

2) Structure du cristal parfait

2.2 Réseau réel et réseau réciproque

2.2.1 Définition

réseau de Bravais (RB)

$$\vec{t}_{pqr} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \quad (p, q, r) \in \mathbb{Z}$$

$$\Omega = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

réseau réciproque (RR)

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3$$

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

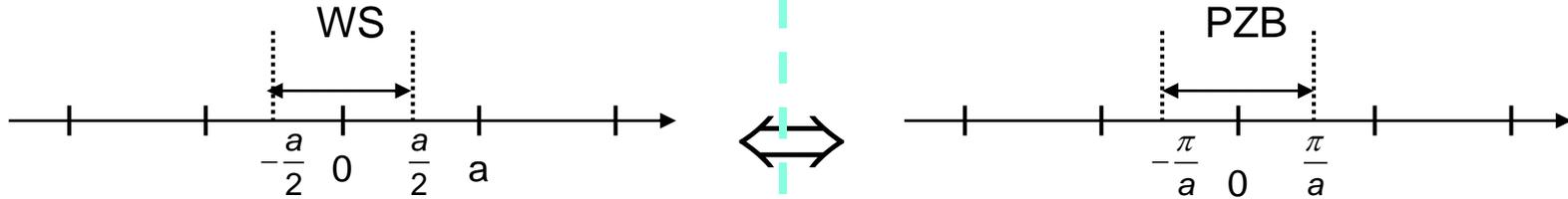
$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \dots \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{b}^* &= \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})} \\ \vec{c}^* &= \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})} \end{aligned} \right.$$

2) Structure du cristal parfait

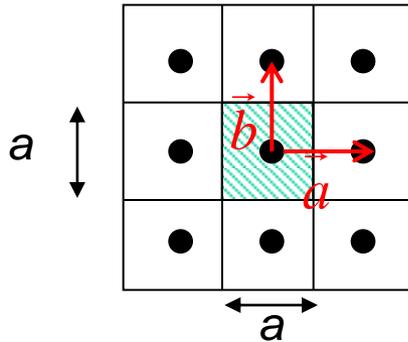
2.2.2 A quoi ressemble le réseau réciproque?

