

7- Etude des cristaux par les rayons X

Bien avant la découverte des rayons X par Conrad Röntgen en 1895, les minéralogistes savaient que la structure des minéraux consiste en rangées ordonnées et répétées d'atomes. La découverte des rayons X a permis de déterminer précisément la structure des minéraux. L'utilisation des rayons X, qui ont permis d'accéder à la mesure directe des constantes de la maille et d'aborder la structure interne des minéraux, est à la base de la minéralogie moderne. L'une des méthodes les plus employées en minéralogie descriptive et déterminative, est la méthode de poudre.

7.1. Les rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises approximativement entre 0,1 Å et 100 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$). Ils font partie du spectre électromagnétique qui comprend également les ondes lumineuses dont nos yeux sont sensibles (les différentes longueurs d'ondes des radiations lumineuses nous paraissent comme des couleurs différentes). Etant donné que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la dimension des atomes, ils peuvent être utilisés pour explorer l'intérieur des cristaux.

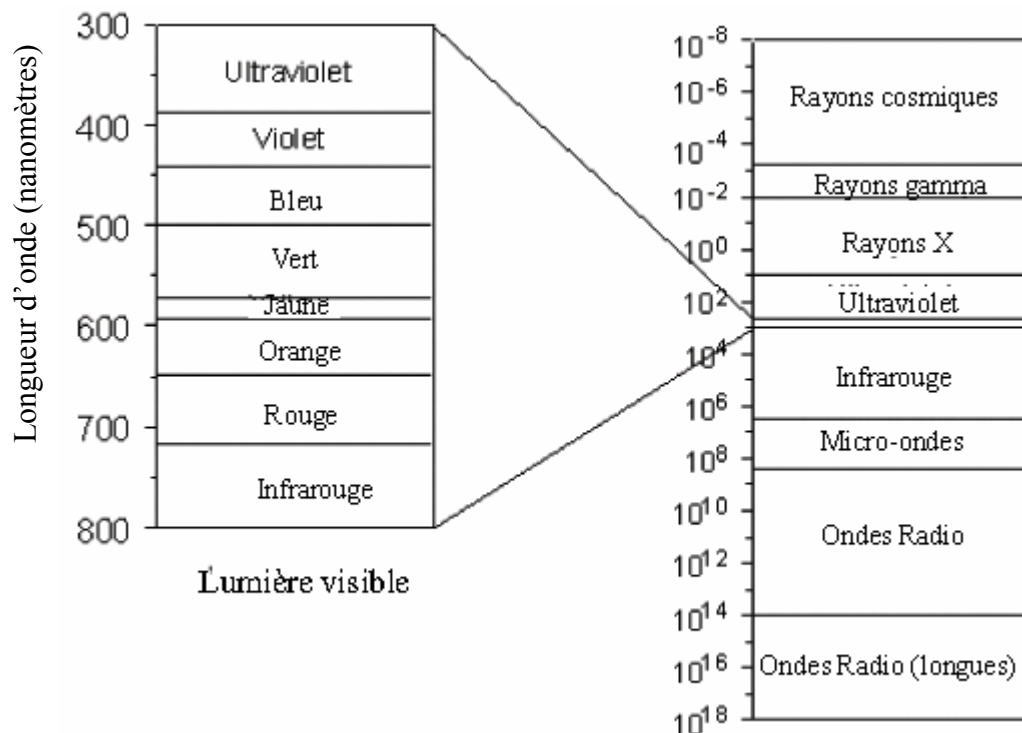


Figure 7.1. Le spectre électromagnétique

L'énergie des rayons X, comme l'ensemble des radiations électromagnétiques, est inversement proportionnelle à leurs longueurs d'onde, exprimée par l'équation d'Einstein :

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

où E = énergie

h = constante de Planck, $6,62517 \times 10^{-27}$ erg.sec.

ν = fréquence

c = vitesse de la lumière = $2,99793 \times 10^{10}$ cm/sec

λ = longueur d'onde.

