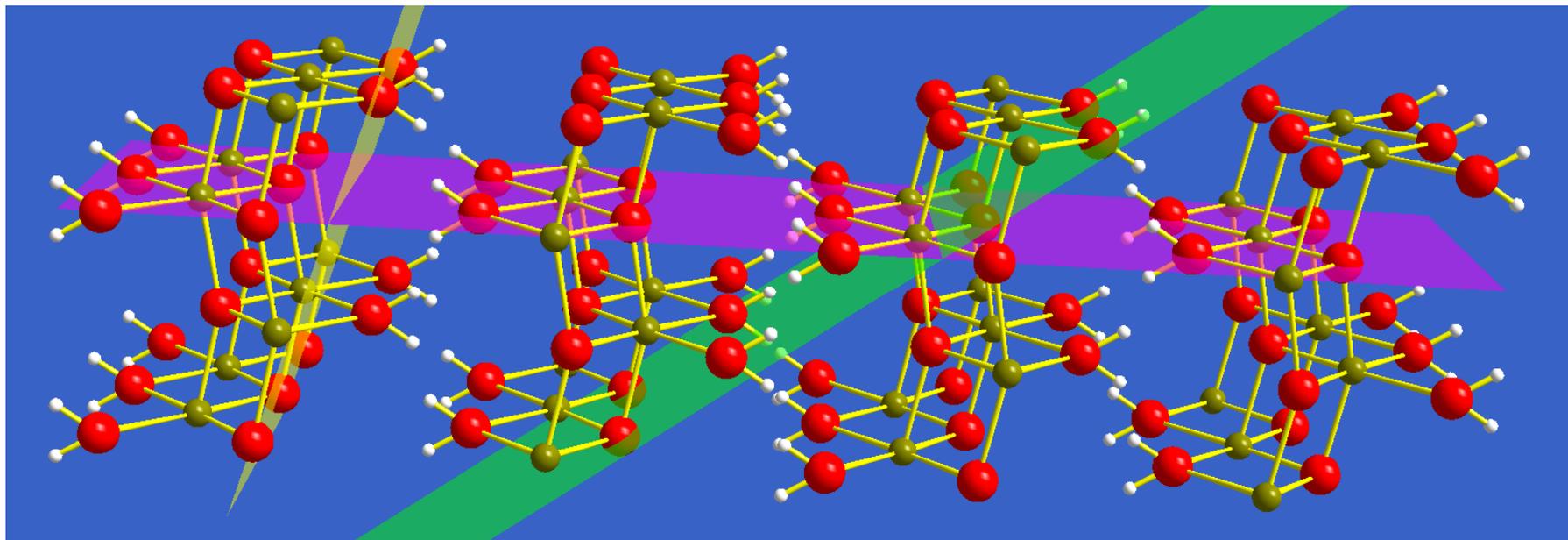
diamant



graphite

Propriétés ?

- périodicité et notion de maille
- plans atomiques et distances entre plans



"lépidocrocite"

mesures « en direct » :

- image de l'objet par mesure de paramètres simples
- obtention quasi immédiate

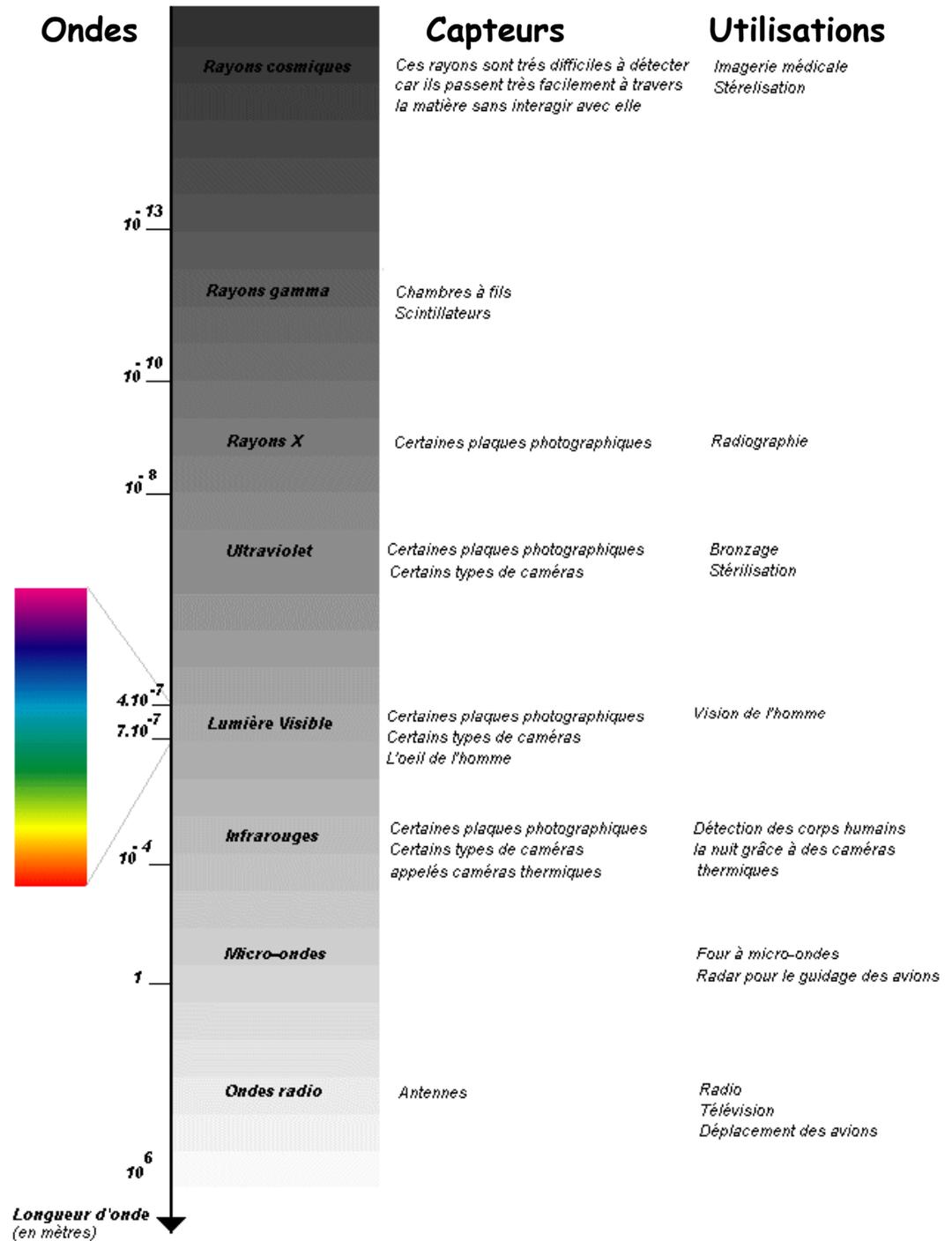
(microscopie optique et électronique, microscopie à force atomique...)

mesures différées :

- image de l'objet par mesure de paramètres, a priori, non facilement interprétables comme étant ceux d'une image
- obtention différée nécessitant des procédures de calculs (complexes)

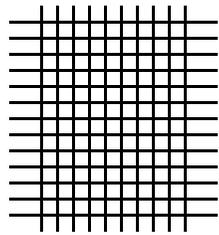
(diffraction des rayons X et des électrons, modélisation...)

Dans les deux cas, il y a nécessité d'utiliser de la « lumière ».

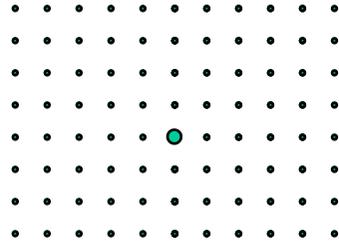
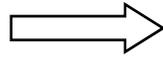


Introduction à la diffraction

Diffraction : phénomène bien différent d'une simple projection



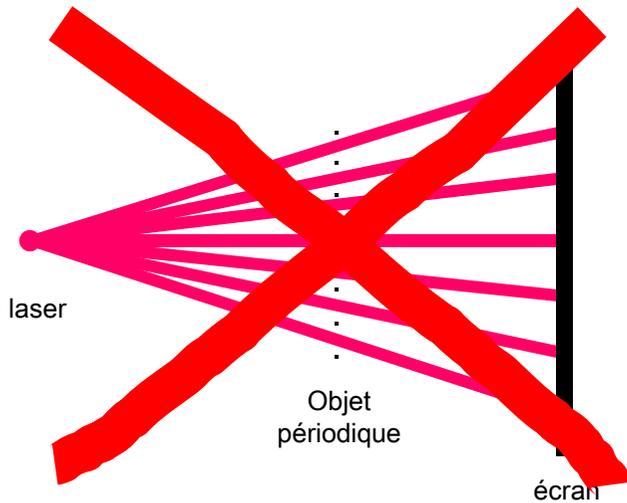
Objet périodique



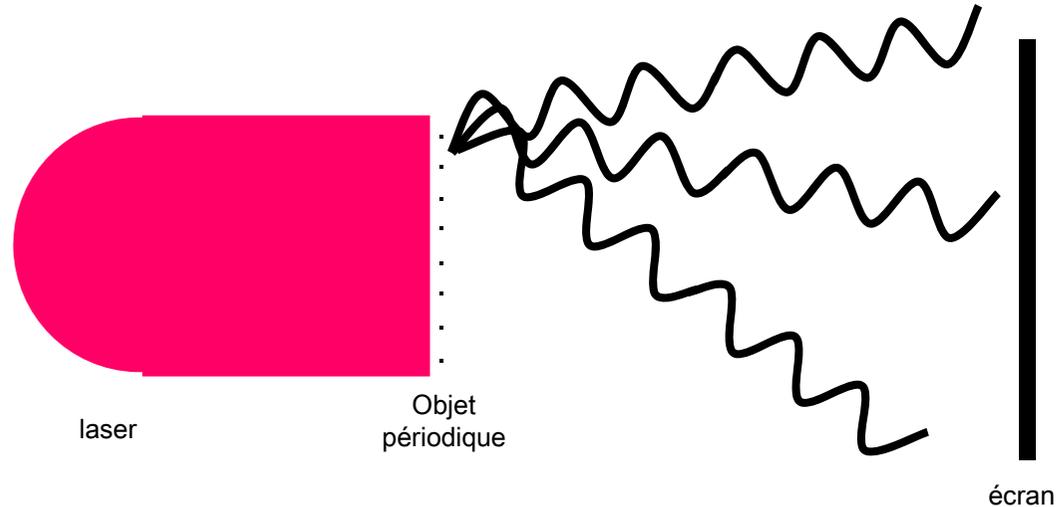
● faisceau direct

Image de diffraction

- Effet d'une translation de l'objet ?
- Effet de la taille des trous ?

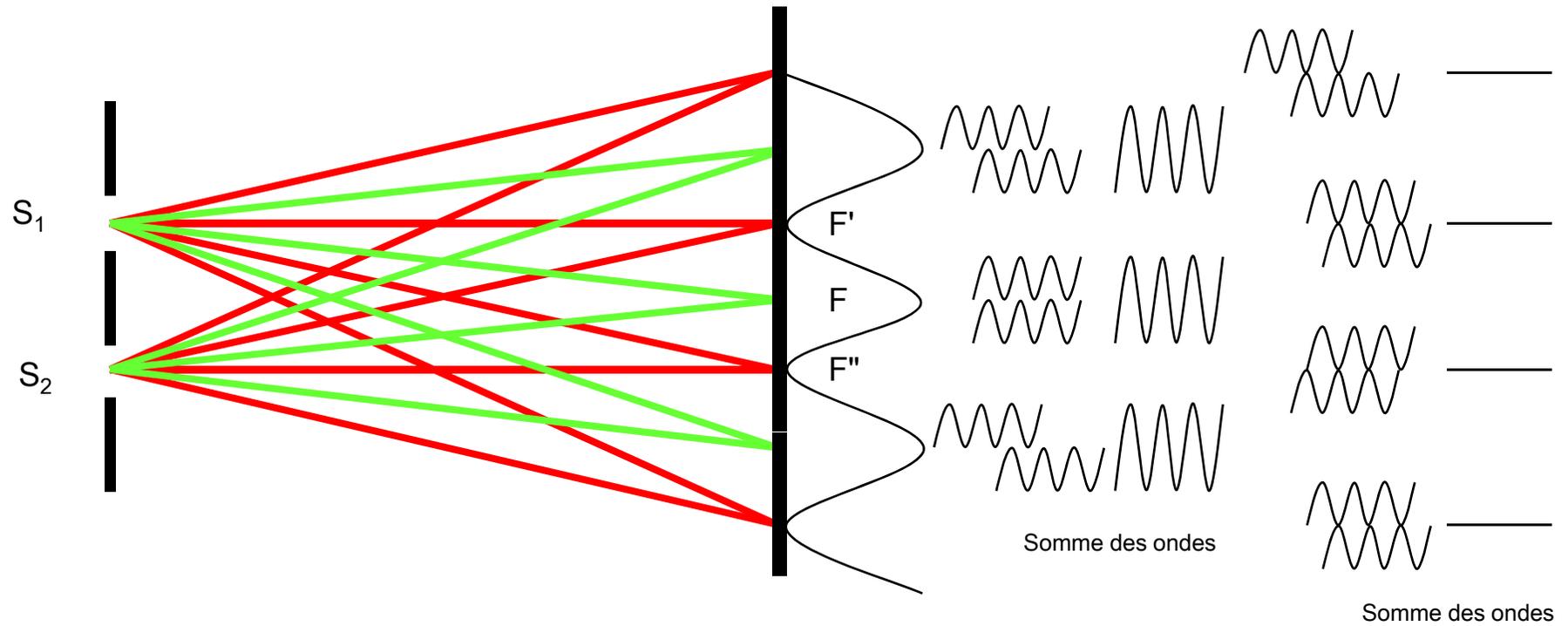


Simple projection ?

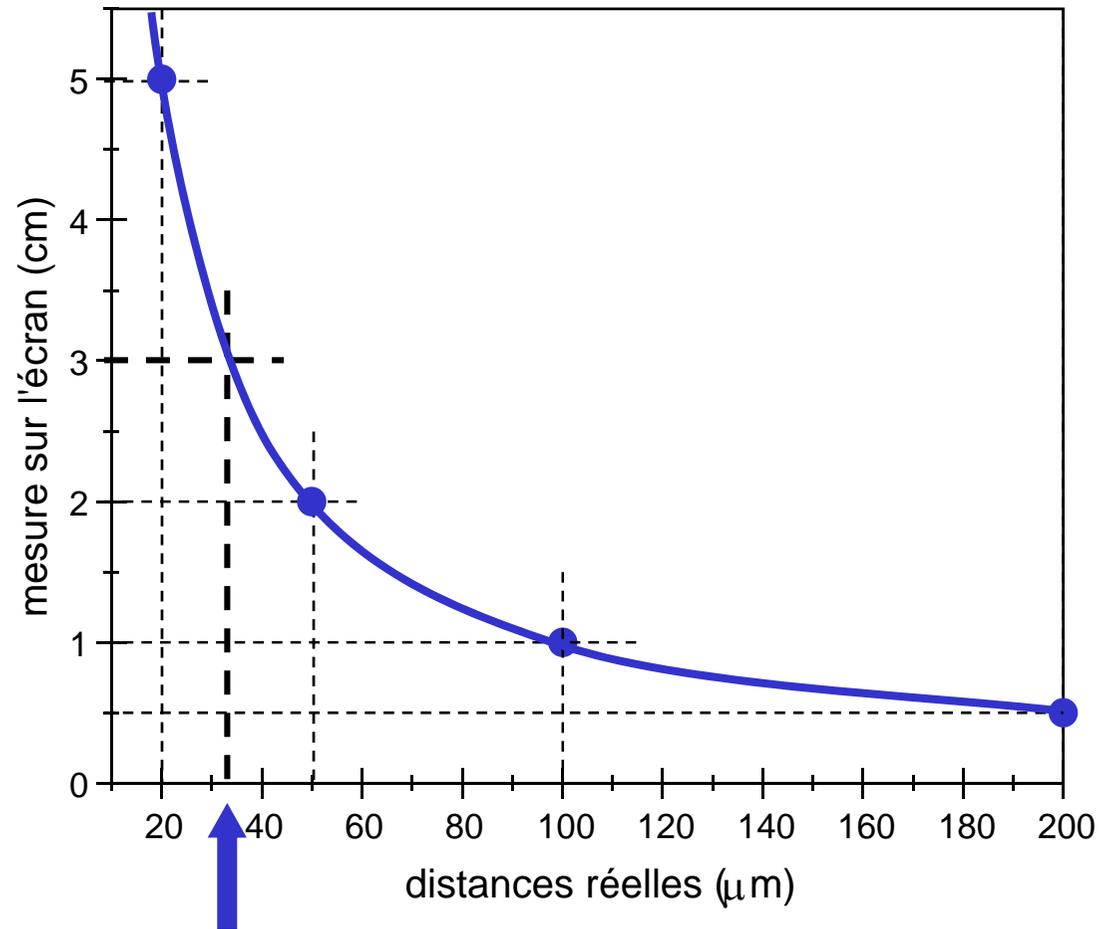


Chaque trou émet une "vibration lumineuse" dans toutes les directions

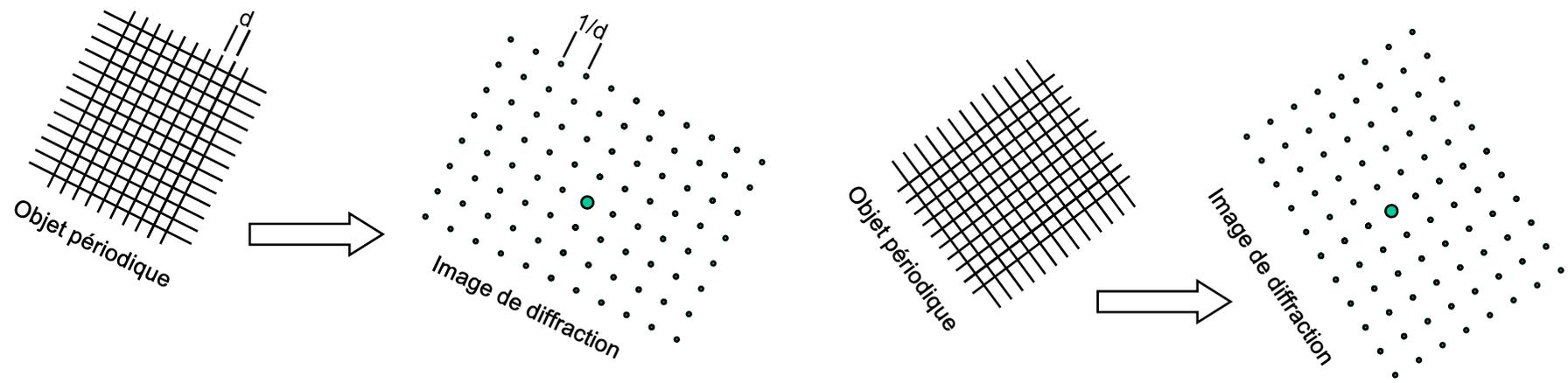
Diffraction : somme des ondes émises par deux sources