1D

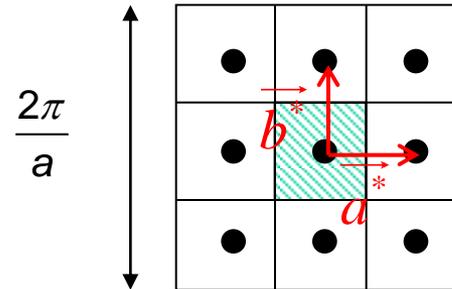


2D

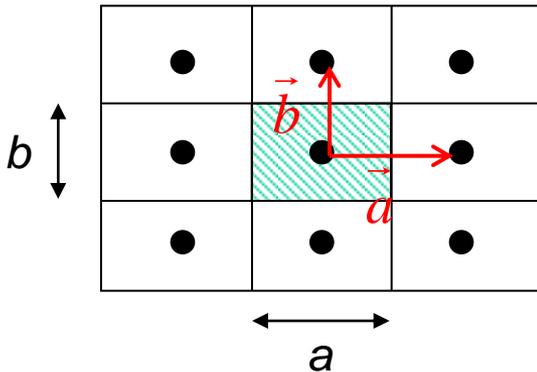
carré



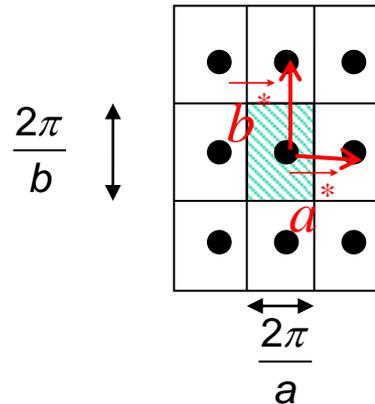
$\frac{2\pi}{a}$



rectangle



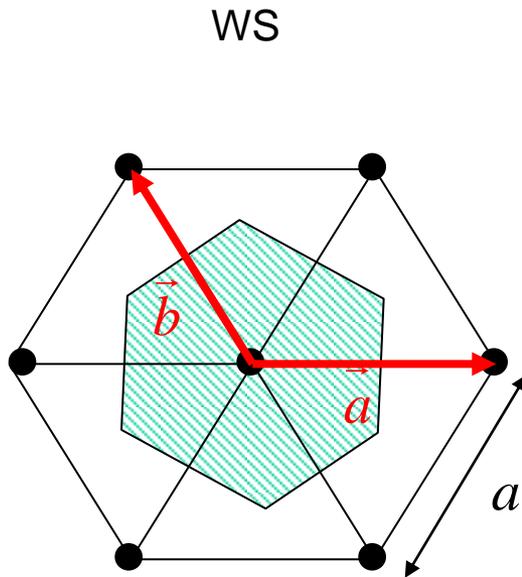
$\frac{2\pi}{b}$



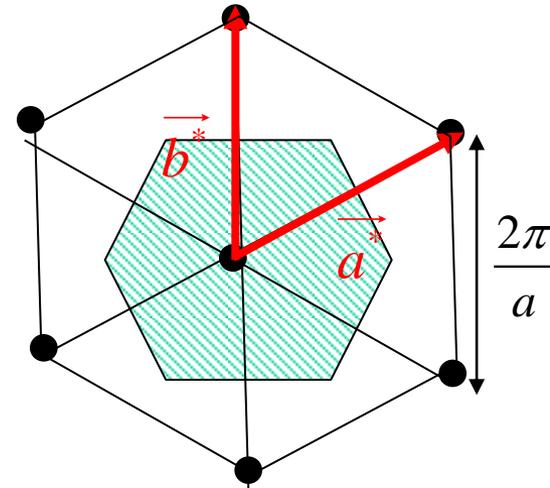
2) Structure du cristal parfait

2D

hexagonal



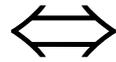
PZB



2) Structure du cristal parfait

3D

cubique



cubique

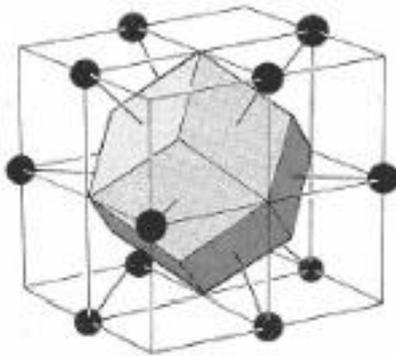
hexagonal



hexagonal

cubique faces centrées

CFC



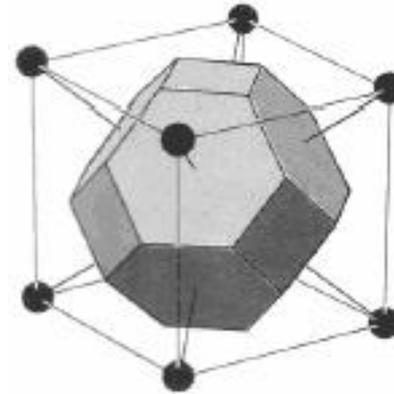
WS

$$\begin{cases} \vec{a} = \frac{a}{2}(\vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{b} = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{z}) \\ \vec{c} = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y}) \end{cases}$$

$$\Omega = \frac{a^3}{4}$$

cubique centré

CC



PZB

$$\begin{cases} \vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}) \end{cases}$$

$$\Omega^* = \frac{32\pi^3}{a^3}$$

2) Structure du cristal parfait

2.2.3 Intérêt du réseau réciproque

- Produit scalaire dans une base non orthogonale

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \\ \vec{k} = x^*\vec{a}^* + y^*\vec{b}^* + z^*\vec{c}^* \end{array} \right. \quad \vec{k} \cdot \vec{r} = 2\pi(xx^* + yy^* + zz^*)$$



Nouvelle définition du réseau réciproque

$$\begin{array}{l} \vec{t} \in RB \\ \vec{g} \in RR \end{array} \Leftrightarrow \vec{g} \cdot \vec{t} = 2\pi n \quad n \in \mathbb{Z} \quad \Leftrightarrow e^{i\vec{g} \cdot \vec{t}} = 1$$

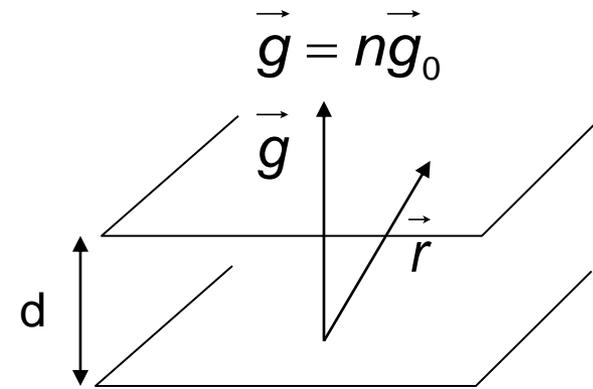
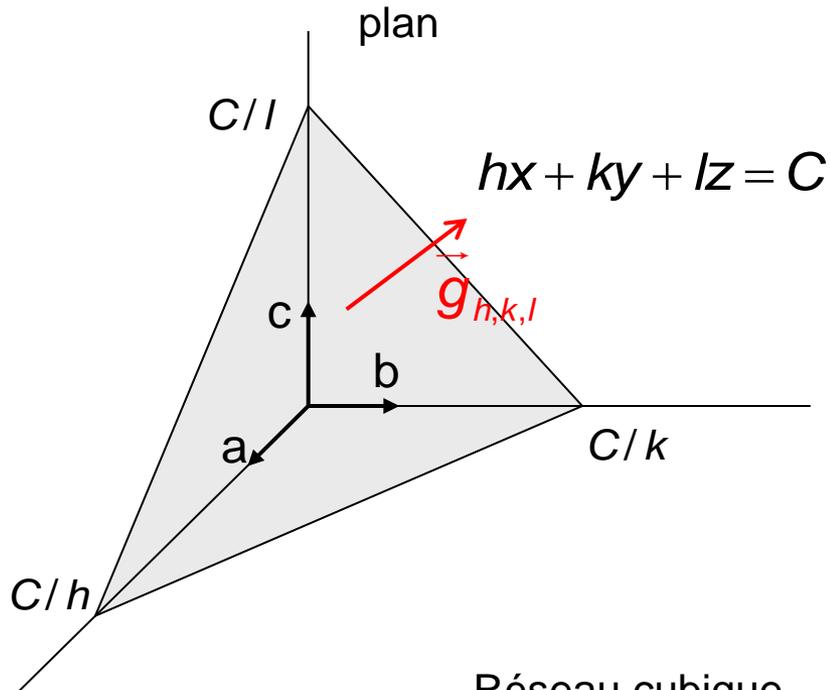
2) Structure du cristal parfait

- Interprétation géométrique

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{g}_{h,k,l} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \\ \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \end{array} \right. \quad \vec{g} \cdot \vec{r} = 2\pi(hx + ky + lz) \Rightarrow \vec{g}_{h,k,l} \perp (h, k, l)$$

\vec{g} est perpendiculaire au plan (h, k, l)

La distance inter-plan est inversement proportionnel à g_0



$$\|\vec{g}_0\| d = 2\pi \Rightarrow d = \frac{2\pi}{\|\vec{g}_0\|}$$

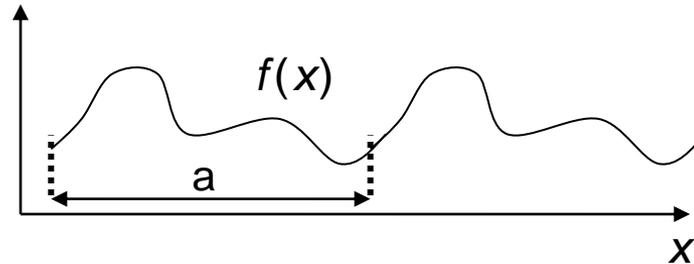
Réseau cubique $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

2) Structure du cristal parfait

- Base naturelle pour manipuler les fonctions périodiques

Cas 1D

$$f(x+a) = f(x)$$



Décomposition en série de Fourier

$$f(x) = \sum_n c_n e^{\frac{2i\pi n x}{a}}$$

$$c_n = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-\frac{2i\pi n x}{a}} f(x) dx$$



On pose $\left\{ \begin{array}{l} a^* = \frac{2\pi}{a} \\ g = na^* \in \mathbb{R} \end{array} \right.$

$$f(x) = \sum_g c_g e^{igx}$$

$$c_g = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-ig \cdot x} f(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} e^{-ig \cdot x} f(x) dx$$

2) Structure du cristal parfait

Cas 3D

$$f(\vec{r} + \vec{t}) = f(\vec{r})$$

• Cas cubique

$$f(x, y, z) = \sum_{n, m, p} c_{n, m, p} e^{\frac{2i\pi nx}{a}} e^{\frac{2i\pi my}{a}} e^{\frac{2i\pi pz}{a}}$$

$$\vec{g} = \frac{2\pi}{a} (n, m, p)$$

• Cas général?