L'énergie des rayons X est ainsi plus élevée que celle de la lumière visible. Grâce à cette énergie élevée, les rayons X peuvent pénétrer dans la matière plus facilement que la lumière visible. Leur capacité à pénétrer dans la matière dépend de la densité de celle-ci, et ainsi les rayons X sont utilisés en médecine pour l'observation de l'intérieur du corps humain (les os sont plus denses que les tissus, donc ils sont plus difficiles à pénétrer par les rayons X, de même les fractures dans les os ont une densité différente, et donc peuvent être détectées par les rayons X).

7.2. Production des rayons X

Les rayons X sont produits dans une ampoule appelée « **tube de rayons X** » comme celle qui est représentée par la figure 7.2. C'est un tube à vide comportant deux électrodes, une cathode qui comprend un filament de tungstène, et une anode formée d'une masse métallique. Un courant électrique chauffera le filament qui produira des électrons (le nombre d'électrons étant directement proportionnel à la température du filament). Puis on créera une différence de potentiel très élevée (mesuré en kilovolts) entre la cathode et l'anode. Ce champ électrique intense à l'intérieur du tube de verre sous vide entraînera à très grande vitesse le flux d'électrons (émis par le filament incandescent) de la cathode sur l'anode.

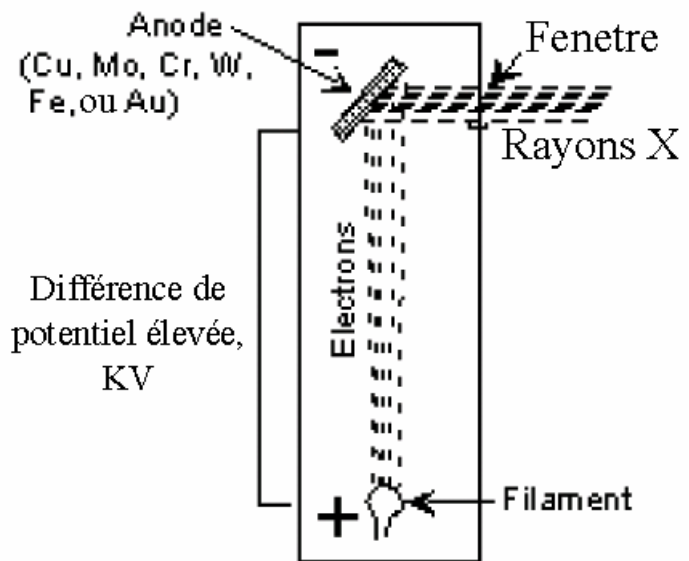


Figure 7.2. Tube de rayons X

A cause de la forte valeur de la d.d.p. accélératrice, les électrons projectiles peuvent avoir une énergie suffisante pour arracher les électrons les plus liés au noyau des atomes de la cible. Si un électron inférieur est arraché, les électrons des niveaux plus élevés vont transiter vers le niveau plus bas libéré, en émettant des rayons X. Ainsi, la production des rayons X résulte de ces transitions électroniques. Le tube comporte une fenêtre d'une nature telle qu'elle n'absorbe pas trop les rayons X émis. Ces derniers peuvent alors être utilisés pour étudier l'arrangement interne des atomes dans les cristaux ou la structure interne du corps humain.

7.3. Spectre d'une anode

La figure 7.3. représente le spectre émis par une anode métallique soumise à une d.d.p. élevée (une centaine de kV).

Ce spectre est constitué par un fond continu auquel se superpose un spectre de raies (K_α , K_β).

L'intensité des raies est très supérieure à celle du fond continu. Le fond continu est caractérisé par une discontinuité brutale du côté des faibles longueurs d'onde.