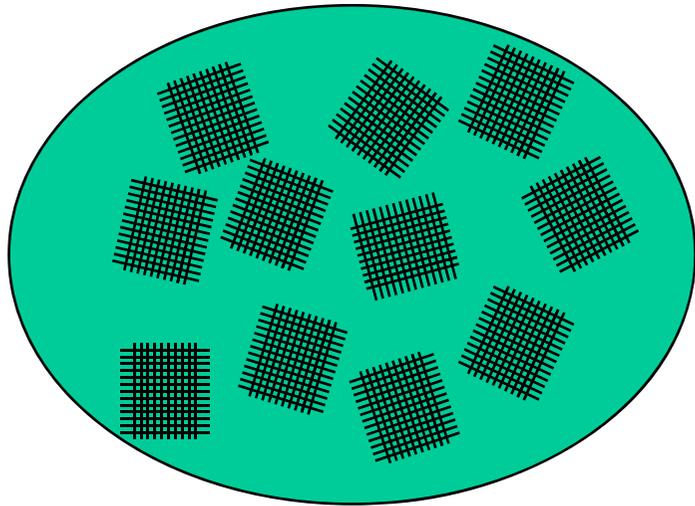
Notion de mesure indirecte



Diffraction : rotation de l'échantillon



Diffraction : du "monocristal" à la "poudre"



"Poudre" 2D

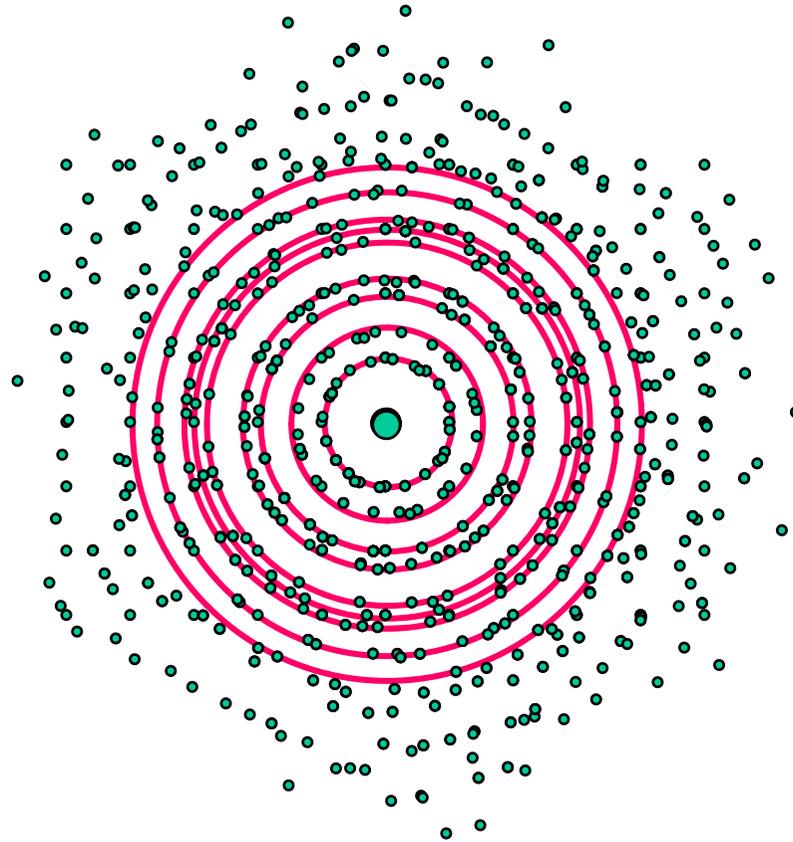
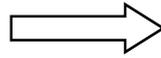
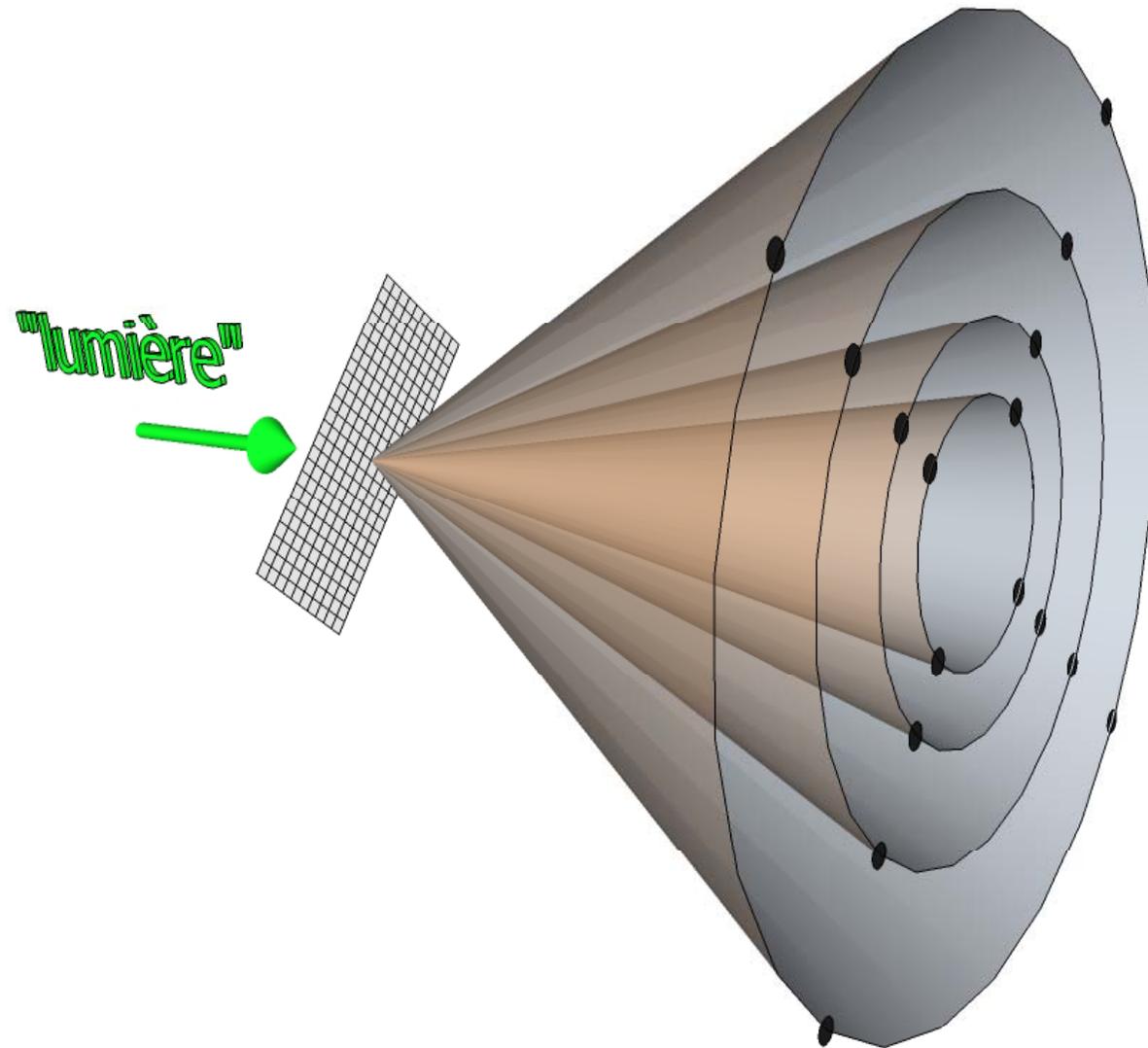
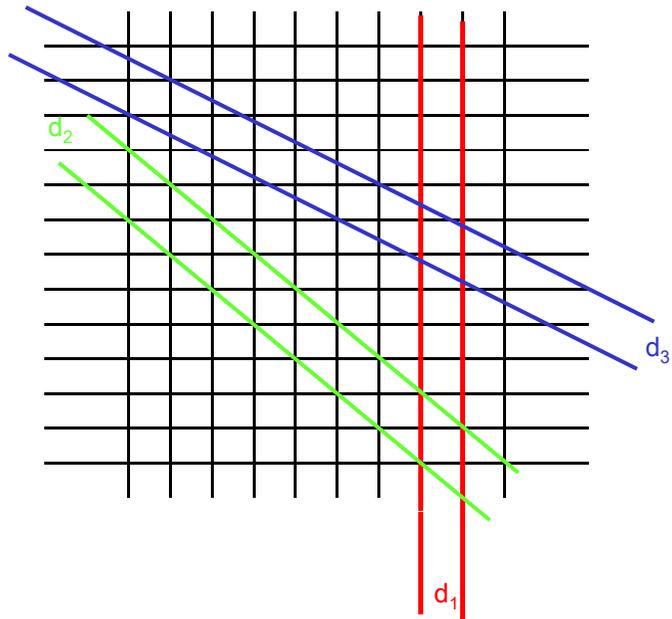


Image de diffraction d'une
"Poudre" 2D

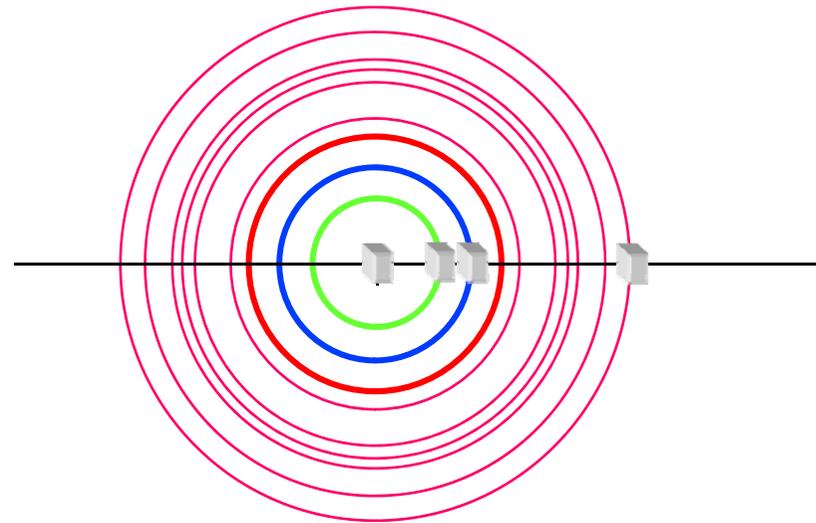
Une "Poudre" est un ensemble de particules (ici 2D) ayant toutes les orientations possibles dans l'espace.
30/06/2014 CRDP P. Deniard



Diffraction : des anneaux aux pics

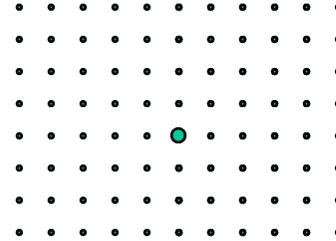
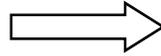
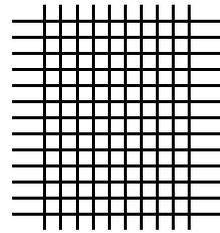


détecteur



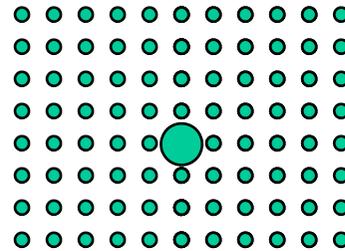
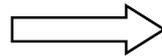
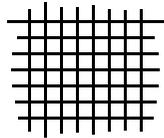

 2θ (angle de balayage du détecteur)