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{g} \in RB$$

$$f(\vec{r} + \vec{t}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{t}} = f(\vec{r})$$

$$\vec{t} \in RB$$

$$c_{\vec{g}} = \frac{1}{\Omega_{WS}} \int_{WS} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d^3 r$$

2) Structure du cristal parfait

- Espace de Hilbert $L^2(0,a)$ et base orthonormée

Produit scalaire $(f, g) = \frac{1}{a} \int_0^a f^*(x)g(x)dx$

Base orthonormée $e_n(x) = e^{\frac{2i\pi nx}{a}} \quad n \in \mathbb{Z}$

Décomposition de $f(x)$ dans cette base

$$f(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n e^{\frac{2i\pi nx}{a}} \quad c_n = (e_n, f) = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-\frac{2i\pi nx}{a}} f(x) dx$$

└──────────┬──────────> Convergence en norme (pas forcément en tout point)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left\| \sum_{n=-N}^N c_n e_n(x) - f(x) \right\|_{L^2(0,a)} = 0$$

2) Structure du cristal parfait

- Le retour du bra et du ket

Produit scalaire $\langle f | g \rangle = \int_0^a f^*(x)g(x)dx$

Base orthonormée $\langle x | g \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{igx}$ $\langle x | f \rangle = f(x)$

$$|f\rangle = \sum_{g \in RR} c_g |g\rangle$$

$$c_g = \langle g | f \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^a e^{-igx} f(x) dx = \sqrt{a} c_g$$

$$\|f\|^2 = \langle f | f \rangle = \langle f | \underbrace{\left(\sum_g |g\rangle \langle g| \right)}_{Id} | f \rangle = \sum_g |c_g|^2 = a \sum_g |c_g|^2$$

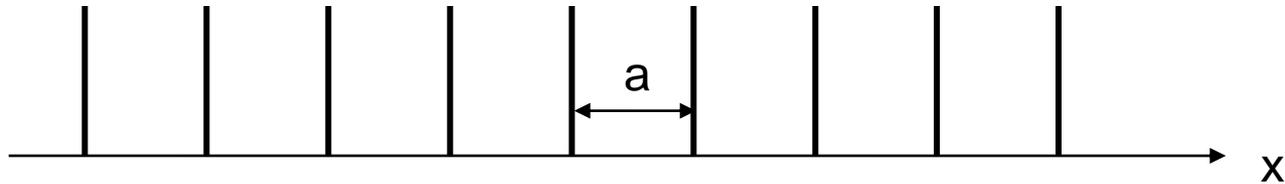
$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} |c_n|^2 = \sum_{g \in RR} |c_g|^2 = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)|^2 dx \quad (\text{Parseval})$$

2) Structure du cristal parfait

2.2.4 Notion de densité atomique (dans un cristal)

Cas 1D

$$\sigma(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - na) = \text{II}_a(x) \quad (\text{Peigne de Dirac})$$



« fonction »
périodique

• Série de Fourier

$$\sigma(x) = \sum_g \sigma_g e^{igx}$$

$$c_g = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-ig \cdot x} \sigma(x) dx = \frac{1}{a}$$

$$\sigma(x) = \frac{1}{a} \sum_g e^{igx}$$

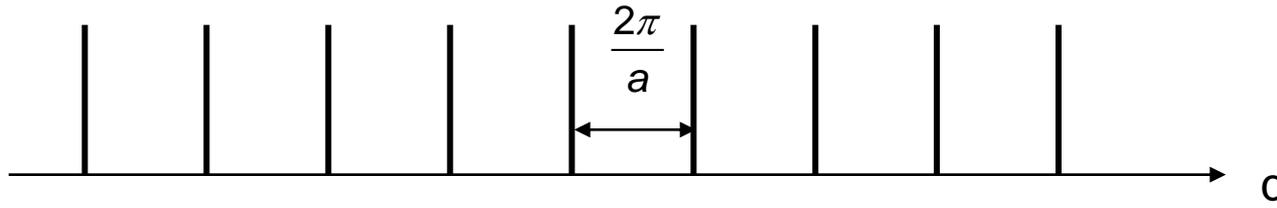
2) Structure du cristal parfait

- Transformée Fourier

$$\sigma(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iqx} \sigma(x) dx = \sum_n e^{-iqna} = \frac{1}{a} \sum_{g \in RR} \int_{\mathbb{R}} e^{-i(q-g)x} dx$$

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-i(q-g)x} dx = 2\pi\delta(q-g) \quad (\text{au sens des distributions})$$

$$\sigma(q) = \frac{2\pi}{a} \sum_{g \in RR} \delta(q-g)$$



La TF d'un peigne de Dirac est un peigne de Dirac

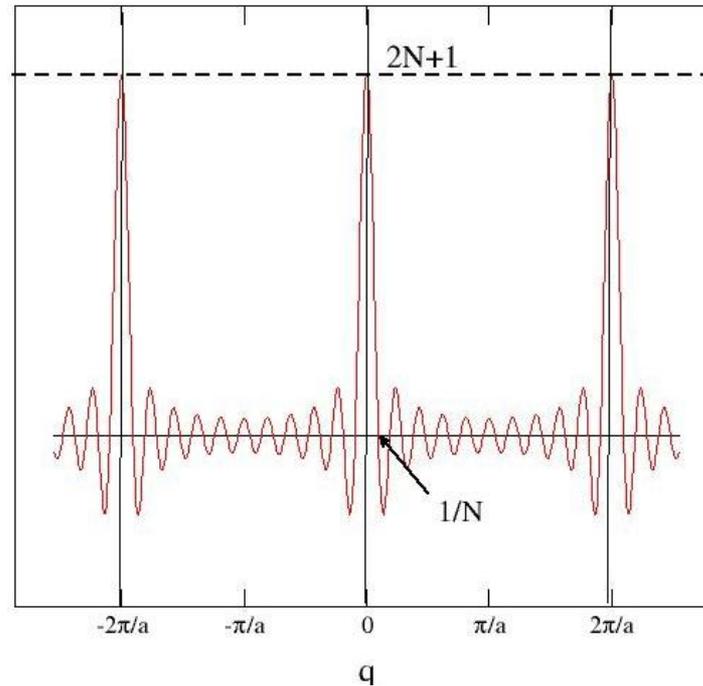
$$TF(\amalg_a(x)) = \amalg_{\frac{2\pi}{a}}(q)$$