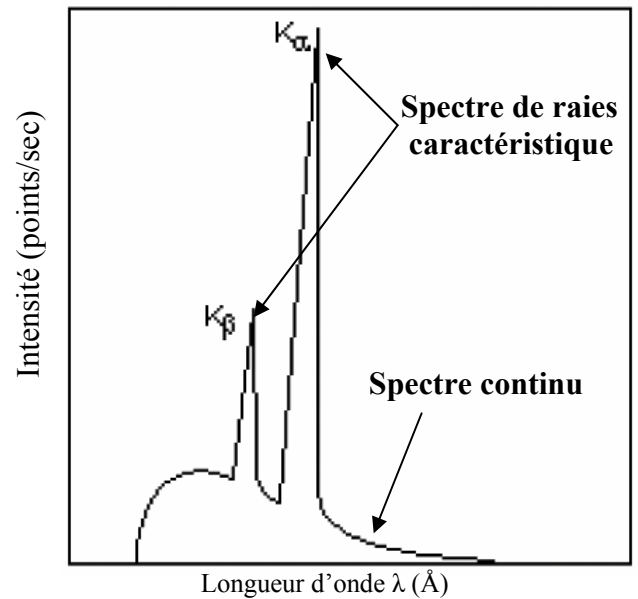


Figure 7.3. Spectre de rayons X

7.3.a. Spectre continu

Ce spectre correspond au rayonnement de freinage. Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible.

Le spectre continu est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde, avec une limite inférieure de longueur d'onde et une intensité (mesurée en points par seconde) qui dépendent du matériel de la cible et du potentiel accélérateur à travers le tube à RX.

La figure 7.4. montre l'exemple de spectres continus, et on remarque que la limite inférieure de la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la tension appliquée, tandis que l'intensité croît avec la tension.

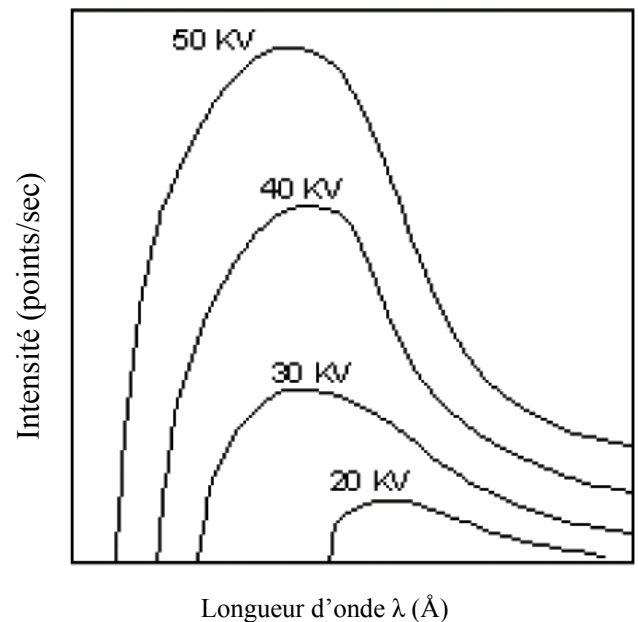


Figure 7.4. Spectre continu de rayons X

7.3.b. Spectre de raies

Le second type de spectre appelé **spectre de raies caractéristique**, est produit par une d.d.p. élevée et résulte des transitions électroniques qui s'effectuent à l'intérieur des atomes du matériel de la cible.

Pour expliquer cela, on considère le modèle atomique simple de Bohr (Figure 7.5). Dans ce modèle, le noyau de l'atome qui contient les protons et les neutrons, est entouré par des couches électroniques. La couche la plus interne, nommée couche K, est entourée par les couches L et M respectivement. Si l'énergie des électrons incidents devient suffisante pour expulser les électrons de la couche K, les électrons des couches L et M vont transiter vers la couche K pour occuper la place vide laissée par l'électron expulsé.