Diffraction et dimensions de l'objet périodique



Objet périodique
étendu

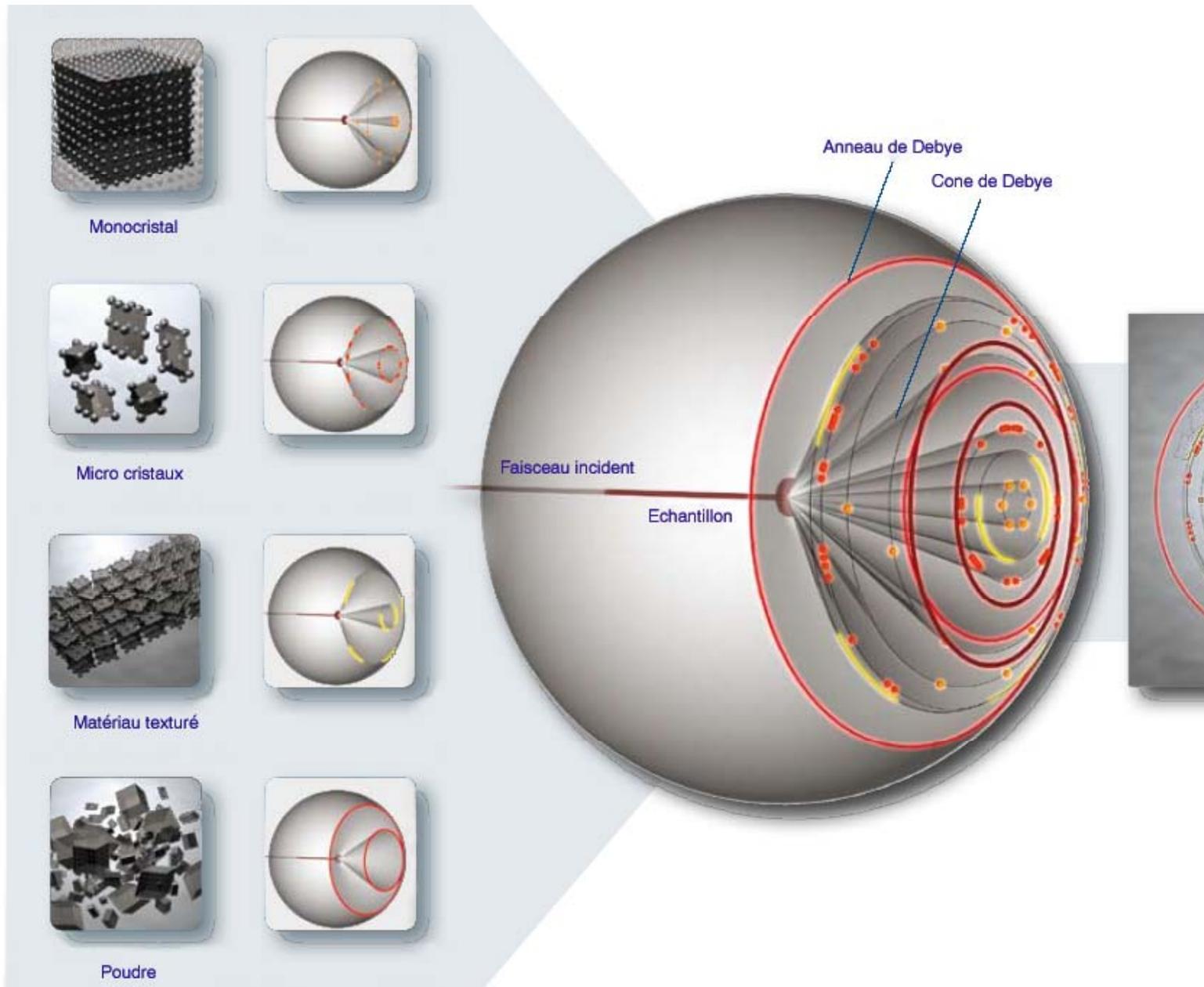
Image de diffraction



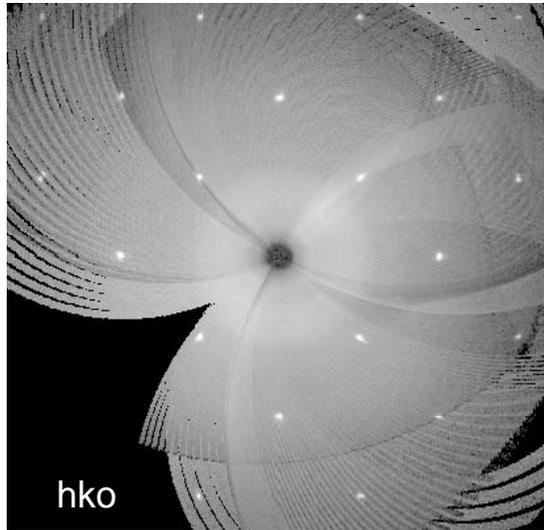
Objet périodique
de faible taille

Image de diffraction

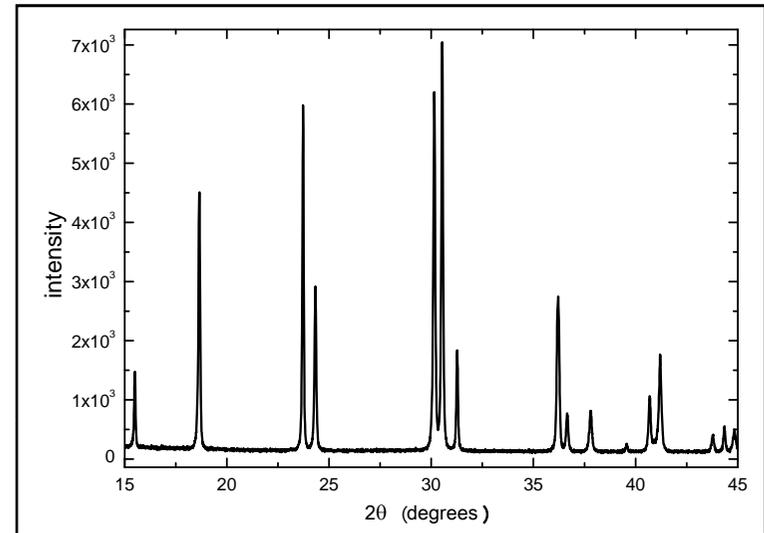
Du monocristal à la poudre



Monocristal et poudre en DRX

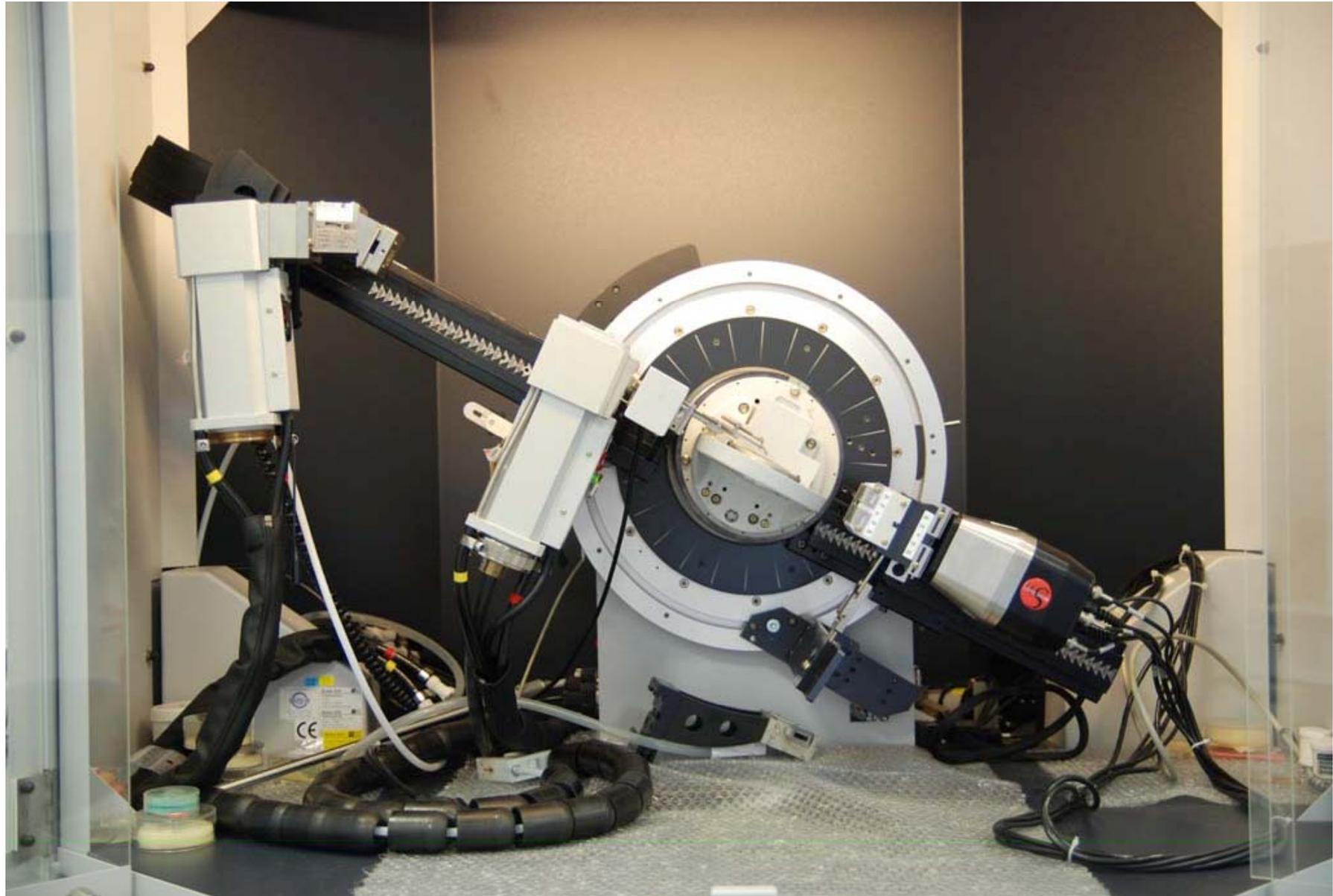


En principe l'intensité de chaque famille de plan est accessible

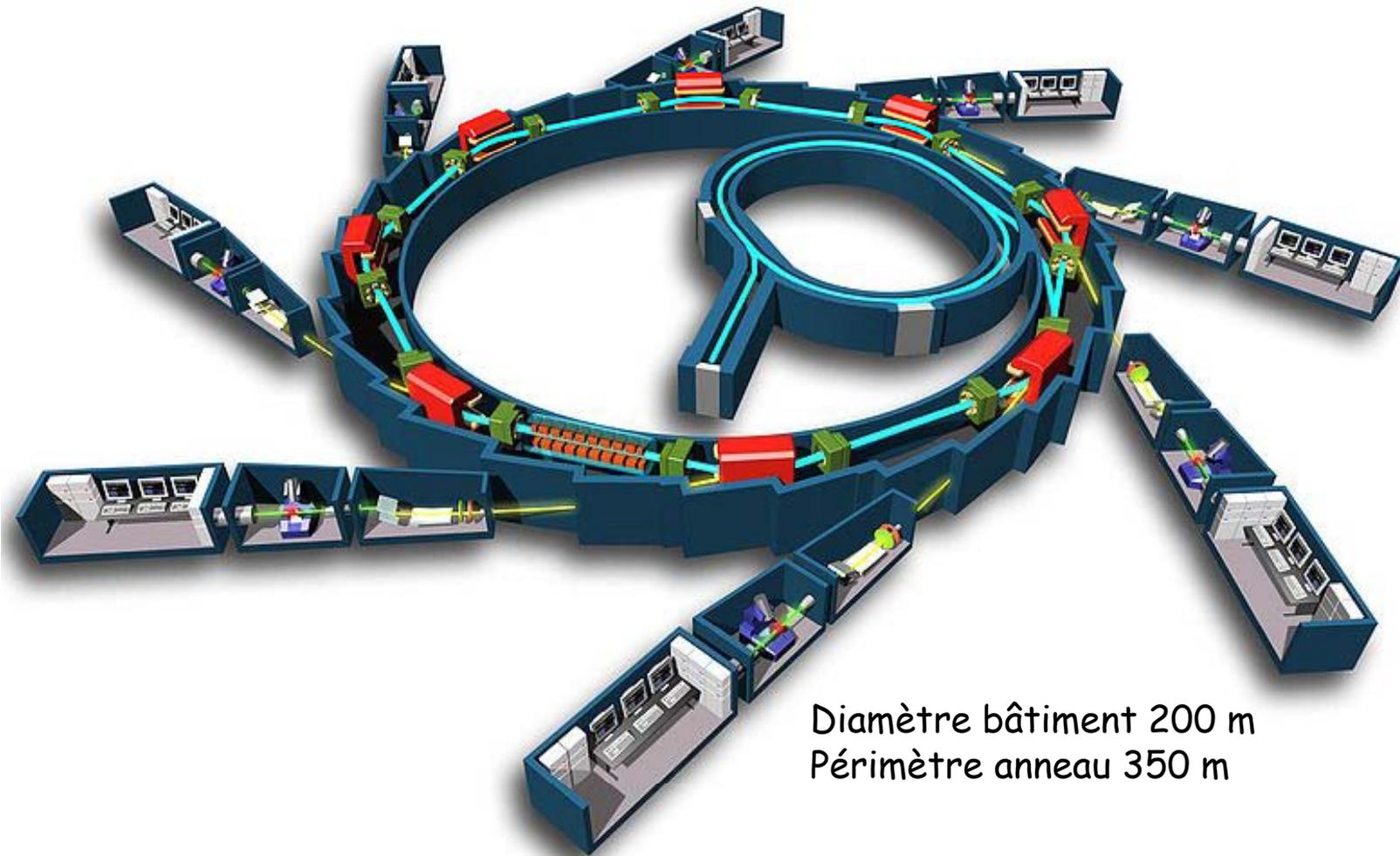


Valeurs de d similaires ⇒
superposition de hkl

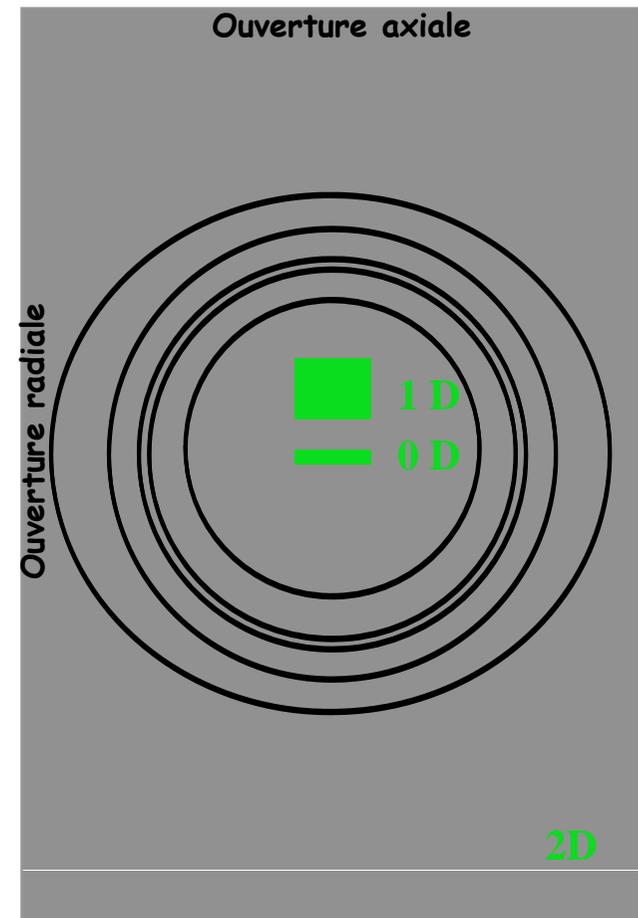
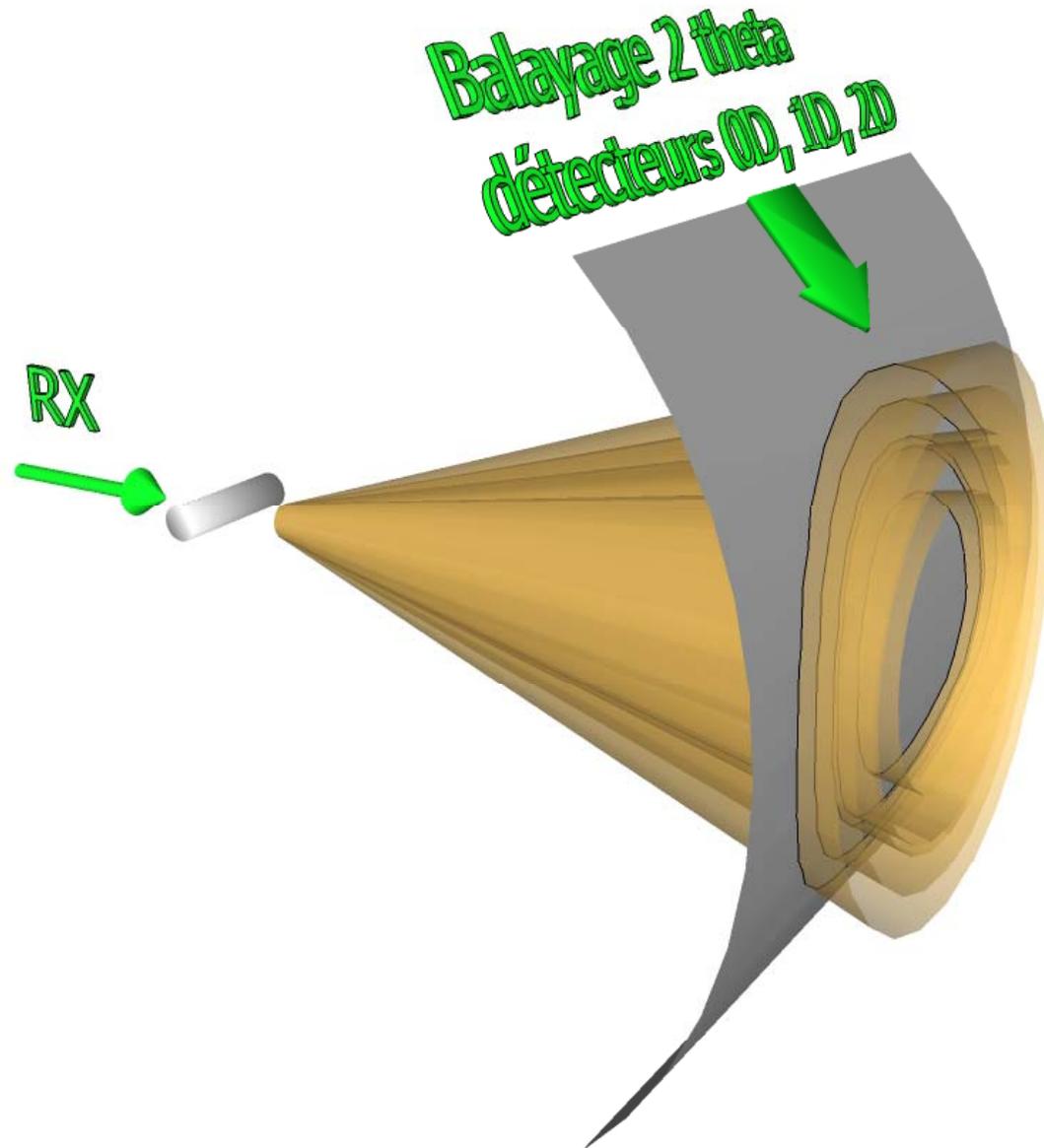
Mais : les monocristaux ne sont pas toujours disponibles ou cette morphologie n'est pas adaptée à l'utilisation physique envisagée.