2) Structure du cristal parfait

- Comment retrouver ce résultat de manière « pédestre »

Sommations finies

$$\sum_{n=-N}^{+N} e^{-iqna} = \frac{\sin\left(\frac{2N+1}{2} qa\right)}{\sin\left(\frac{qa}{2}\right)}$$



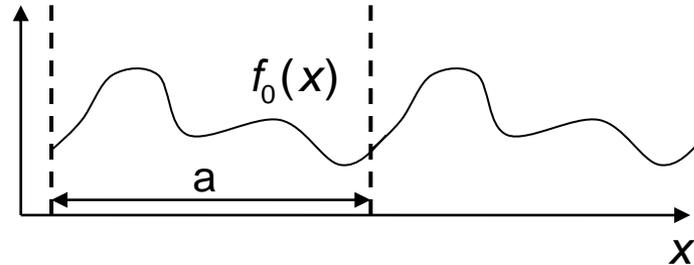
$$\frac{\sin(nq)}{\pi q} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \delta(q)$$

$$\sigma(q) = \frac{2\pi}{a} \sum_{g \in RR} \delta(q - g)$$

2) Structure du cristal parfait

- densité atomique et fonctions périodiques?

$$f(x+a) = f(x)$$



$$f(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f_0(x - na) = f_0(x) \otimes \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - na) = f_0(x) \otimes \sigma(x)$$

↑
Produit de convolution

$$\tilde{f}(q) = \int e^{-iqx} f(x) dx = f_0(q) \sigma(q) = \frac{2\pi}{a} f_0(q) \sum_g \delta(q - g)$$

2) Structure du cristal parfait

Généralisation en 3D de la densité atomique et du réseau réciproque

$$\sigma(\vec{r}) = \sum_t \delta(\vec{r} - \vec{t}) = \prod_{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}}(\vec{r})$$

$$\vec{t} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \quad (p, q, r) \in \mathbb{Z}$$

$$\prod_{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}}(\vec{r}) \xrightarrow{TF} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \prod_{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*}(\vec{q})$$

$$\sigma(\vec{q}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_g \delta(\vec{q} - \vec{g})$$

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (h, k, l) \in \mathbb{Z}$$

$$\Omega = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\Omega} \\ \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\Omega} \\ \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\Omega} \end{array} \right.$$

Réseau Réel \longleftrightarrow TF \longleftrightarrow Réseau Réciproque

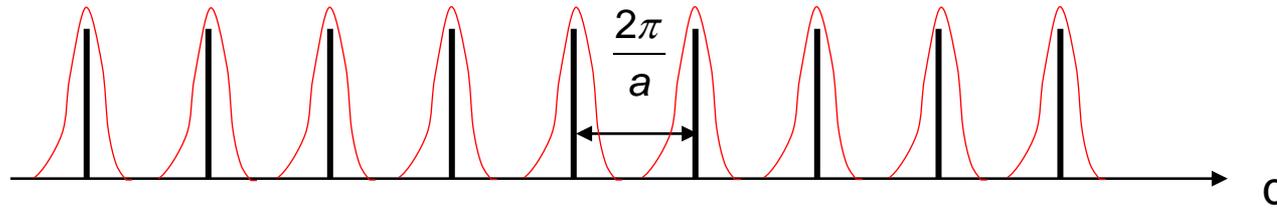
2) Structure du cristal parfait

Généralisation de la densité atomique au cas non périodique

$$\sigma(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

$$\sigma(\vec{q}) = \iiint e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sigma(\vec{r}) d^3r \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}$$

Faible désordre $\vec{r}_n = n\vec{a} + \vec{\delta}_n$



2) Structure du cristal parfait

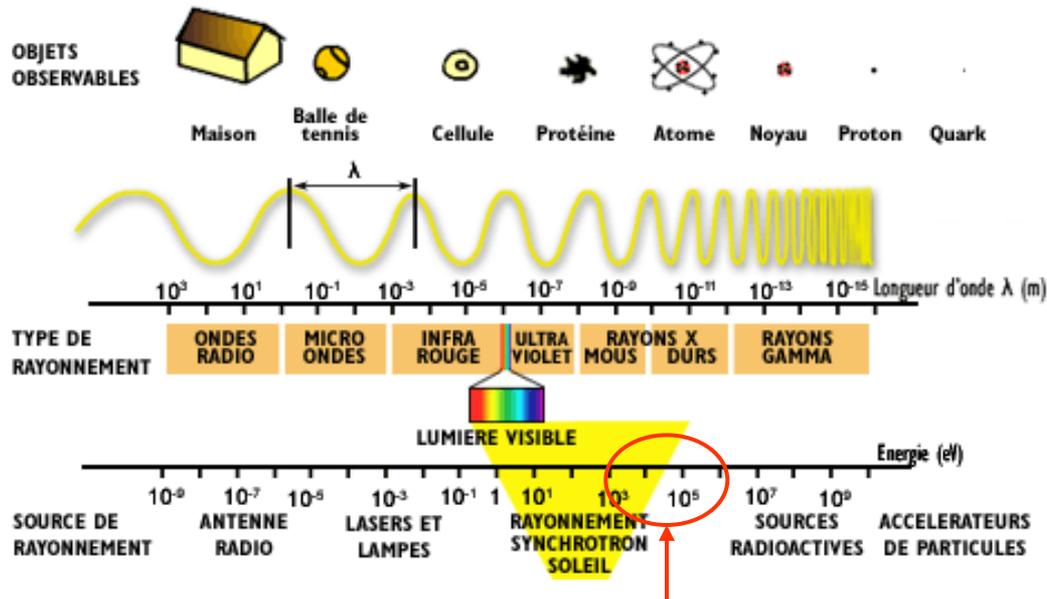
2.3 Détermination expérimentale des structures cristallines

