

Master M2
Physique de la matière condensée

STRUCTURE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE



Sylvain Ravy

raavy@synchrotron-soleil.fr
<http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/raavy/>

2 SEPTEMBRE 2013

La glace qui brûle : l'hydrate de méthane	Image STM : Atomes de Zn sous une surface d'AsGa	Diagramme de diffraction de photoélectron de la surface Ni(100)	Simulation d'un diagramme de Laue d'une protéine	Structure d'un supraconducteur organique
Coupe d'une corde de nanotube de carbone	Jean-Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790)	Image de diffraction d'un fil d'araignée	Bulle d'air dans un cristal liquide lyotrope	Météorite Pallassite : inclusions d'olivine dans une matrice de Fe/Ni
Synchrotron Soleil Saint Aubin Essonne	Structure du ribosome	Diffraction cohérente d'une microparticule d'or		Rosalind Franklin (1920-1958)
William L. Bragg (1890-1971)	Cristal d'aspirine vu entre polariseurs croisés	Cristal de calavérite : minerai d'or AuTe ₂	Molécule de C ₆₀	Cellules de Voronoï d'un quasi-cristal
Gravure de M.C. Esher	Premier diagramme de diffraction X de l'ADN (R. Franklin)	« Corail quantique » arrangement d'atomes de Fe sur une surface de Cu vu par STM	W.C. Röntgen (1845-1923)	Le plus gros diamant du monde : Le Golden Jubilee

Table des matières

I	Structure de la matière condensée	9
1	Introduction et historique	11
1.1	Des cristaux à la matière condensée	11
1.2	Historique	12
2	Notion d'ordre dans la matière condensée	15
2.1	Fonction de corrélation de paire	16
2.2	État désordonné : l'ordre à courte distance	17
2.3	État ordonné à grande distance : le cristal	18
2.3.1	Cristaux périodiques	18
2.3.2	Cristaux apériodiques	19
2.4	Un type d'ordre étonnant : le quasi-ordre à longue distance	21
2.5	États condensés intermédiaires	22
2.5.1	Les cristaux liquides thermotropes	22
2.6	Potentiel d'interaction	25
2.7	Du potentiel d'interaction à l'ordre	26
2.7.1	Structures compactes	27
2.7.2	Les environnements icosaédriques	30
2.7.3	Peut-on prévoir une structure ?	32
2.8	Cristal imparfait, cristal réel.	32
2.8.1	Défauts « métriques » : vibrations et impuretés	32
2.8.2	Les défauts topologiques	33
2.8.3	Les différents types de désordres	35
3	La symétrie	37
3.1	Introduction	37
3.2	Définition	38
3.3	Symétries d'orientation	39
3.3.1	Définition	39
3.3.2	Symétries du plan	39
3.3.3	Symétries de l'espace	40
3.3.4	Projection stéréographique	41
3.3.5	Les opérations de symétrie conventionnelles	41
3.3.6	Produit d'opérations de symétrie	42
3.4	Groupes ponctuels	44
3.4.1	La structure de groupe	44
3.4.2	Les groupes ponctuels	44
3.4.3	Autre classification des groupes.	49

3.4.4	Groupes ponctuels continus. Groupes limites (de P. Curie)	49
4	Ordre périodique à grande distance	51
4.1	Notion de maille	51
4.1.1	Maille de Wigner-Seitz	52
4.2	Symétries ponctuelles dans les réseaux	52
4.2.1	Les différents modes de réseau (les systèmes de Bravais)	54
4.2.2	Les classes de symétrie (les systèmes cristallins)	55
4.3	Rangées et plans réticulaires	58
4.3.1	Rangées.	58
4.3.2	Plans réticulaires	58
5	Symétries de position : groupe d'espace	61
5.1	Introduction	61
5.2	Opérations de symétrie non-symorphiques	62
5.2.1	Réflexions avec glissement.	62
5.2.2	Translations hélicoïdales.	64
5.3	Groupes d'espace	64
5.3.1	Notation des groupes d'espace.	64
5.3.2	Classement des groupes d'espaces	65
6	Espace réciproque, réseau réciproque	71
6.1	Définition géométrique du réseau réciproque	71
6.2	Définition par les ondes planes	72
6.3	Propriétés.	72
6.3.1	Symétrie du réseau réciproque	72
6.3.2	Dualité des réseaux direct et réciproque	73
6.3.3	Relation avec les familles de plans réticulaires	73
6.3.4	Indices de Miller	74
6.3.5	Calcul de distances entre plans réticulaires	75
6.4	Cas des mailles multiples	76
6.5	Définition de l'espace réciproque par la transformée de Fourier.	77
6.5.1	Définition de la transformée de Fourier	77
6.5.2	Calcul de la transformée de Fourier d'un réseau de points	78
6.5.3	Rappel de quelques propriétés de la transformée de Fourier	78
6.5.4	Transformée de Fourier des fonctions classiques	79
6.5.5	Application à des objets 1D ou 2D.	80
6.6	Relation avec la diffraction	82
7	Les cristaux aperiodiques.	83
7.1	Cristaux composites	83
7.2	Cristaux incommensurables	85
7.2.1	Réseau réciproque	85
7.2.2	Exemples	86
7.2.3	Manifestations macroscopiques structurales : l'exemple de la calavérite	87
7.3	Quasi-cristaux	87
7.3.1	Description dans l'espace direct	88
7.3.2	Description dans l'espace réciproque	89
7.3.3	Méthode de la bande	91
7.3.4	Propriétés	94