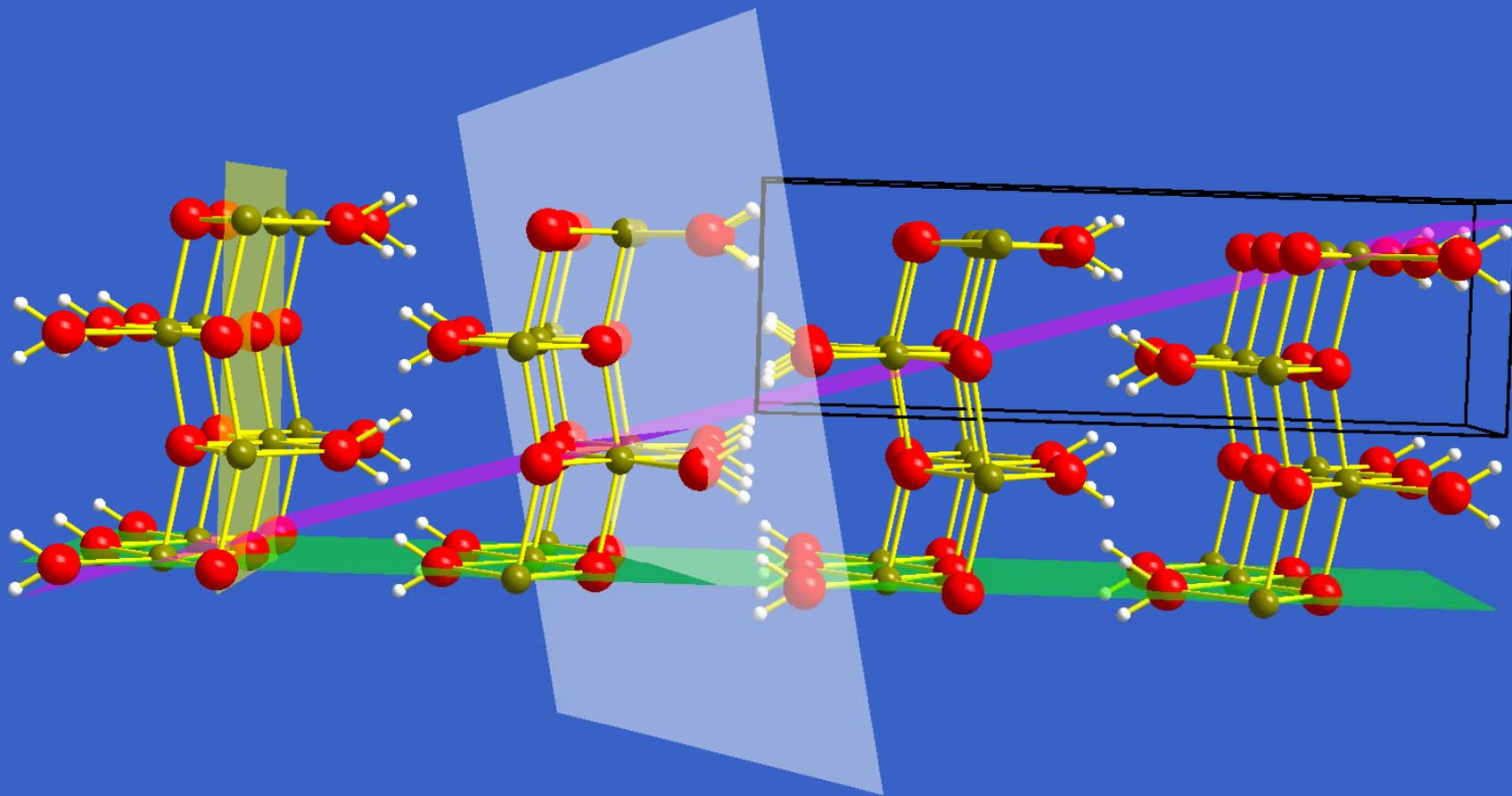


Le rayonnement synchrotron



Diamètre bâtiment 200 m
Périmètre anneau 350 m

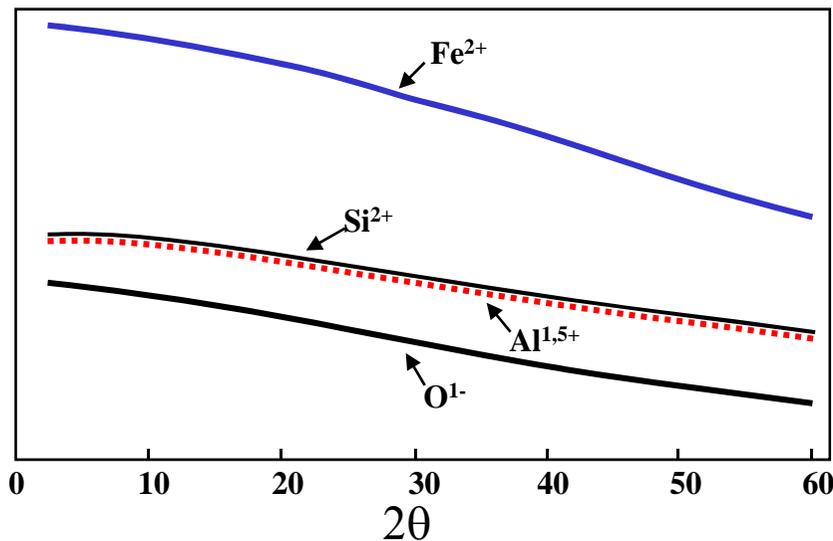




Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes (diffusion de Rayleigh)

$$f(\mathbf{s}) = \sum_n f_n(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}$$

(transformée de Fourier de la densité électronique totale)



Variation de f en fonction de l'angle de diffusion 2θ

Hypothèse : atome sphérique (indépendant du type de liaison dans laquelle il est engagé) \Rightarrow calcul possible de la valeur et de la dépendance angulaire de $f(\mathbf{s})$.

Jusqu'à présent, seule l'interaction avec un atome isolé avait été prise en compte. Qu'en est-il de l'interaction du rayonnement avec une structure cristalline, c'est à dire avec un ensemble d'atomes organisés régulièrement dans l'espace ? C'est le passage de la **diffusion** à la **diffraction**.

Cristal (monocristal, cristallite) :

répétition infinie et périodique d'un groupe d'atomes dans les 3 directions de l'espace.

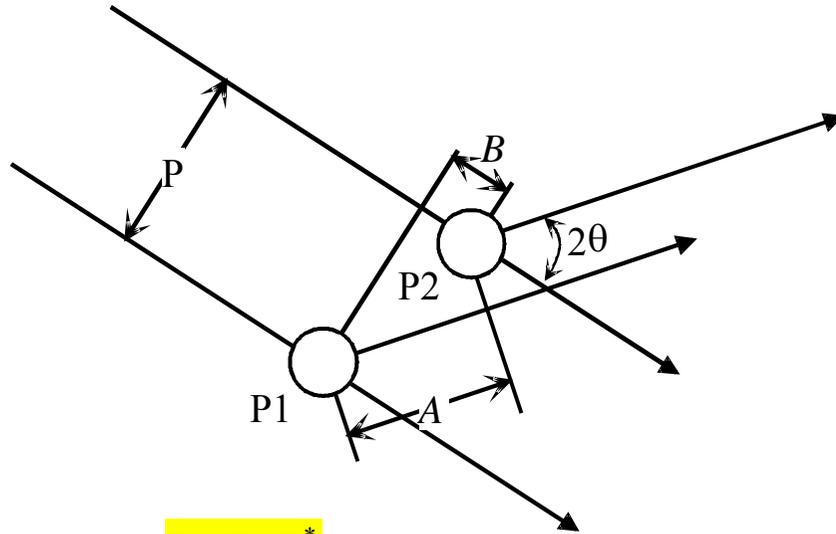
Le groupe d'atomes qui engendre la totalité de la structure est appelé motif.

Les extrémités des vecteurs de translation forment un ensemble de points que l'on nomme nœuds du réseau.

Transformée de
Fourier 1D

De la diffusion à la diffraction

Deux centres diffusants :



$$\Phi = 2\pi \left(\frac{A-B}{\lambda} \right)$$

$$E = f_1 + f_2 \exp(i\Phi)$$

$$E = f_1 + f_2 \cos \left[2\pi \left(\frac{A-B}{\lambda} \right) \right] + if_2 \sin \left[2\pi \left(\frac{A-B}{\lambda} \right) \right]$$

$$I = E \cdot E^*$$

$$I = \left[f_1 + f_2 \cos \left[2\pi \left(\frac{A-B}{\lambda} \right) \right] \right]^2 + \left[f_2 \sin \left[2\pi \left(\frac{A-B}{\lambda} \right) \right] \right]^2$$

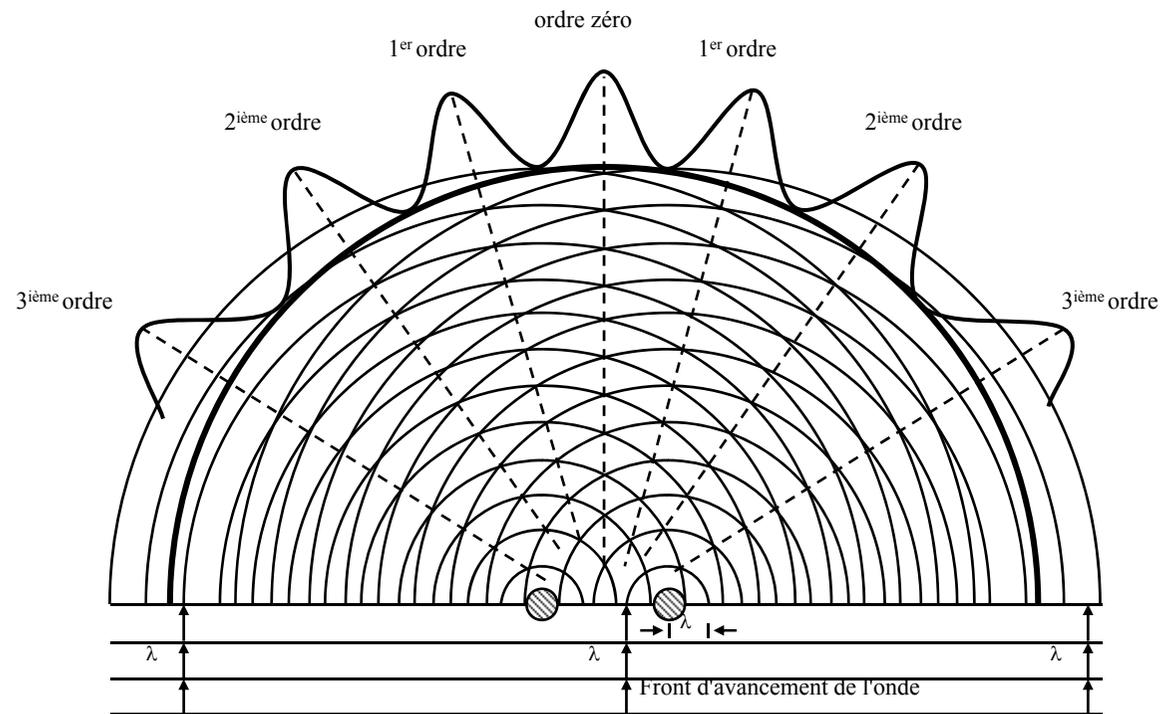
Pour deux atomes identiques :

$$f_1 = f_2 = f$$

$$I = (2f)^2 \text{ pour } A-B = n\lambda$$

$$I = 0 \text{ pour } A-B = (2n+1) \lambda / 2$$

L'intensité passe donc par des maxima et des minima en fonction du déphasage (différence de marche) comme représenté sur la figure suivante :

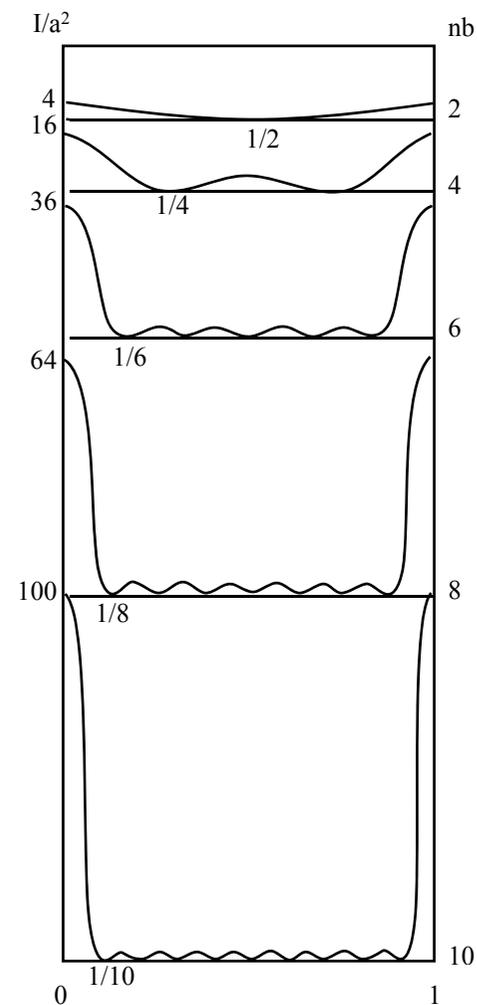


Interférences des ondes diffusées par deux atomes

[animation](#)

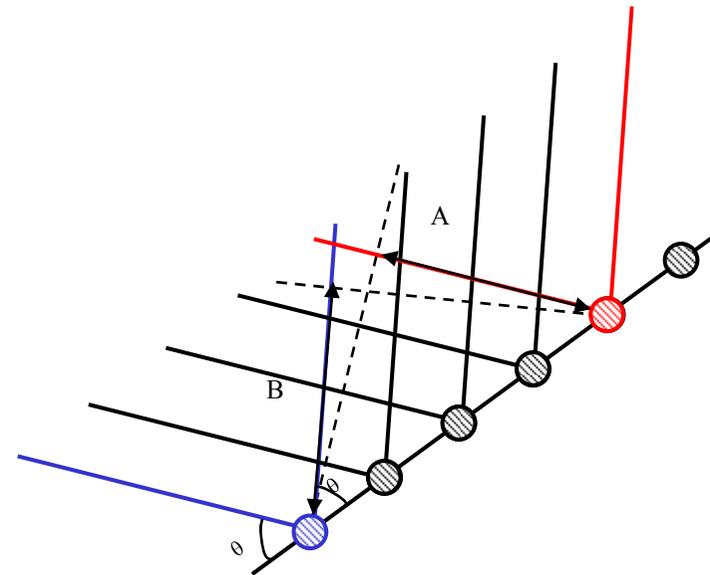
Plus de deux centres diffusants :

L'intensité des maxima augmente avec le nombre d'atomes qui diffractent (il y a plus d'interférences constructives)



plan infini d'atomes :

Pour un plan infini d'atomes, $A-B = 0$ entre tous les atomes du plan si angle d'incidence = angle de réflexion. Si, par contre, on fait subir une rotation infinitésimale au plan d'atomes, pour un atome A_1 donné, il existera toujours un atome A_j tel que $A-B = l/2$.



A-B : différence de marche entre les atomes 1 et 5

diffraction entre plans atomiques

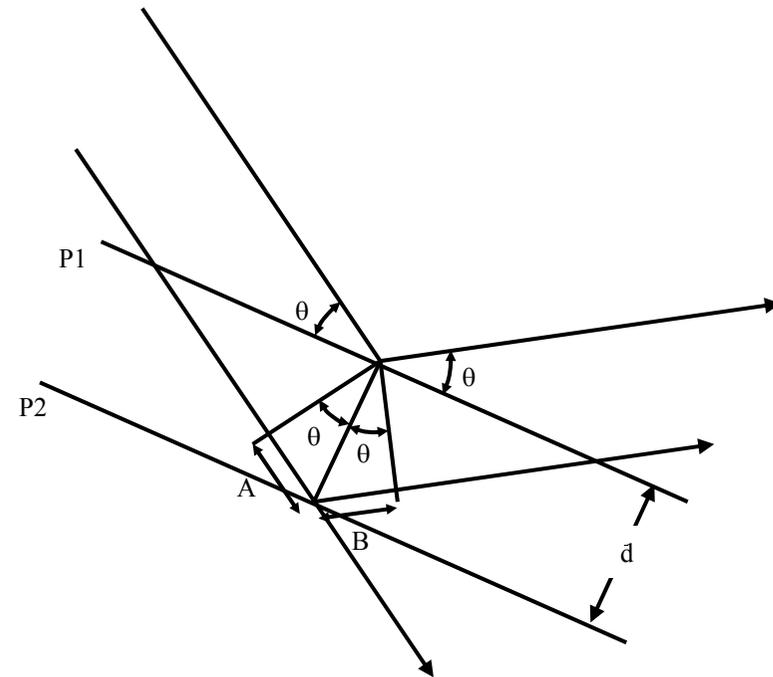
Considérons deux plans d'atomes P1 et P2, la différence de marche des rayonnements issus de ces deux plans devant être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, il est possible, connaissant θ , de remonter à la distance inter réticulaire d par la loi de Bragg.