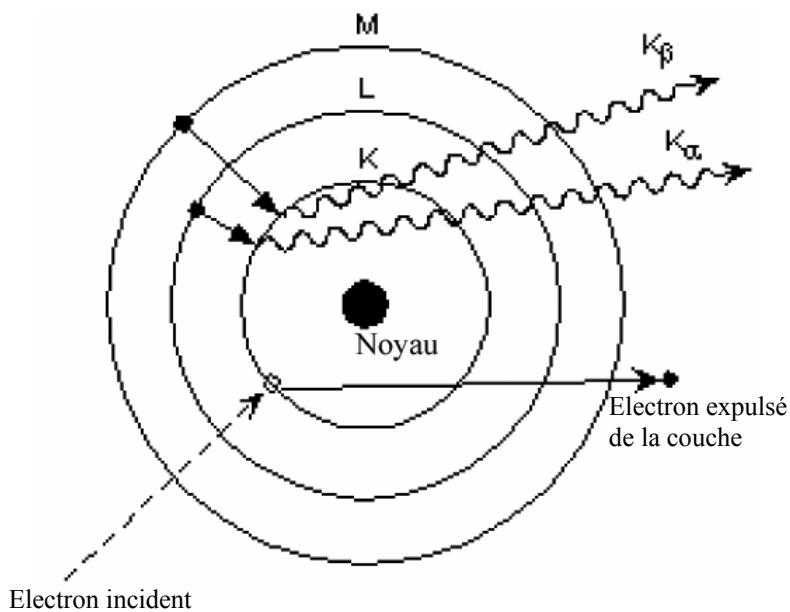


Figure 7.5. Spectre de raies caractéristiques

Chaque transition électronique produit des raies (rayons X) dont la longueur d'onde dépend de la structure exacte de l'atome bombardée. La transition de la couche L vers la couche K produit des rayons X notés K_{α} , tandis que la transition de la couche M vers la couche K émet des rayons X notés K_{β} .

Les rayons X caractéristiques ont une intensité beaucoup plus élevée que ceux produits par le spectre continu, et la raie K_{α} est plus intense que la raie K_{β} . Il est important de noter que la longueur d'onde de ces raies caractéristiques diffère d'un élément du tableau périodique à un autre. Un filtre est généralement utilisé pour éliminer les rayons X K_{β} de faible intensité.

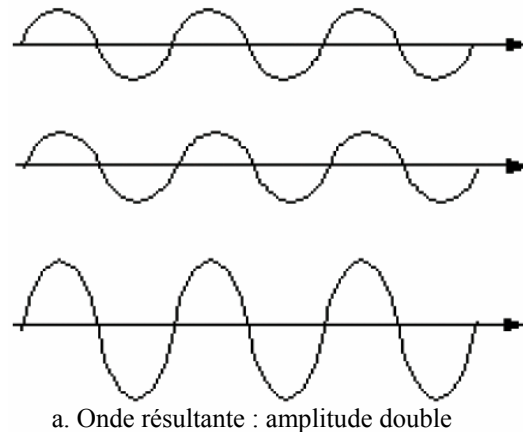
Nous donnons dans le tableau 7.1. les longueurs d'ondes des raies K_{α} des principaux éléments chimiques utilisés comme cible dans les tubes à rayons X.

Anode	$\lambda (K_{\alpha})$
Mo	0,7107
Cu	1,5418
Co	1,7902
Fe	1,9373
Cr	2,2909

Tableau 7.1. Longueurs d'ondes (\AA) des raies K_{α} des principaux métaux utilisés comme anode

7.4. Diffraction des rayons X et loi de Bragg

Un faisceau de rayons X peut être considéré comme étant constitué de paquets d'ondes séparés, ces ondes pouvant interagir entre elles. De telles interactions sont appelées : **interférences**. Si toutes les ondes sont en phase, les crêtes et les creux ont lieu exactement au même endroit (la même chose se produit si la différence de phase entre deux ondes est un nombre entier de longueur d'ondes, $n\lambda$, $n = 1, 2, 3, 4$, etc...), les ondes s'additionnent pour former une onde d'intensité double: c'est l'interférence constructive (Figure 7.6.a).



Si la différence de phase entre les ondes est égale à un nombre non entier de longueur d'ondes, alors des interférences destructives vont se produire et l'amplitude des ondes résultantes va diminuer. Dans le cas extrême, si les ondes ont une différence de phase qui est multiple de $(1/2)\lambda$ ($n/2\lambda$), l'onde résultante n'aura pas d'amplitude et sera complètement détruite (Figure 7.6.b).

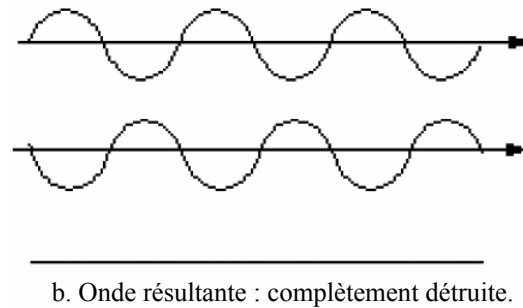


Figure 7.6. Phénomène d'interférence

Les interférences des rayons X provoquées par un réseau cristallin s'expliquent ainsi : les rayons émis par l'anode, ou rayons primaires, tombent sur un cristal. Sous l'action de ces rayons primaires les particules élémentaires du cristal se mettent à vibrer et émettent des rayons de même longueur d'onde, mais d'une intensité beaucoup plus faible ; on les appelle rayons secondaires. L'intensité de ces rayons étant extrêmement faible, leur détection n'est possible que s'il y a superposition par interférence et donc cumul des intensités.