7.3.5	Définition du cristal	94
7.4	Presque-périodicité	95
8	Principe de Curie et matière condensée.	97
8.1	Le principe de Curie.	97
8.1.1	Le principe de Curie généralisé	99
8.2	Symétrie de quelques grandeurs physiques.	100
8.3	Application à la ferroélectricité.	100
8.4	Application à la piézoélectricité.	101
9	Les transitions de phases : brisure de symétrie.	105
9.1	Exemple de transition liquide isotrope nématique.	105
9.2	BaTiO ₃	106
II	Interaction matière-quanton	109
10	Processus d'interaction	111
10.1	Caractéristiques des quantons utilisés	111
10.1.1	Comparaison entre quantons	111
10.1.2	Processus d'interaction	112
10.2	Absorption	112
10.2.1	Section efficace d'absorption.	112
10.2.2	Origine de l'absorption : neutrons.	114
10.2.3	Origine de l'absorption : rayons X.	114
10.2.4	Les oscillations d'absorption : EXAFS et XANES	116
10.3	Diffusion	116
10.3.1	Section efficace de diffusion	117
10.3.2	Réfraction	119
10.4	Traitement quantique de la diffusion	120
10.4.1	États stationnaires de diffusion	121
10.4.2	Déphasages	121
10.4.3	Règle d'or de Fermi	122
10.4.4	Théorème optique	122
10.5	Techniques expérimentales	123
11	Interaction rayons X matière.	125
11.1	Production des rayons X	125
11.1.1	Le tube à rayons x et l'anode tournante	125
11.1.2	Le rayonnement synchrotron	125
11.2	Cohérence d'un faisceau	127
11.3	Diffusion classique de Thomson	129
11.3.1	Section efficace de Thomson	129
11.4	Diffusion par un atome	132
11.4.1	Généralités	132
11.4.2	Diffusion élastique des rayons X : diffusion Thomson	133
11.4.3	Diffusion inélastique des rayons X : effet Compton	135
11.4.4	Corrections près d'un seuil	137

12 Diffusion des rayons X par la matière.	141
12.1 Approximation cinématique	141
12.2 Effet de la cohérence	141
12.3 Calcul de la diffusion par un corps de structure quelconque	144
12.4 Application aux corps désordonnés (désordre de deuxième espèce)	150
13 Diffusion par un cristal périodique	153
13.1 Introduction	153
13.2 Condition de diffraction de Laue.	153
13.3 La construction d'Ewald	157
13.4 Exemples à 1D et 2D	158
13.5 Méthodes expérimentales (voir TP)	160
13.5.1 Méthode de Laue	160
13.5.2 Cristal tournant.	161
13.5.3 Méthode des poudres (Debye-Sherrer).	161
13.6 Intensité intégrée d'une réflexion de Bragg	162
13.7 Extinctions dues aux opérations de symétrie non-symorphiques	164
13.7.1 Réflexions à glissement.	164
13.7.2 Translations hélicoïdales	165
13.7.3 Interprétation des conditions d'extinction.	165
13.8 Principe de la résolution des structures	166
13.8.1 Centrosymétrie (effet des f' , f'')	169
14 Les cristaux désordonnés	171
14.1 Expression générale de l'intensité diffusée	171
14.2 Désordre de déplacement : les phonons	174
14.2.1 Facteur Debye-Waller	175
14.2.2 Diffusion diffuse thermique dans les cristaux 3D.	178
14.2.3 Influence de D sur la diffusion thermique	181
14.3 Désordre de substitution	185
14.3.1 Désordre total :	185
14.3.2 Existence de corrélations :	185
14.4 Application à une transition de phases displacive	187
14.4.1 Exposants critiques	188
15 Diffusion des neutrons thermiques	191
15.1 Section efficace de diffusion : formules de van Hove	192
15.1.1 Règle d'or de Fermi	192
15.1.2 Longueur de diffusion	192
15.1.3 Diffusion par un noyau libre	193
15.1.4 Diffusion cohérente et diffusion incohérente : formules de Van Hove	195
15.2 Application à l'étude de la matière condensée	197
15.2.1 Diffusion nucléaire élastique	197
15.2.2 Cas des rayons X	199
15.2.3 Diffusion nucléaire inélastique	199
15.2.4 Description d'une expérience : le spectromètre trois axes.	200
15.3 Diffusion magnétique des neutrons	201
15.3.1 Introduction	201
15.3.2 Diffusion nucléaire magnétique : diffusion incohérente de spin	202
15.3.3 Interaction avec le spin électronique	203