Loi de Bragg :

$$(A + B) = 2d \sin \theta$$

$$(A + B) = n\lambda$$

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

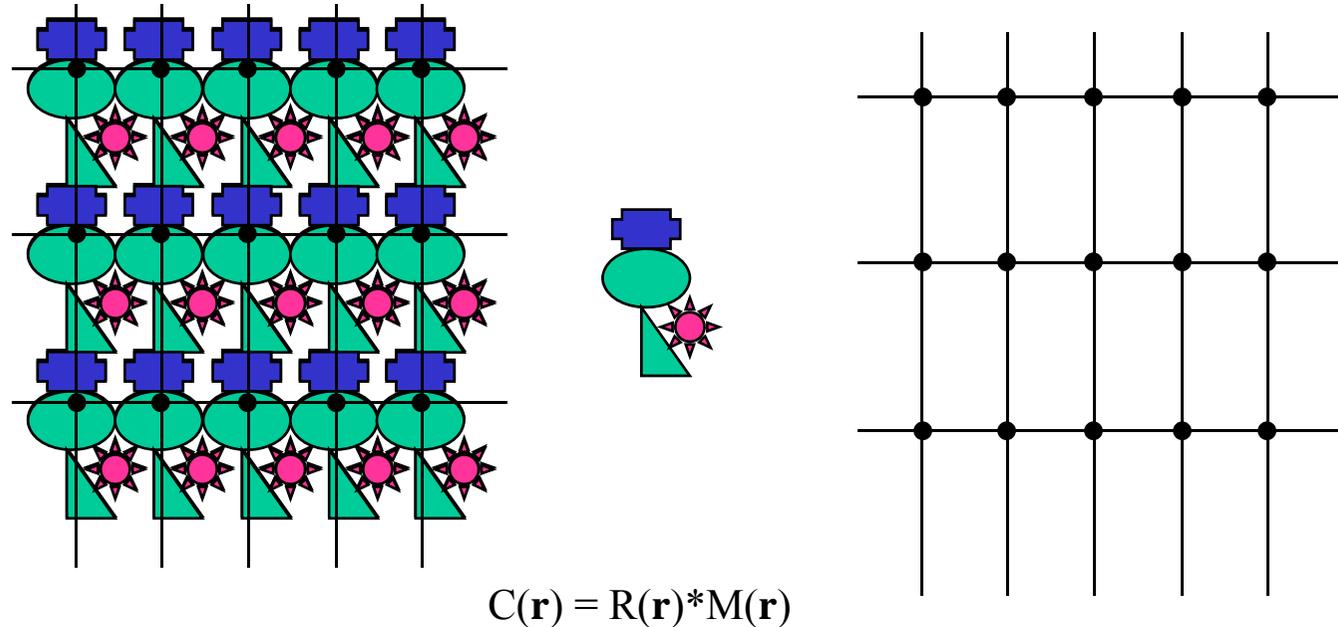


Deux modes de fonctionnement possibles :

- montage classique (λ fixe et θ variable)
- montage en dispersion d'énergie (θ fixe et λ variable)

Réseau réciproque et diffraction

L' amplitude diffractée correspond à la transformée de Fourier de l'objet diffusant (ici le cristal). Celui-ci est le produit de convolution d'une fonction "réseau" et d'une fonction "motif".



$$C(\mathbf{h}) = \text{TF} \{R(\mathbf{r}) * M(\mathbf{r})\}$$

Théorème de convolution :

La transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit des transformées de Fourier.

$$C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$$

➡ Séparation la fonction 'réseau' responsable de la localisation des pics de diffraction, de la fonction 'motif' qui gouverne l'intensité de ces mêmes pics.

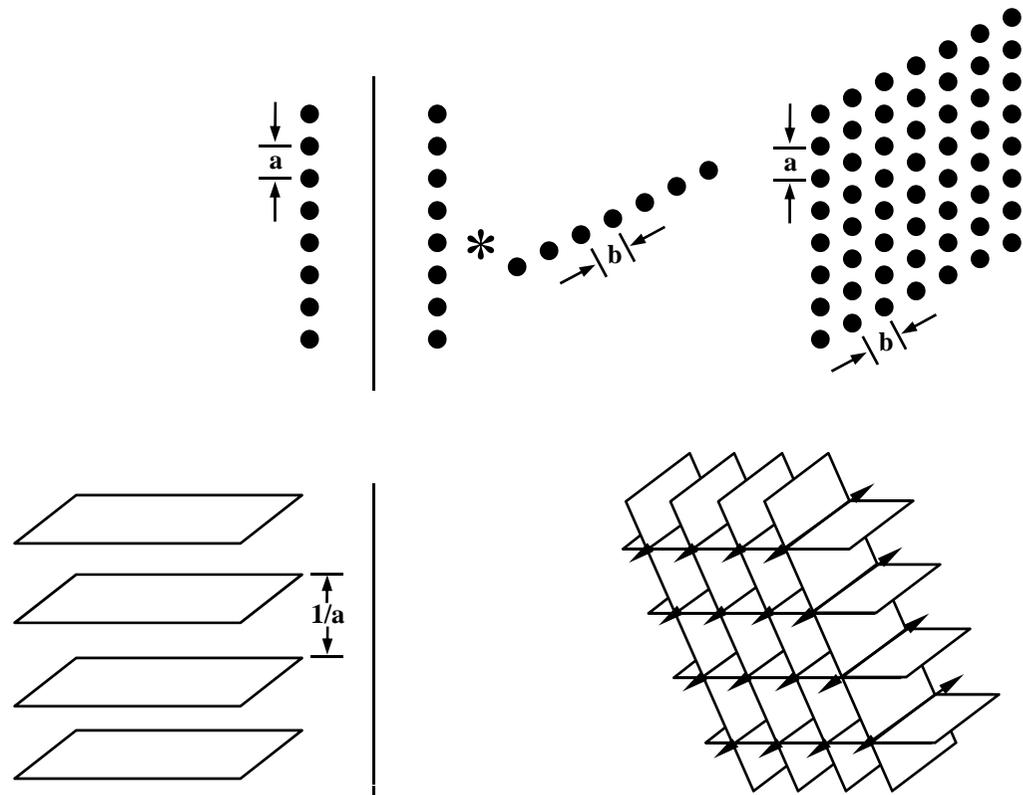
Transformée de Fourier de la fonction réseau $R(\mathbf{h})$

Dans l'espace direct, il est possible de décomposer $R(\mathbf{r})$ en un produit de convolution de cette même fonction sur les 3 directions des vecteurs de base \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_3 .

$$R(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}_1) * R(\mathbf{r}_2) * R(\mathbf{r}_3)$$

$$R(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}_1) \times R(\mathbf{h}_2) \times R(\mathbf{h}_3)$$

La transformée de Fourier d'un réseau tridimensionnel de points est un réseau tridimensionnel de points. Ce réseau est le réseau réciproque. La fonction d'interférence correspondante ($R(\mathbf{h})$) n'a de valeurs non nulles que sur les nœuds hkl du réseau réciproque.



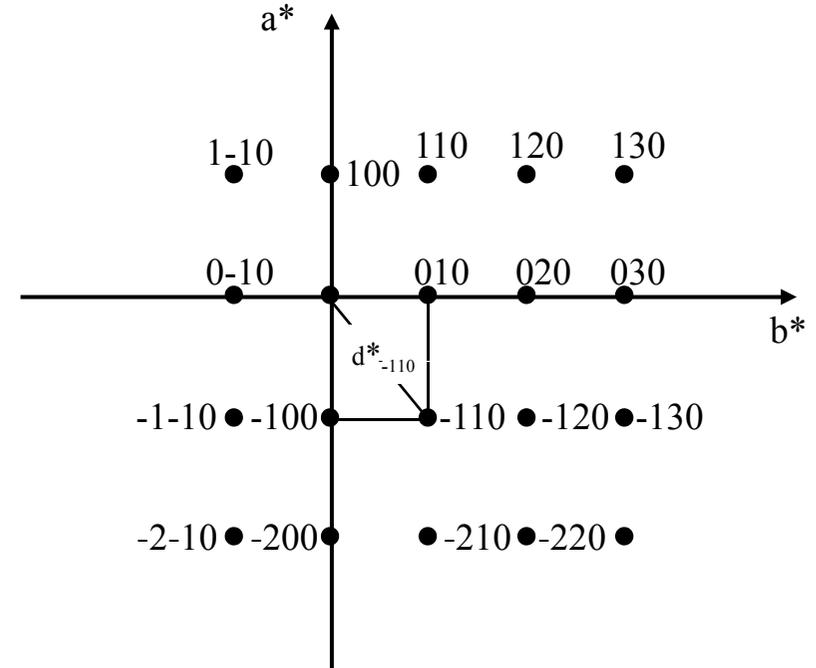
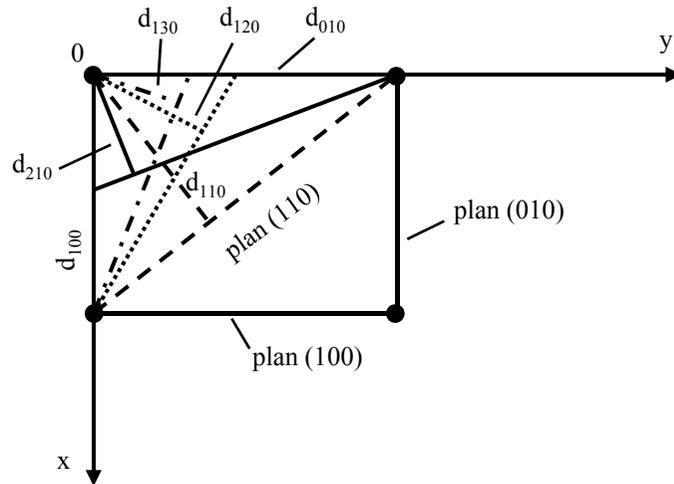
Un vecteur du réseau réciproque est défini comme :

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

$$\text{avec } \mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V}$$

où V représente le volume de maille : $V = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}$

Réseau cristallin et réseau réciproque



Transformée de Fourier de la fonction motif $M(\mathbf{h})$

Rappel : $C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$

$M(\mathbf{h})$ qui n'est autre que la transformée de Fourier de la répartition des espèces diffusantes (électrons dans le cas des RX). Ce facteur est appelé facteur de structure.

$$\begin{aligned} M(\mathbf{h}) = F(hkl) &= \int_{1\text{maille}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t \exp\{2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})\} d^3 r \\ &= \sum_{\text{atomes}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \end{aligned}$$

$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t$: densité moyenne de centres diffusants dans la maille, h, k, l : indices de Miller, x_j, y_j et z_j : coordonnées de l'atome j dans le réseau direct.

f_j : facteur de diffusion atomique.

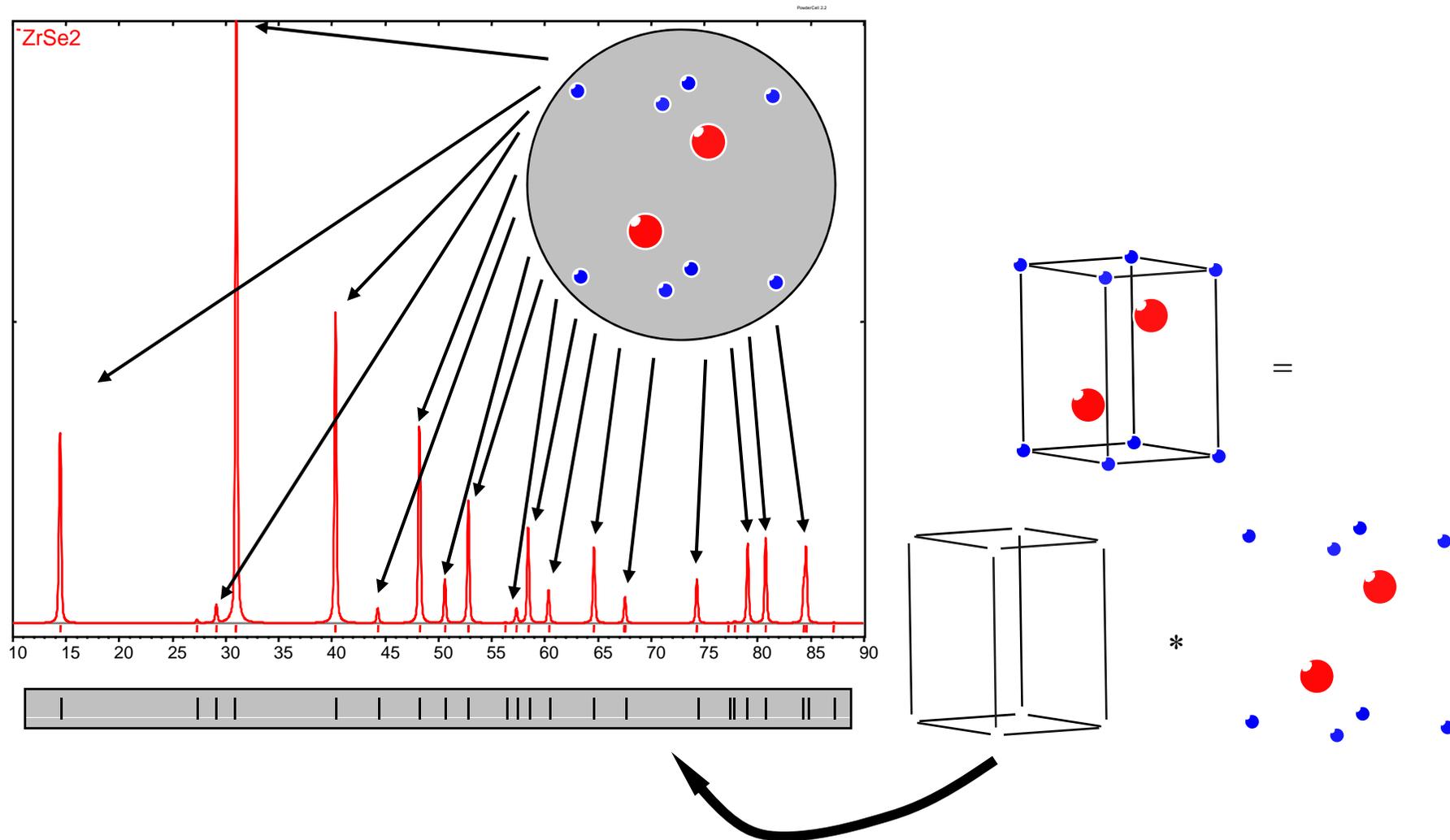
Expression de l'intensité diffractée

Comme $C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$, l'amplitude diffractée ne sera non nulle qu'aux nœuds hkl du réseau réciproque.