Considérons deux faisceaux de rayons X entrant dans un cristal où la distance entre les plans réticulaires est d (Figure 7.7). Le premier rayon va être réfléchi par le plan atomique supérieur avec un angle θ égal à l'angle d'incidence. De la même manière, le deuxième rayon sera réfléchi par le plan inférieur avec le même angle. Cependant, le rayon 2 aura parcouru une distance plus longue, égale à $2a$, que le rayon 1. Si cette distance $2a$ est un multiple entier de la longueur d'onde ($n\lambda$) alors les rayons 1 et 2 seront en phase à leur sortie du cristal et nous aurons alors une interférence constructive.

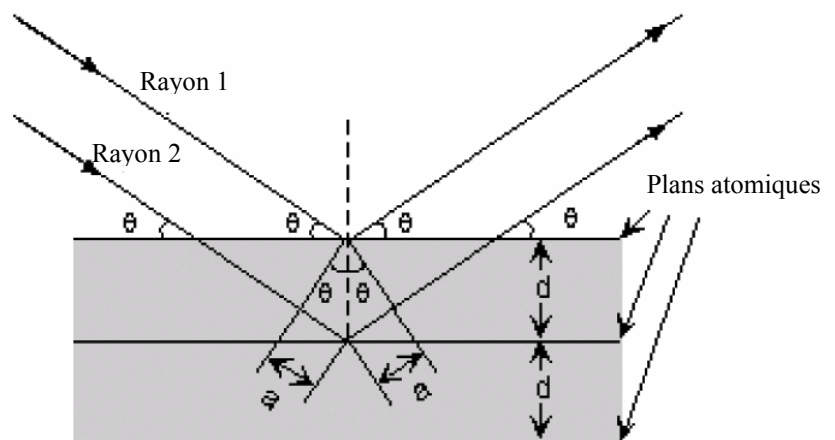


Figure 7.7. Diffraction des rayons X par des plans atomiques parallèles

Mais si cette distance $2a$ n'est pas un multiple entier de λ , nous aurons une interférence destructive. Donc, la condition pour qu'une interférence constructive se produise est :

$$n\lambda = 2a \quad (n \text{ est un nombre entier})$$

Par trigonométrie, nous pouvons exprimer la distance $2a$ en fonction de l'espacement entre les plans d .

$$a = d \sin\theta ;$$

$$2a = 2 d \sin\theta ;$$

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

Cette formule est connue sous le nom de : **loi de Bragg**.

A partir des mesures d'angles de diffraction θ , on peut mesurer les distances interréticulaires (entre les plans atomiques) de cristaux si on connaît la longueur d'onde des rayons X utilisés :

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

Il est important de souligner que la diffraction ne se produira qu'à la seule condition que les rayons X soient en phase à la sortie du cristal, et ceci ne sera réalisé qu'à partir de certaine valeur de n (1,2,3 etc.) et de θ .

En théorie, nous devons ré-orienter le cristal de telle façon à ce que d'autres plans réticulaires soient exposés, et nous mesurerons à chaque fois la distance d entre ces plans, et ce n'est qu'en déterminant le plus grand nombre possible de distances inter-réticulaires dans le cristal que nous pourrions déterminer la structure interne du cristal et les dimensions de la maille élémentaire.

7.5. La méthode des poudres

En pratique, on perdrait beaucoup de temps à réorienter le cristal, mesurer à chaque fois l'angle θ et déterminer la distance d pour l'ensemble des plans réticulaires. Pour contourner cet inconvénient, on utilise une méthode plus rapide et plus efficace : c'est la **méthode des poudres**. Dans cette méthode, le minéral est pulvérisé en une poudre fine. Dans la poudre, comme les grains sont petits, toutes les orientations sont statistiquement réalisées, de sorte que, pour chacune des familles de plans réticulaires d'intervalle d , il se trouve un grand nombre de grains disposés suivant l'incidence θ de Bragg.