2.3.1 Les différents rayonnements

(de longueur d'onde adéquat)

•Photons (RX)

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$



$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})}$$

$$E \approx 10\text{keV} \Rightarrow \lambda \approx \text{\AA}$$

2) Structure du cristal parfait

- Neutrons (thermiques)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \qquad \lambda(\text{\AA}) = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

$$E = k_B T_{amb} \approx \frac{1}{40} \text{ eV} \Rightarrow \lambda \approx 1,8 \text{\AA}$$

- Electrons

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE + \underbrace{\left(\frac{E^2}{c^2}\right)}}} \qquad \lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

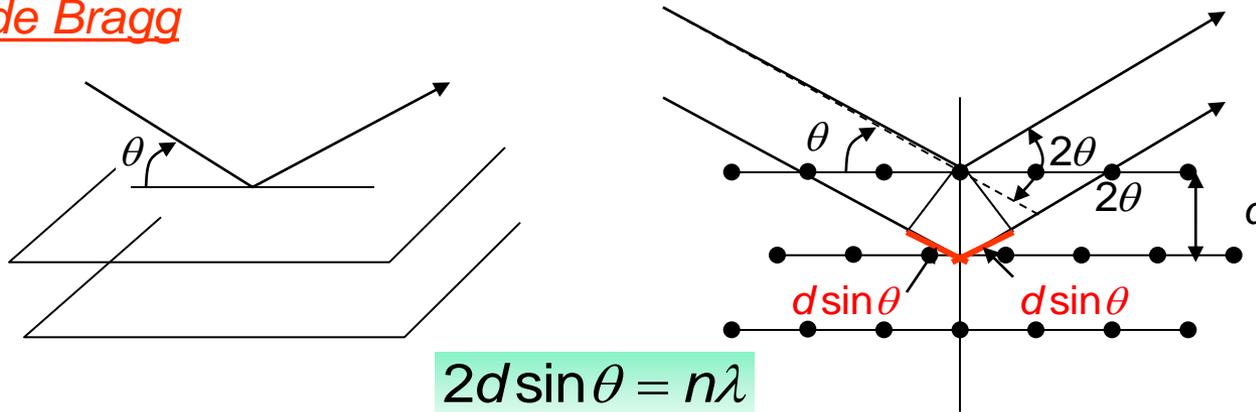
Correction relativiste $E^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4$
 $E = K + m_0 c^2$

$$E = 100 \text{ keV} \Rightarrow \lambda \approx 0,037 \text{\AA}$$

rayonnement	avantages	inconvénients
RX	précision	Pas d'optique
neutrons	faible interaction	faible interaction
électrons	optique	Forte interaction

2) Structure du cristal parfait

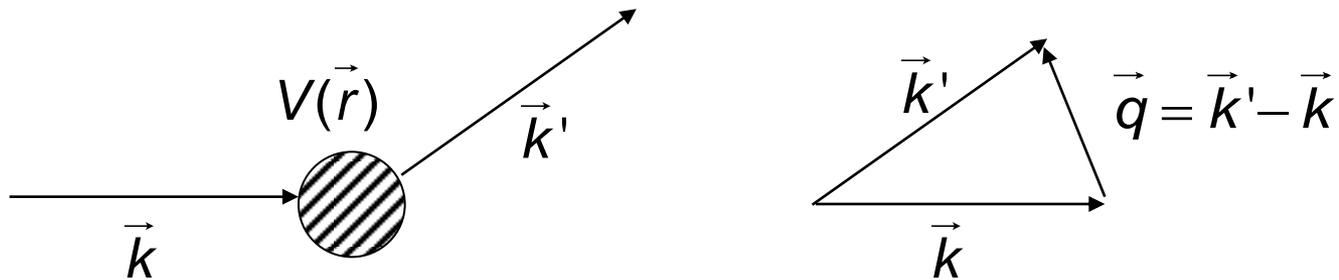
2.3.2 Loi de Bragg



$d = d_{h,k,l}$ Distance entre plans atomiques (réticulaires)

2.3.3 Méthode de Laue

$V(\vec{r})$ Potentiel diffuseur



$$A_{\text{diff}}(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) d^3r$$

2) Structure du cristal parfait

- Diffusion par un cristal (périodique)

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{t}} v_{at}(\vec{r} - \vec{t}) = v_{at}(\vec{r}) \otimes \sum_{\vec{t}} \delta(\vec{r} - \vec{t})$$

$$A_{\text{diff}}(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) d^3r = f_{at}(\vec{q}) \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{WS}} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g})$$

↑
Facteur de forme

↑
Facteur de structure

$$A_{\text{diff}}(\vec{q}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{WS}} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g}) f_{at}(\vec{g})$$

$$f_{at}(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} v_{at}(\vec{r}) d^3r$$

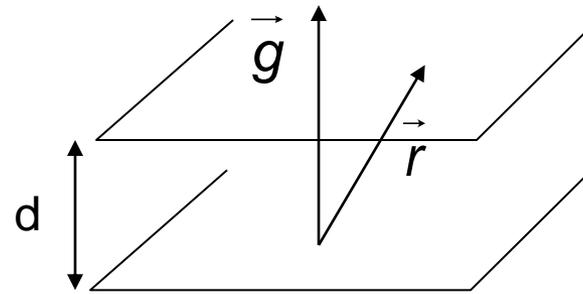
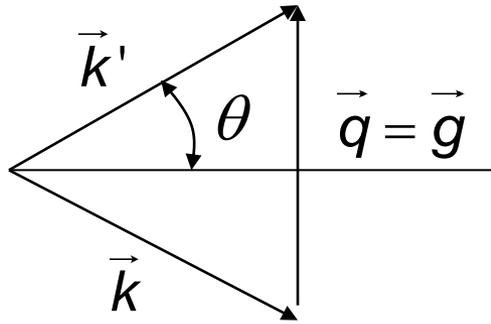
Transformée de Fourier du potentiel de diffusion

$$\sum_{\vec{t}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{t}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{WS}} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g})$$