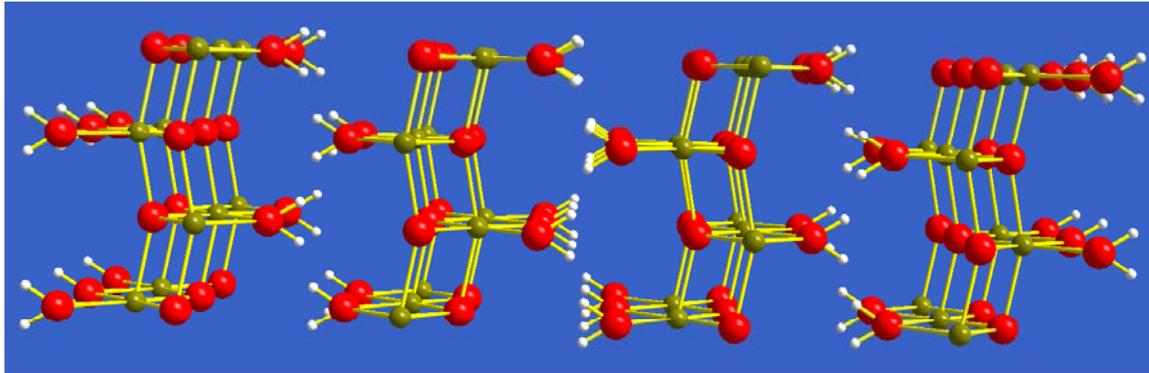
$$I(hkl) = k C(hkl) |F(hkl)|^2$$

$$\text{Avec } = \sum_{\text{atomes}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

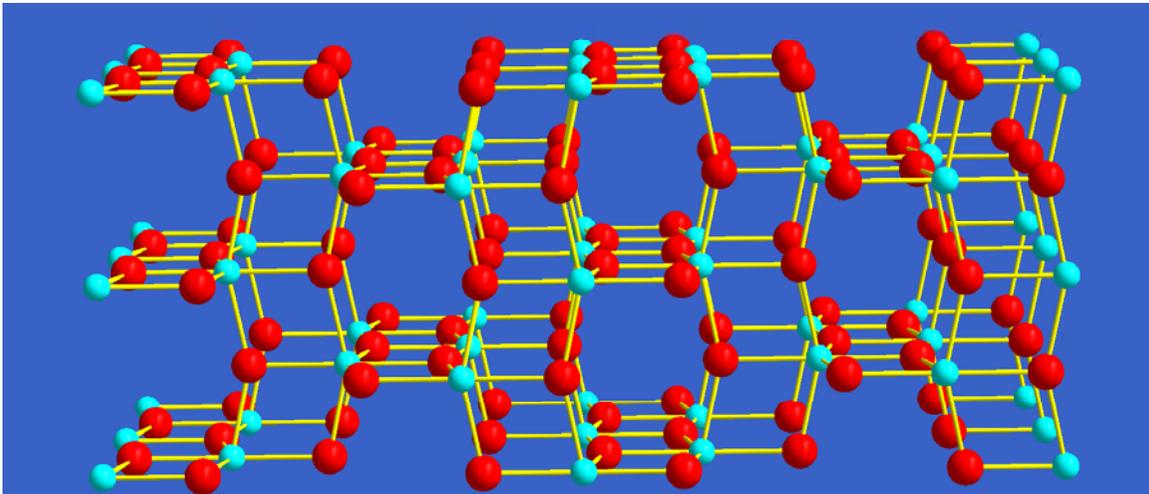
Informations tirées d'un diagramme de diffraction



→ Le diagramme de diffraction X est une empreinte digitale du matériau

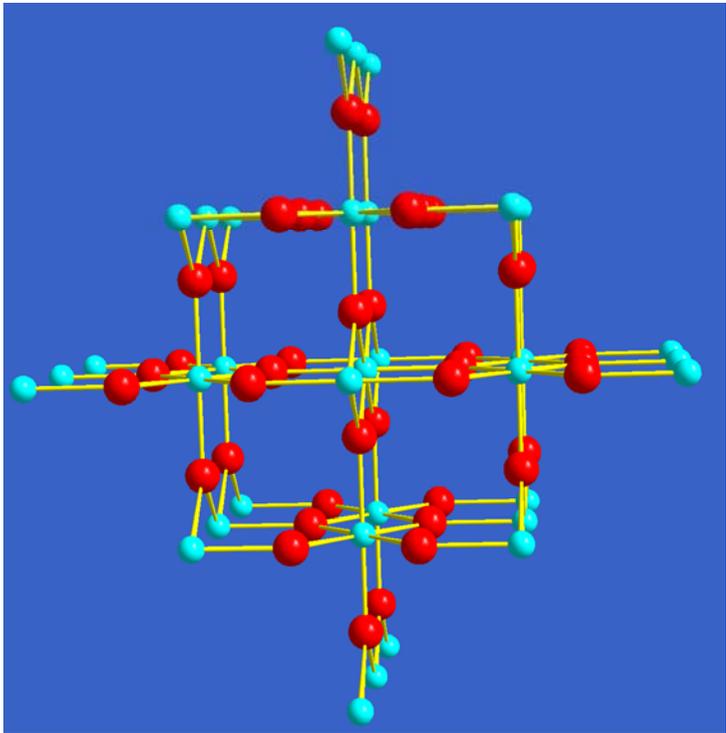


lépidocrocite



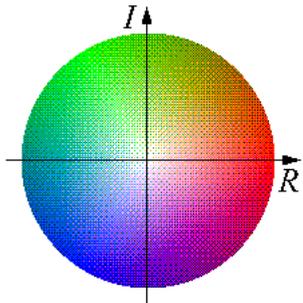
anatase

rutile

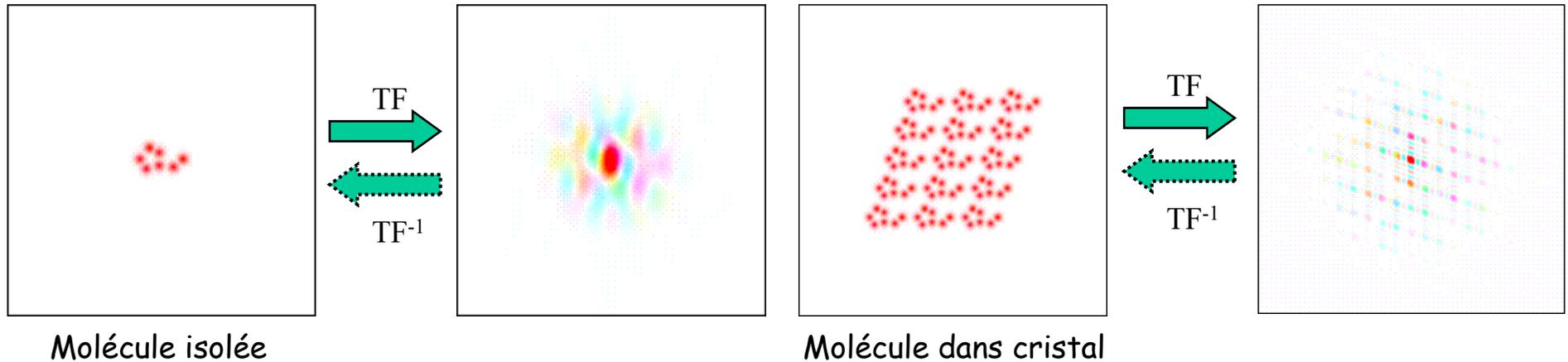
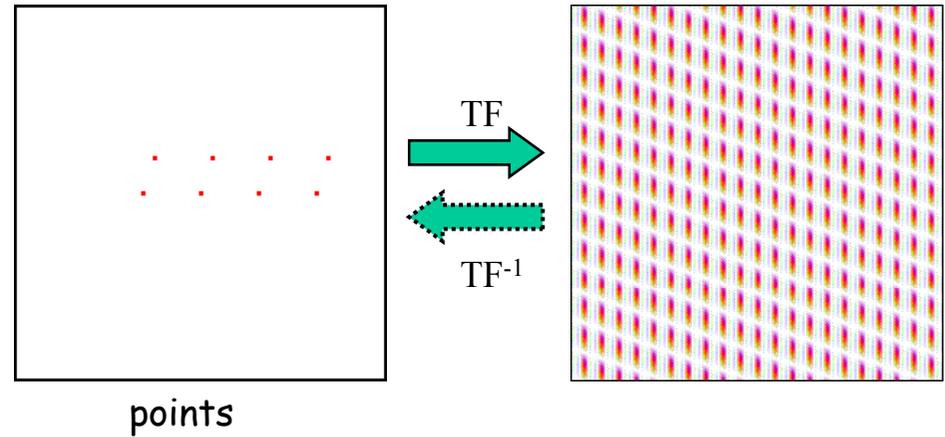


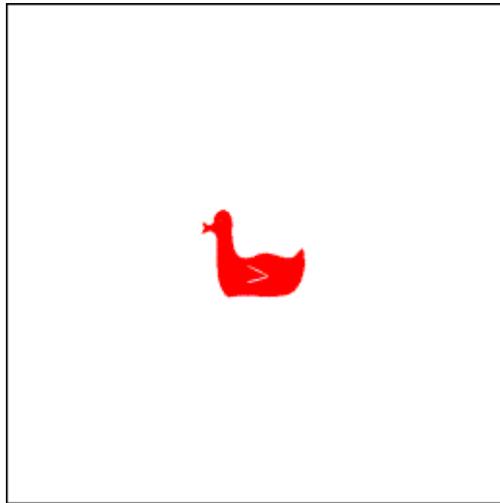
Problème de la phase

Lors de l'enregistrement d'un diagramme de diffraction, si l'on fait abstraction des problèmes de recouvrement de pics, l'intensité de chacun des pics de Bragg est connue. La phase n'est pas enregistrée : contient-elle de l'information ?

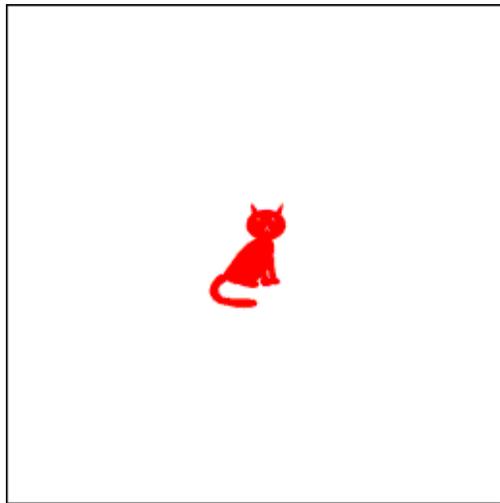
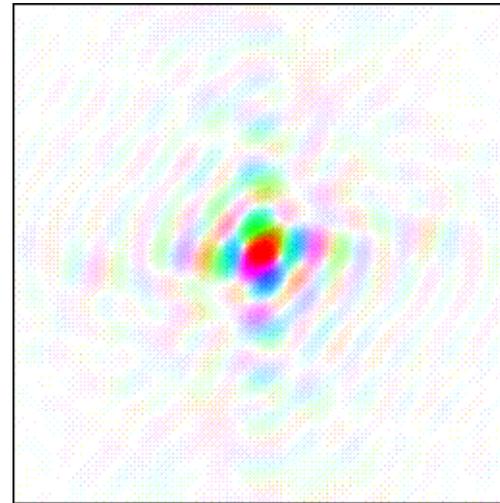
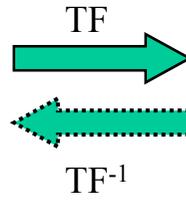


Amplitude : saturation et luminosité (amplitude 0 = blanc)
 phase : teinte
 axe réel : phase = 0 (rouge) , réel négatif (cyan)
 phase =120° (vert), phase =240° (bleu)

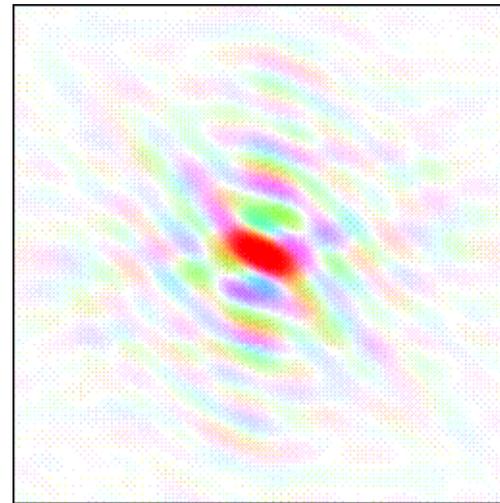
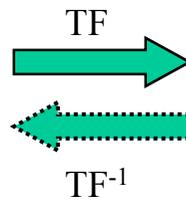


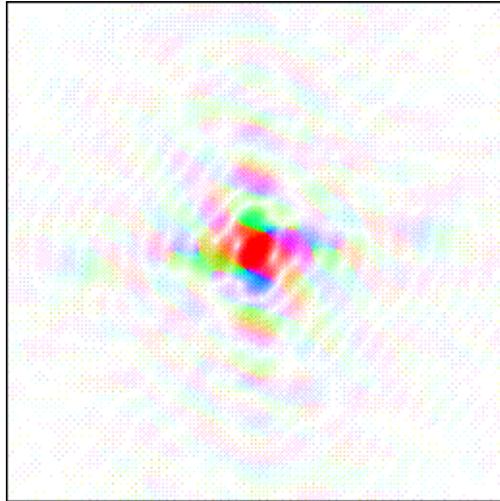


canard



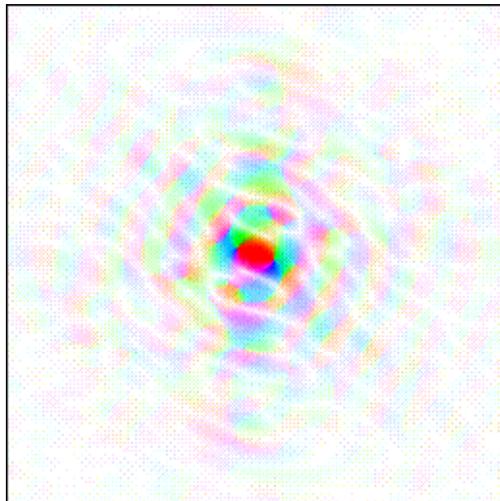
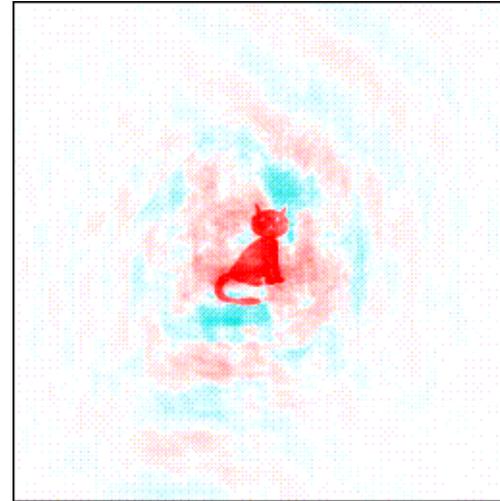
chat





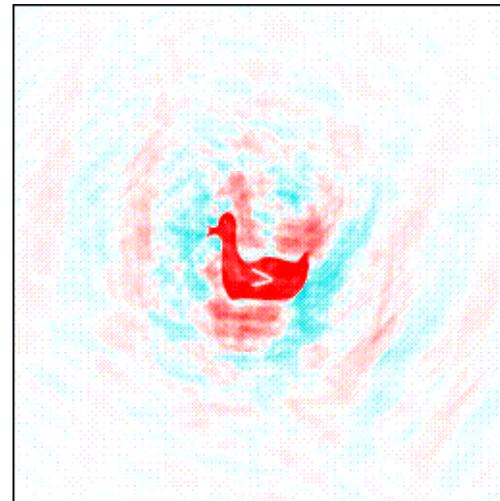
phase chat
amplitude canard

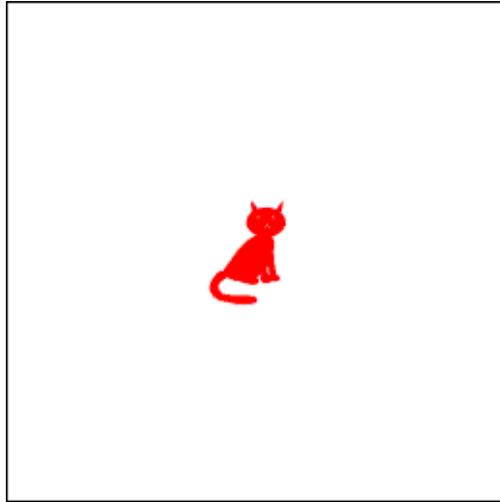
TF →



phase canard
amplitude chat

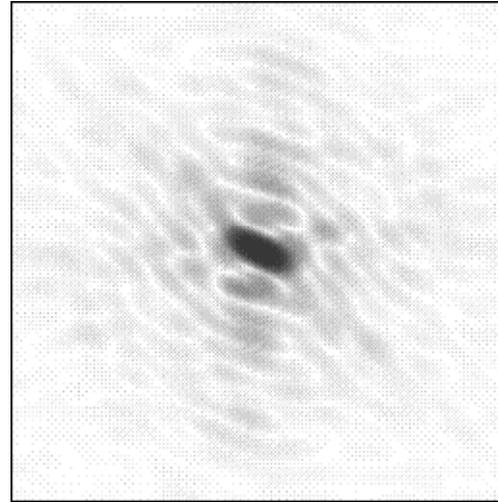
TF →



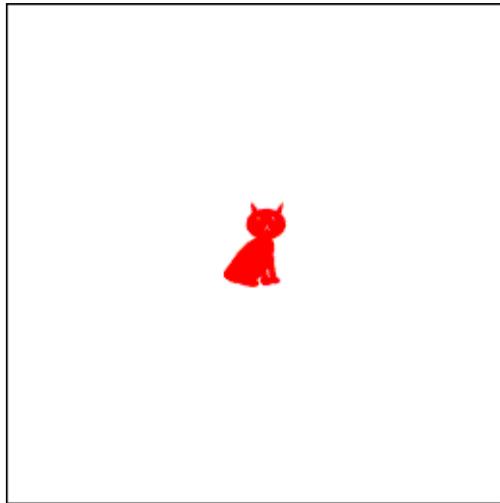


chat

diffraction
→

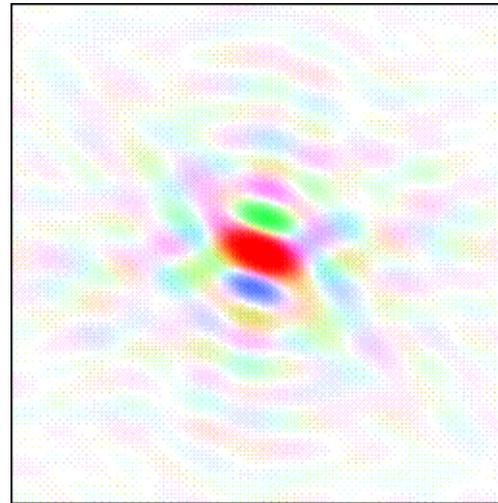


amplitude seule
(intensité)