L'instrument utilisé est un **diffractomètre** (Figure 7.8). Il comprend un tube de rayons X qui produit des faisceaux de rayons X monochromatiques. Ce tube peut effectuer une rotation de 0° à 90° . Un minéral en poudre est placé sur une lame de verre en position d'être irradié par un faisceau de rayons X issu du tube. Pour détecter les rayons X diffractés, un détecteur électronique est placé du côté opposé de l'échantillon par rapport au tube, et peut aussi effectuer une rotation de 0° à 90° .

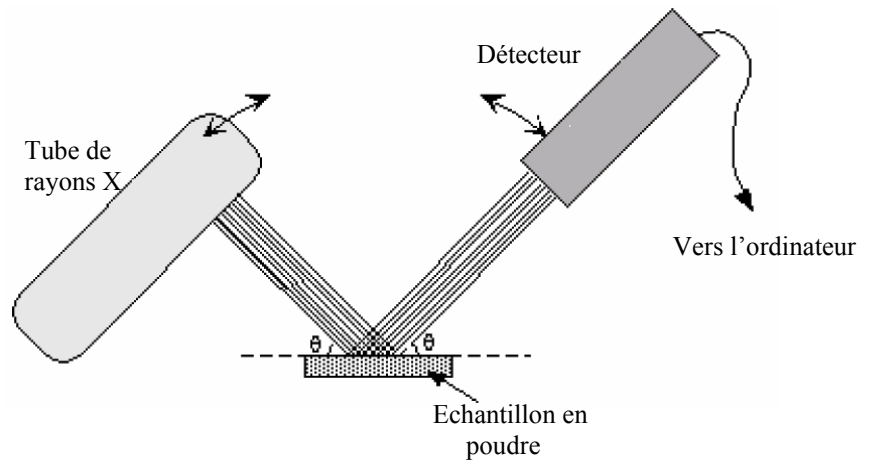


Figure 7.8. Schéma d'un diffractomètre

L'instrument utilisé pour faire tourner le tube de rayons X et le détecteur est un goniomètre. Le goniomètre mesure avec précision l'angle de diffraction θ et envoie l'information à l'ordinateur pendant que le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés de l'échantillon (en points/secondes) et envoie à son tour ces informations à l'ordinateur.

L'enregistrement réalisé représente la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Cet enregistrement est appelé : diffractogramme. On obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire (Figure 7.9).

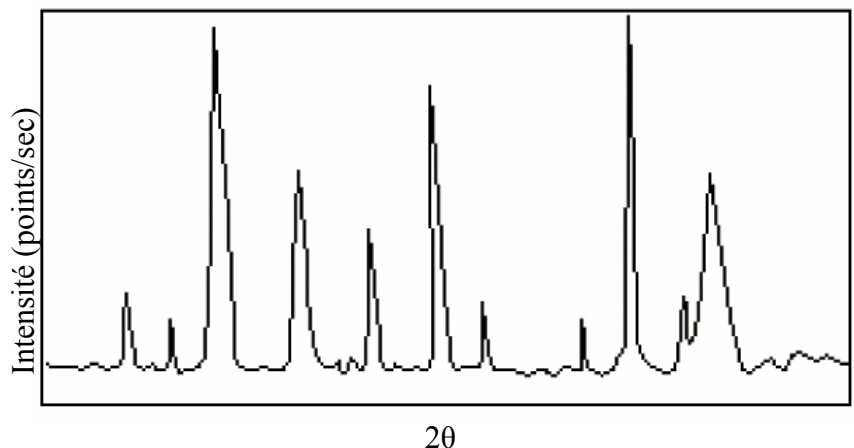


Figure 7.9. Diffractogramme obtenu par la méthode des poudres

Les angles 2θ pour chaque pic de diffraction peuvent alors être converti en distances entre plans réticulaires d , en utilisant la formule de Bragg.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. On peut associer à chaque pic de diffraction un plan réticulaire avec les indices de Miller qui lui correspondent.

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. Des diffractomètres standards pour des milliers de minéraux sont régulièrement donnés par un comité international de standardisation pour la diffraction des poudres, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).