Peigne de Dirac du réseau de Bravais

2) Structure du cristal parfait

- Lien entre Laue et Bragg



$$\vec{g}_{h,k,l} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{g} \cdot \vec{r} = 2\pi(hx + ky + lz) \Rightarrow \vec{g}_{h,k,l} \perp (h, k, l)$$

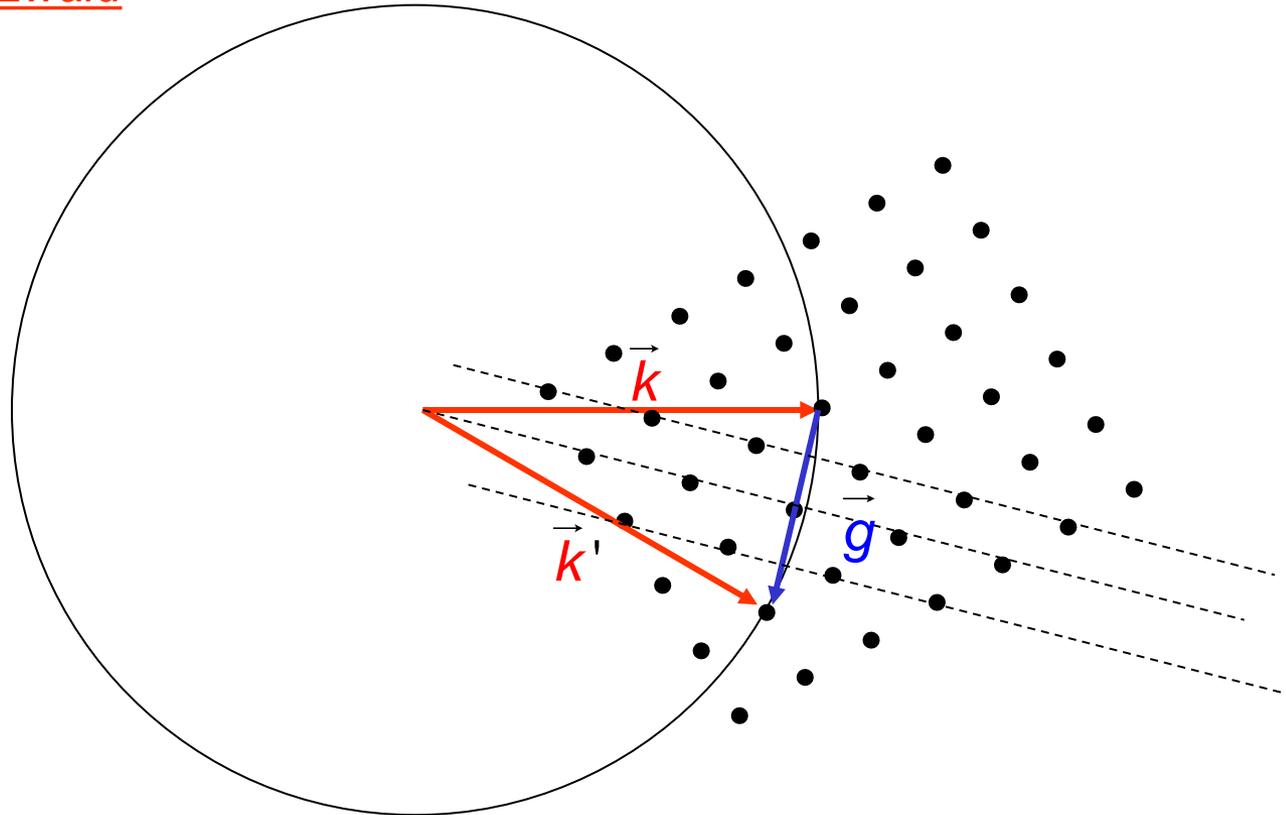
$$\vec{g} = n\vec{g}_0$$

$$\|\vec{g}_0\| d = 2\pi \Rightarrow \|\vec{g}_0\| = \frac{2\pi}{d}$$

$$\|\vec{g}\| = n\|\vec{g}_0\| = 2\|\vec{k}\| \sin \theta = n \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{\lambda}} d_{h,k,l} \Rightarrow 2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

2) Structure du cristal parfait

2.3.4 La sphère d'Ewald



2 facteurs importants

• rayon de la sphère

$$R_\lambda = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_\lambda \gg g_0 \\ R_\lambda \sim g_0 \end{array} \right.$$

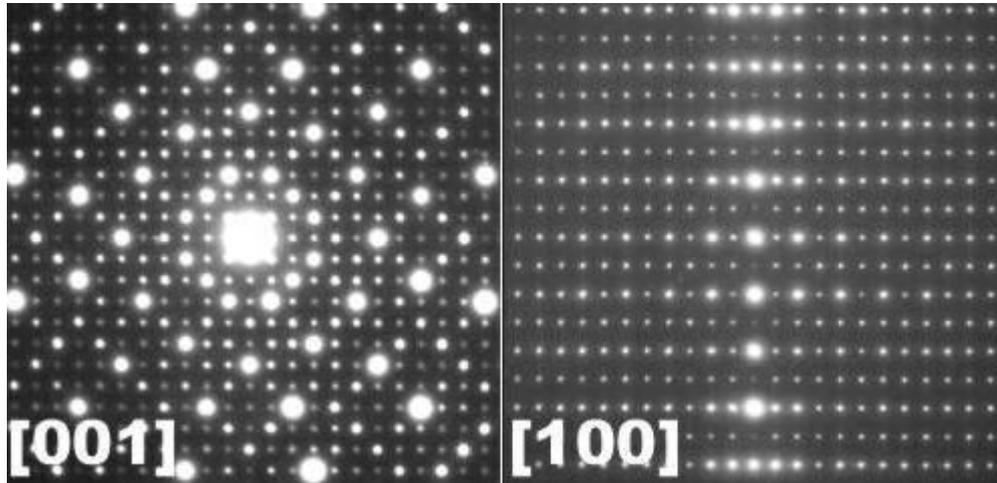
électrons

RX, neutrons

• Orientation du faisceau
/ orientation du cristal

2) Structure du cristal parfait

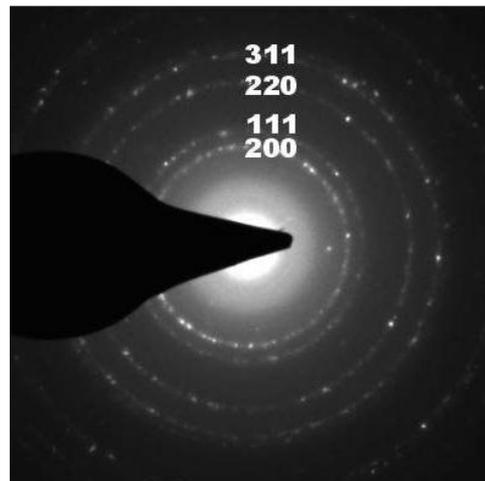
2.3.5 Quelques clichés de diffraction



Maille tétragonale

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Pt fcc polycristallin

2) Structure du cristal parfait

2.3.6 Le potentiel de diffusion

$$f_{at}(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} v_{at}(\vec{r}) d^3r$$