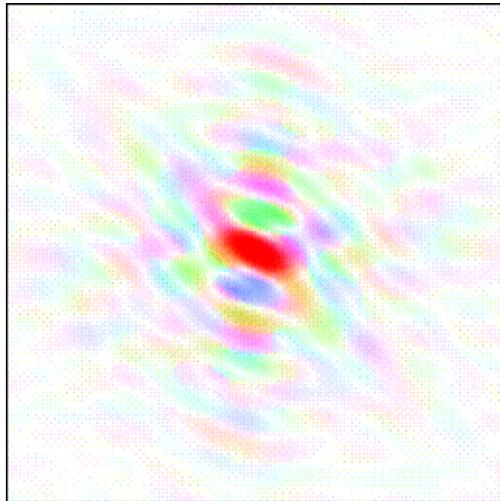


modèle partiel
(chat sans queue)

TF
→

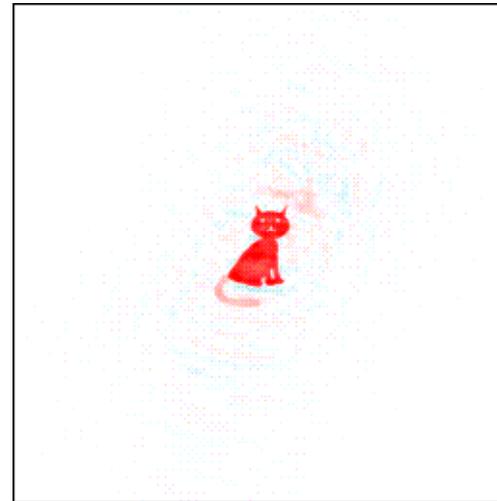


phases et amplitudes
calculées



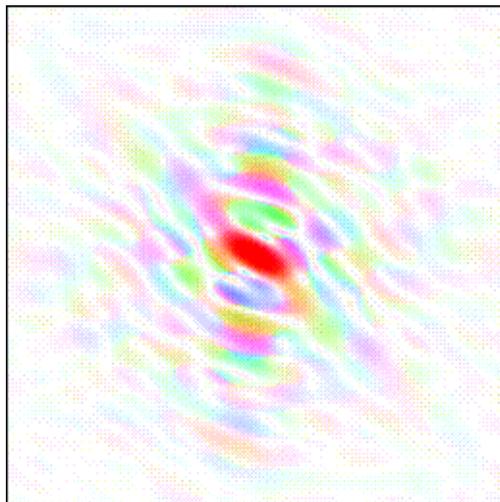
amplitude mesurée
& phase calculée

TF
→



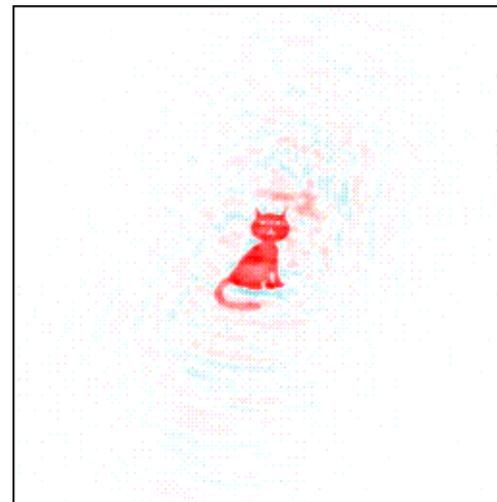
queue visible mais
peu intense

$$\equiv |F_O|$$



amplitude mesurée
- amplitude calculée
& phase calculée

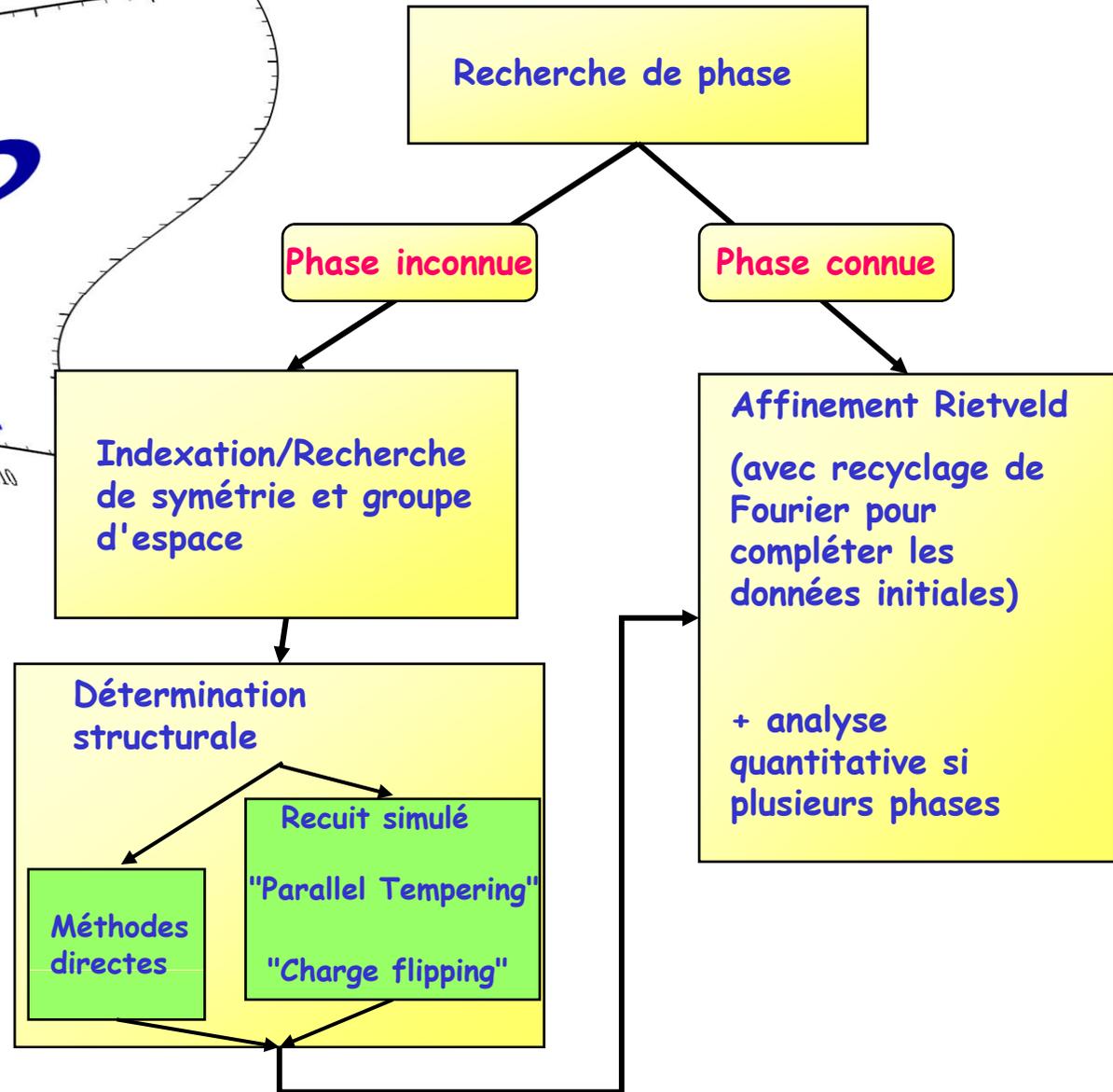
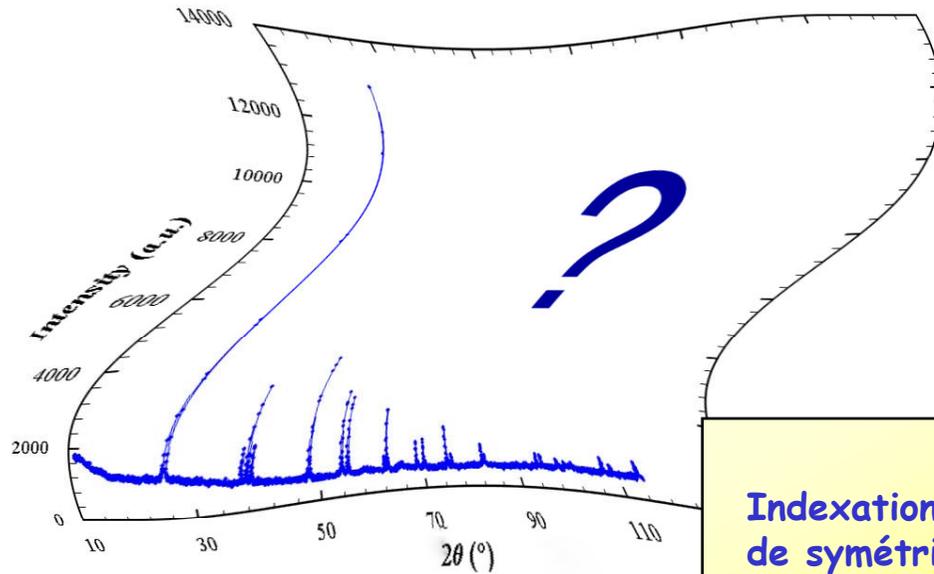
TF
→



queue + intense
mais bruit important

$$\equiv |F_O| - |F_C|$$

Que faire avec un diagramme de diffraction ?



Détermination structurale ab initio

espace réciproque

L'illustration ci-dessus montre que l'information essentielle concernant la structure est contenue dans la phase. Les méthodes *directes* vont s'attacher à retrouver la phase de chaque (hkl). Elles s'appliquent donc à l'espace *réciproque*.

Rappel facteur de structure:

$$F(hkl) = \sum_{\text{atomes}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

La transformée de Fourier des facteurs de structure représente la densité électronique du cristal :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(hkl) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\}$$

Cette dernière relation montre que si le facteur de structure était connu (amplitude + phase), sa simple transformée de Fourier suffirait à remonter à la densité électronique dans la maille et donc à son contenu.

Dans la pratique les méthodes directes font appel à des calculs probabilistes complexes qui permettent de connaître la probabilité que la phase d'une famille (hkl) ait une certaine valeur, de manière quantitative.

Ces méthodes sont basées sur des hypothèses très simples :

- la densité électronique est positive partout dans la maille
- Les atomes sont des objets séparés donc la densité électronique sera très "piquée"
- Les amplitudes des facteurs de structure contiennent de l'information sur leur phase

Le détail des procédures de calcul de la méthode directe dépasse le cadre de cette présentation et son développement monopolise encore actuellement une importante communauté scientifique.

L'application des méthodes directes aux jeux (hkl, intensité) permettra de déterminer avec une certaine probabilité la phases des pics les plus intenses puis de propager cette détermination aux pics moins intenses tout en vérifiant l'auto cohérence du système.

Un des principaux intérêts de cette méthode réside dans les temps de calcul très courts (donc technique à essayer) et dans sa très grande faculté à résoudre les structures à partir de monocristaux. Pour les diagrammes de poudre, la difficulté majeure provient du recouvrement des pics de Bragg pour les systèmes de basse symétrie conduisant à une éventuelle mauvaise évaluation de leur intensité.

espace direct

L'idée de cette méthode repose sur le fait qu'à partir d'un modèle structural initial et a priori quelconque, il est toujours possible de calculer des facteurs de structure, donc de calculer les intensités des pics de diffraction correspondants. La méthode se décompose donc de la manière suivante :

1- génération d'un modèle initial par un algorithme de type Monte Carlo

2- modification de la position d'atomes ou de fragments et comparaison des diagrammes calculé et observé.

Différentes méthodes pour modifier ces paramètres :

- recherche sur une grille (grid search)
- algorithmes génétiques
- recuit simulé
- recuit parallèle (parallel tempering) etc.

Fonction de coût = f(pseudo énergie potentielle à minimiser et accord expérience/calcul du diagramme de diffraction)

$$C = \alpha E_{pot} + (1 - \alpha)R$$

E_{pot} : pseudo potentiel (Lennard-Jones, coulombien, distances anticollision)

R : facteur de d'accord du diagramme X

$$R = 100 \frac{\sum_{2\theta} |I_{exp}(2\theta) - I_{calc}(2\theta)|}{\sum_{2\theta} I_{exp}(2\theta)}$$

Passage d'une configuration i à une configuration $i+1$:

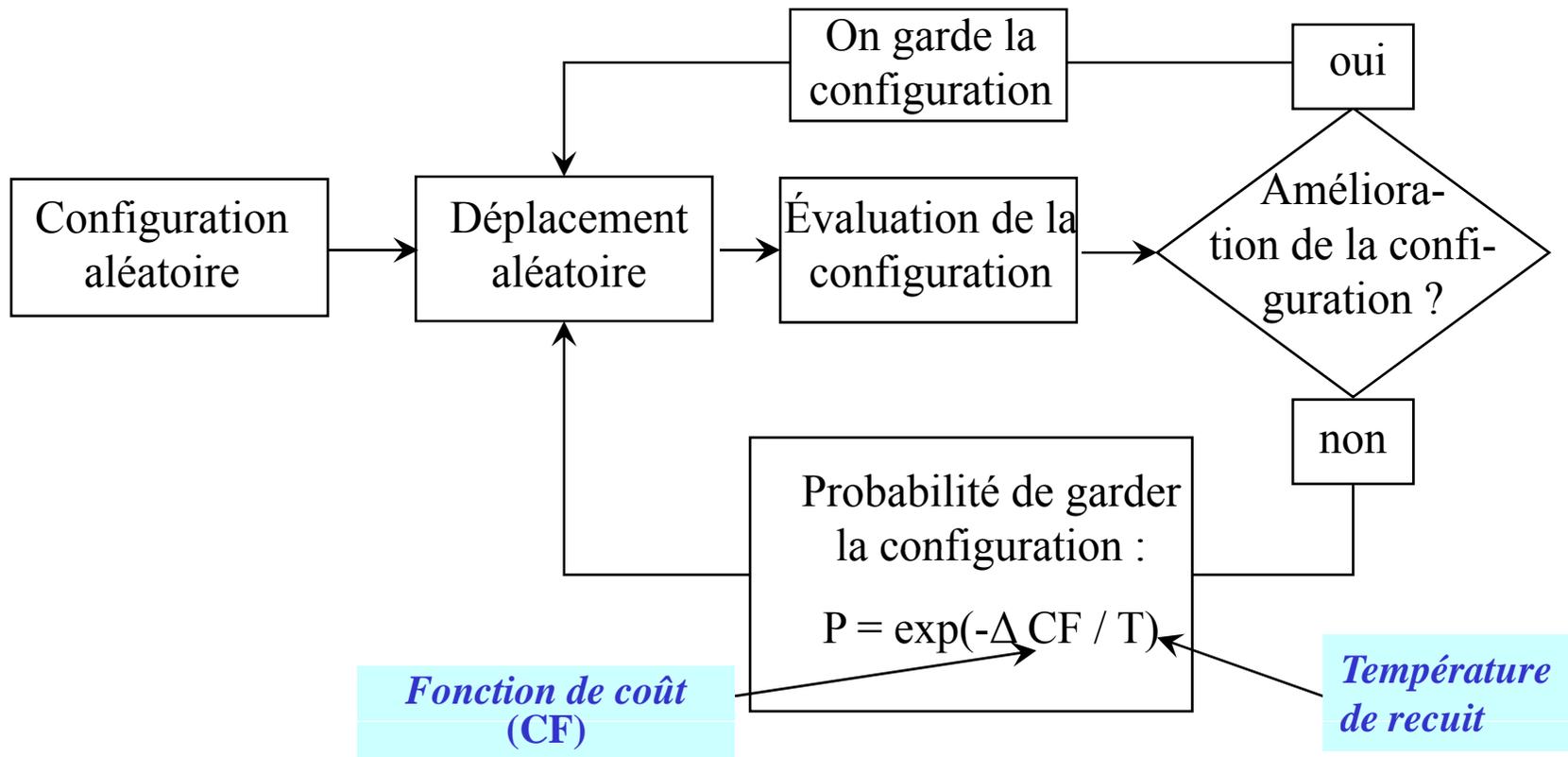
si $C_{i+1} < C_i$: déplacement accepté

si $C_{i+1} > C_i$: déplacement accepté avec une probabilité $\exp[-(C_{i+1} - C_i)/T]$

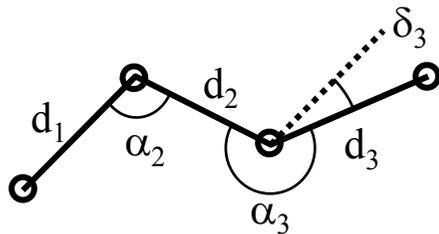
T équivalent à une pseudo température, décroît au cours de la recherche.