RX

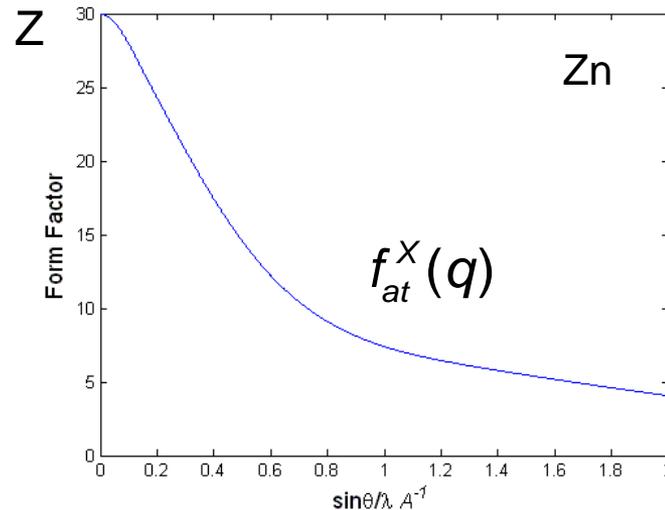
Onde électromagnétique

$$v_{at}(\vec{r}) \propto n_{at}^{el}(\vec{r})$$

$$f_{at}^X(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} n_{at}^{el}(\vec{r}) d^3r$$

$$f_{at}^X(0) = \int n_{at}^{el}(\vec{r}) d^3r = Z$$

$$n_{at}^{el}(\vec{r}) = n_{at}^{el}(r) \quad \Rightarrow \quad f_{at}^X(\vec{q}) = f_{at}^X(q)$$



2) Structure du cristal parfait

électrons

$$v_{at}(\vec{r}) = V_{at}^{el}(\vec{r})$$

$$\Delta V = -\frac{e(n_n - n_e)}{\epsilon_0}$$

$$f_{at}^{el}(q) = \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \left[\frac{(Z - f_{at}^X(q))}{q^2} \right]$$

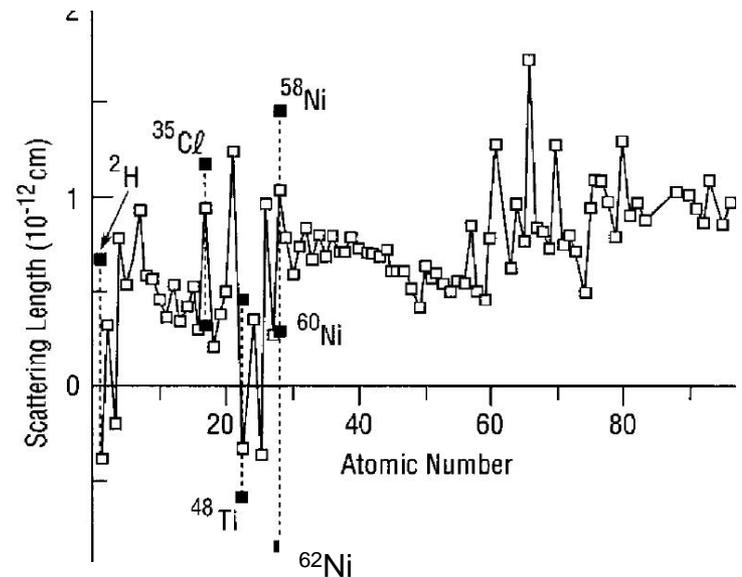
Décroissance en q plus rapide que pour les RX

neutrons

$$v_{at}^n(r) = b_n \delta(r)$$

$$f_{at}^n(q) = b_n$$

Indépendant de q



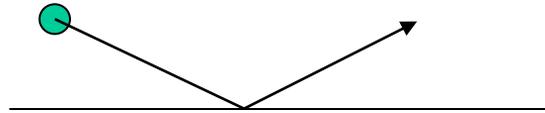
2) Structure du cristal parfait

2.3.6 questions diverses

Peut-on faire diffracter d'autres particules?

OUI

Par exemple les atomes d'Hélium
Mais uniquement sensible à la surface



Peut-on voir le magnétisme?

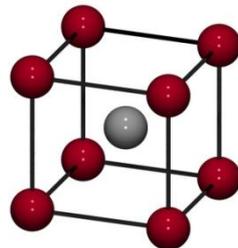
OUI

Les RX, les neutrons et les électrons sont
sensibles au magnétisme

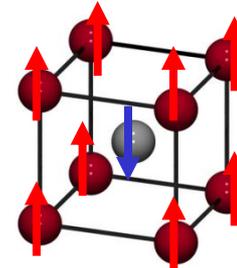
ET

La maille magnétique n'est pas nécessairement
la même que la maille « atomique »