Optimisation de type Monte Carlo

Exploration de tout l'espace des paramètres et
génération de toutes les configurations possibles avec
une distribution de type Boltzmann



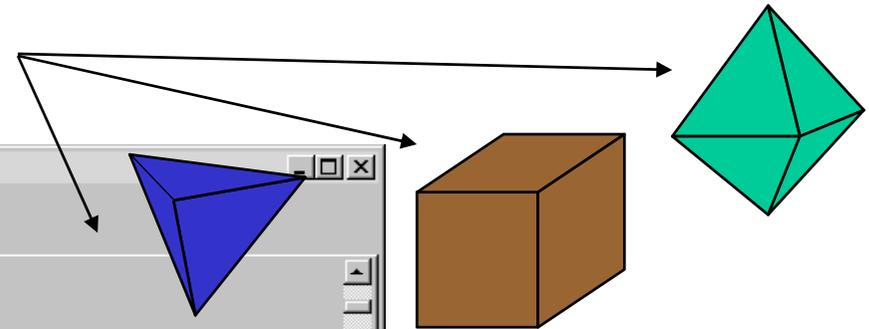
Z-Matrix: description des positions atomiques d'un groupe d'atomes:



Longueurs de liaison, angles de liaison, angles dièdres

- Introduction de contraintes naturelles au modèle
- réduit le nombre de paramètres dans l'espace direct
- autorise cependant une certaine flexibilité (limites de paramètres)

Description de la structure avec des blocs connus :



FOX: Free Objects for Xtal structures v1.1.2

File Objects Help

Crystals Powder Diffraction Single Crystal Diffraction Global Optimization

ZScatterer: SO4 tetrahedron

File Parameters Atom

x: 0.06464 y: 0.28284 z: 0.18334 Popu: 1.00000

Phi: 296.506 Chi: 83.3876 Psi: 235.764

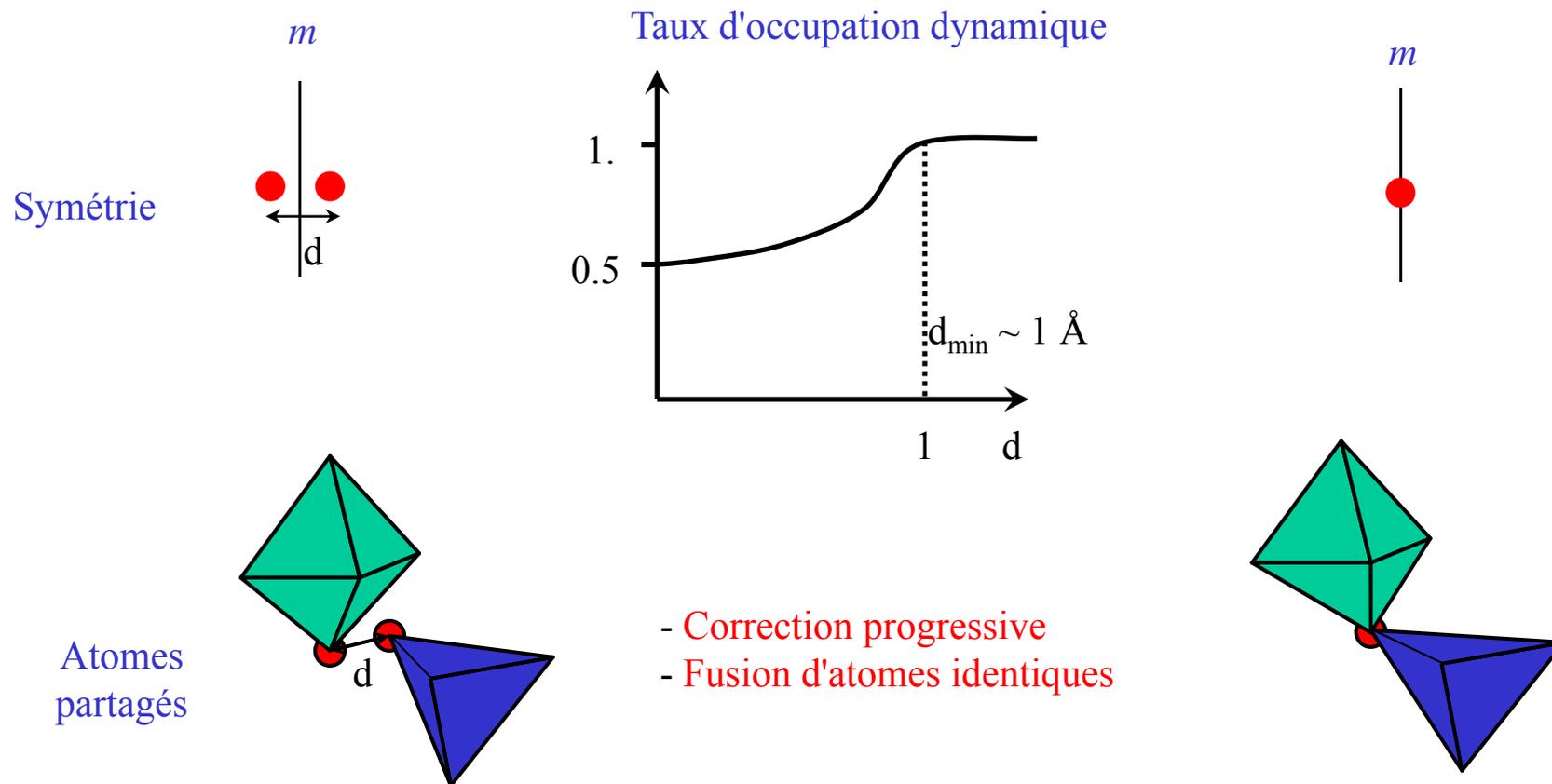
List of ZAtoms

| ZAtom | ScatterPow | Bond(w/SO4_S) | Angle(w/SO4_O1) | DihedralAngle(w/SO4_O2) |
|--------|------------|---|---|--|
| SO4_S | S | | | |
| SO4_O1 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.69265 | | |
| SO4_O2 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.46395 | <input checked="" type="checkbox"/> 100.053 | |
| SO4_O3 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.49621 | <input checked="" type="checkbox"/> 99.0904 | <input checked="" type="checkbox"/> 116.347 |
| SO4_O4 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.39595 | <input checked="" type="checkbox"/> 105.533 | <input checked="" type="checkbox"/> -123.403 |

SO₄

IX : Détermination structurale ab initio

Exemple du programme FOX



espace direct et espace réciproque -"charge flipping"

La méthode de charge flipping s'applique à la fois dans l'espace direct et dans l'espace réciproque. Elle est basée sur des considérations de traitement du signal et est très récente puisque qu'elle a vu le jour en 2004 .

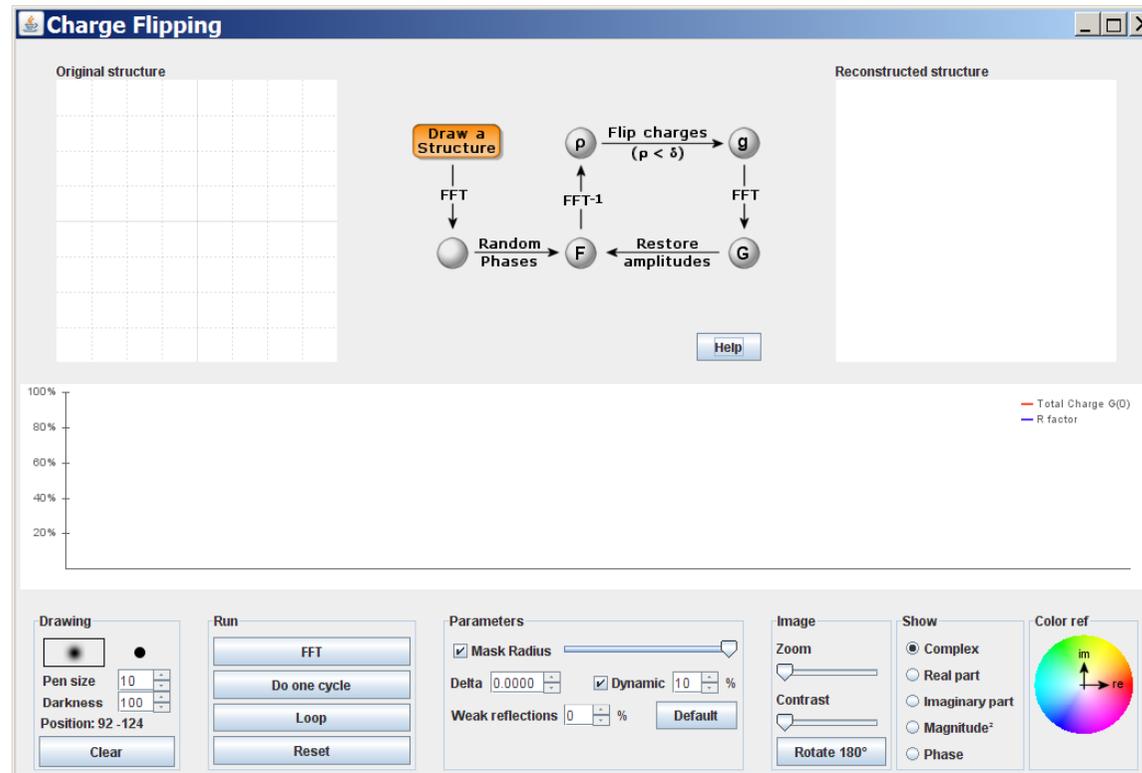
Cette méthode, très rudimentaire dans son principe, nécessite peu d'informations pour être appliquée :

- Le calcul peut être effectué en p1
- le contenu chimique de la maille n'est pas nécessaire
- Un simple jeu de $F_{\text{obs}}(hkl)$ est nécessaire Principe de l'algorithme

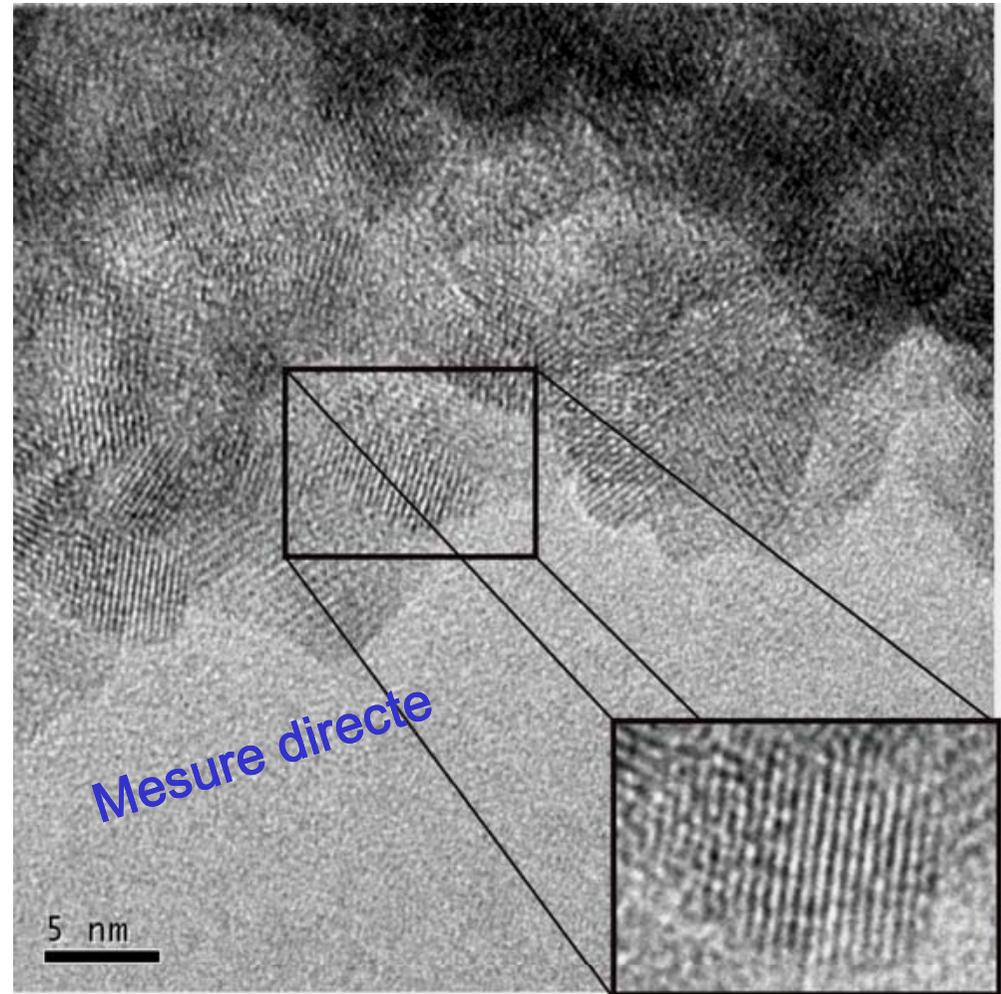
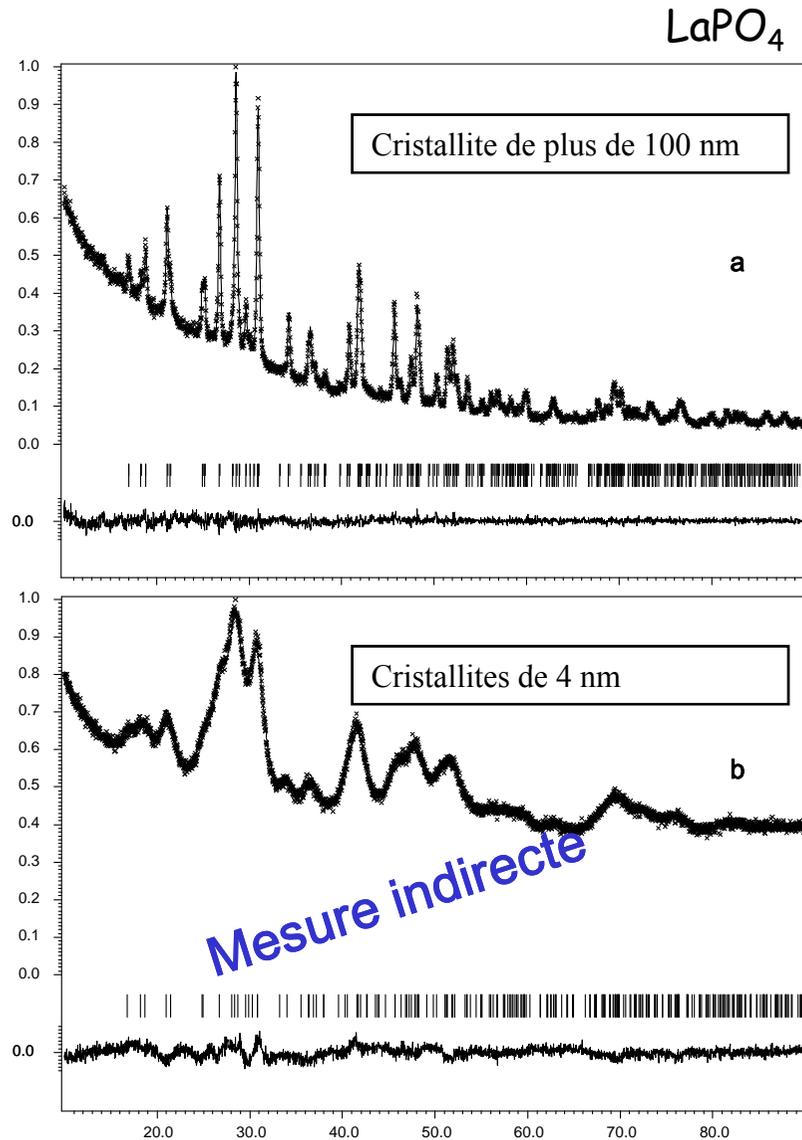
Au départ, des phases aléatoires sont appliquées à chaque famille de plan (hkl). L'espace direct correspondant est généré par transformée de Fourier, calculé sur une grille de pixels.

La densité électronique obtenue devant être positive, on change la valeur de cette densité partout à elle est inférieure à un seuil que l'on choisit légèrement positif. Une nouvelle transformée de Fourier est calculée, donc de nouvelles phases que l'on applique aux F_{obs} puis le même processus est effectué de manière itérative.

Le programme de démonstration suivant (<http://escher.epfl.ch/flip/>) illustre bien le principe de la méthode.



Comparaison DRX et microscopie électronique



a : matériau pour le stockage du lanthane radioactif

b : matériau transparent pour arrêter les rayonnements ionisant