Cubique centré



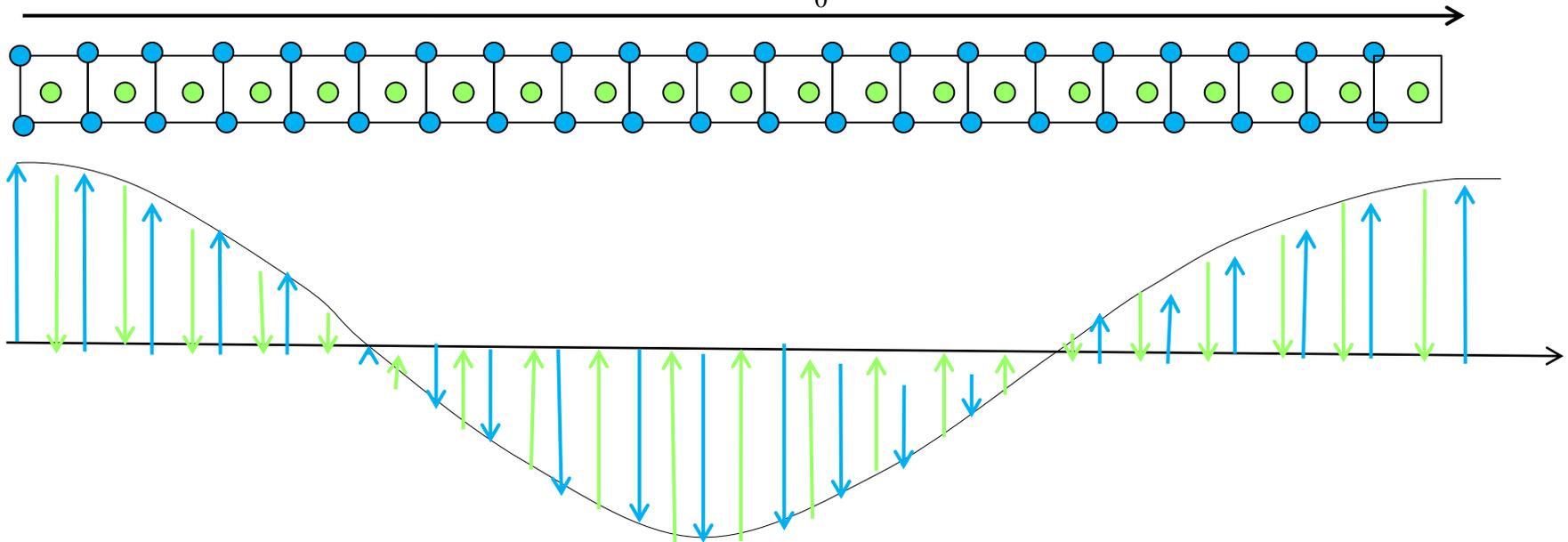
Cubique simple



2) Structure du cristal parfait

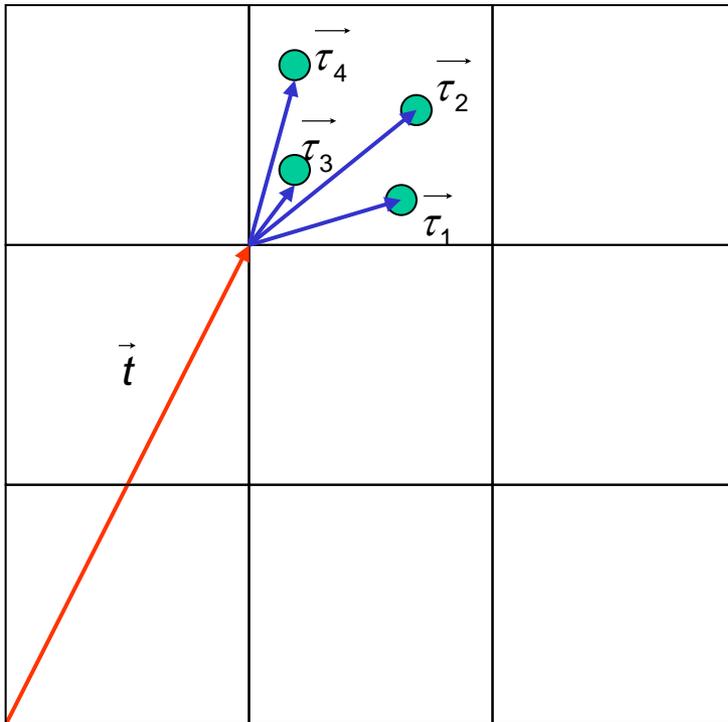
Onde de spin dans le chrome: parfaitement visible dans le réseau réciproque par rayonnement synchrotron

$$L = 20a_0 \Rightarrow q = \frac{2\pi}{20a_0}$$



2) Structure du cristal parfait

Comment faire si il y'a plusieurs atomes par maille?



$$v_0(\vec{r}) = \sum_i v_{at,i}(\vec{r} - \vec{\tau}_i)$$

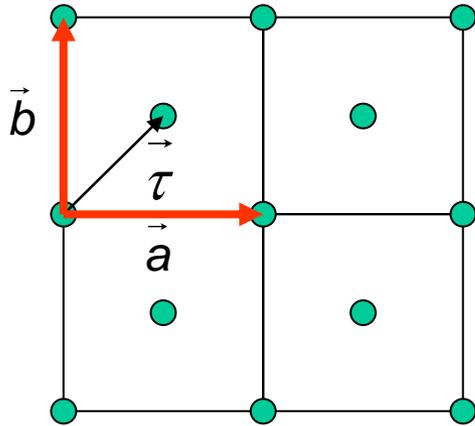
$$f(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} v_0(\vec{r}) d^3r$$

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\tau}_i} f_{at,i}(q) \\ &= f_{at}(q) \left[\sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\tau}_i} \right] \end{aligned}$$

Si un seul type d'atomes

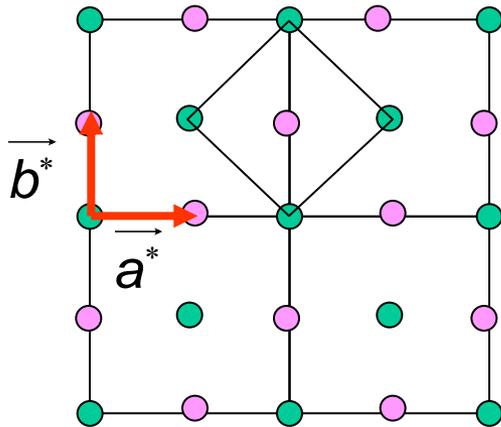
2) Structure du cristal parfait

Que se passe-t-il si je ne prends pas la maille élémentaire



$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \quad \vec{\tau} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}) \quad \vec{g} \cdot \vec{\tau} = \pi(h+k)$$

$$f(\vec{q}) = f_{at}(\vec{q})(1 + e^{i\pi(h+k)}) = \begin{cases} 2f_{at}(\vec{q}) & \text{si } h+k \text{ pair} \\ 0 & \text{si } h+k \text{ impair} \end{cases}$$



RR

Réseau Carré