15.3.4	Application aux structures magnétiques ordonnées	206
16	Historique	213
16.1	Pasteur et l'asymétrie	213
16.2	Röntgen et les rayons X	215
16.3	Max von Laue, William H. Bragg, W. Lawrence Bragg et la diffraction	217
A	Fonctions de corrélations	219
A.1	Fonction de corrélation densité-densité	219
A.2	Transformée de Fourier de $G(\mathbf{r},t)$	220
B	Le théorème optique	223
C	Calcul de la section efficace de diffusion	227
C.1	Expression générale de la section efficace	228
C.2	Photons : calcul de l'élément de matrice	229
C.2.1	Expression du potentiel vecteur	229
C.2.2	Calcul de l'élément de matrice	230
C.3	Cas d'un atome à un électron	231
C.4	Cas d'un atome à plusieurs électrons	232
C.5	Cas d'un ensemble d'atomes	232
D	Cohérence d'un faisceau	235
D.1	Théorème van Cittert-Zernike	235
D.2	Diffraction par un faisceau partiellement cohérent	237
D.2.1	Les fentes d'Young	237
D.2.2	Cas général	239
E	Calcul des formules de Van Hove	243
F	Diffusion résonante	245
F.1	Modèle de l'oscillateur forcé	245
F.2	Kramers-Kronig	245
G	Transformée de Fourier du champ créée par un dipôle	249

Première partie

Structure de la matière
condensée

Chapitre 1

Introduction et historique

1.1 Des cristaux à la matière condensée

Depuis la découverte de la diffraction des rayons X par Max von Laue en 1912, la physique des solides consiste en l'étude des propriétés macroscopiques d'un solide à partir de sa structure. Le prototype du solide est le cristal, objet ordonné et périodique. Cette périodicité est la propriété la plus importante pour développer la théorie du spectre d'énergie des électrons, des vibrations de réseau ou de l'interaction rayonnement matière. De ces théories, on peut calculer les grandeurs thermiques, électriques, optiques, élastiques ou magnétiques. Pour obtenir les structures des cristaux périodiques il faut utiliser les méthodes de cristallographie.

À partir des années 1980, la physique des solides se transforme progressivement en *physique de la matière condensée*, comme en témoigne le titres des cours les plus récents [1, 5]. Les méthodes structurales évoluent également : la cristallographie devient un chapitre d'une science plus vaste, qui traite de la structure de la matière condensée.

Les raisons de ce changement sont multiples. D'abord, les objets d'étude ont changé. Des solides ordonnés mais non périodiques - aperiodiques - sont découverts, comme les cristaux incommensurables et les quasi-cristaux. Les cristaux désordonnés comme les alliages, les cristaux plastiques, les verres orientationnels ou les verres de spin sont étudiés par toutes les techniques classiques de la physique des solides. Des structures intermédiaires entre les cristaux et les liquides comme les cristaux liquides ou les mélanges lyotropes, permettent de faire évoluer la notion d'ordre. Enfin les polymères et les matériaux biologiques dévoilent des modes d'organisation nouveaux.

La dimensionnalité et la taille des objets ont également changé. Des systèmes unidimensionnels sont étudiés, tant du point de vue théorique qu'expérimental. La physique des surfaces apparaît et devient une branche à part de la physique. Plus récemment, les concepts de physique des solides sont testés sur des objets de taille nanoscopique comme des agrégats, des macromolécules biologiques isolées ou les nanotubes de carbone. La nanophysique naît à la fin du XX^e siècle.

Enfin, les concepts de physique des solides ont considérablement évolués. La notion de brisure de symétrie, introduite par L. Landau à propos des transitions de phase, s'applique à toute la matière condensée, quelque soit son type d'ordre : supraconducteur, cristaux liquides, quasicristaux, ferroélectriques. Les lois d'échelles permettent de comprendre les transition de phase, mais aussi le comportement des polymères, ou les objets fractals comme certains agrégats. Les défauts topologiques, comme les dislocations ou les désinclinations,

sont classifiés, découverts dans de nombreux systèmes.

Le but de ce cours est l'introduction aux différentes structures des solides ordonnés et désordonnés et aux méthodes expérimentales permettant d'obtenir ces structures. Ces techniques permettent d'accéder à la structure d'un solide (comment les atomes sont placés les uns par rapport aux autres), sa dynamique (comment ces atomes bougent) et sa structure magnétique (comment les moments magnétiques élémentaires sont orientés).

1.2 Historique

L'historique ci-dessous donne les dates de quelques découvertes ou inventions importantes qui ont marqué notre compréhension des structures des solides (voir aussi § 16).

1772 : Jean-Baptiste Romé de l'Isle énonce la loi de constance des angles grâce aux mesures réalisées avec Arnoud Carangeot : « L'angle entre deux faces d'un cristal de même nature reste invariable quelque soit le développement des faces ».

1781 : René-Just Haüy propose que la régularité des formes extérieures d'un cristal reflète exactement l'arrangement des éléments qui le constituent. R.-J. Haüy est considéré comme le père de la cristallographie.

1849 : Auguste Bravais établit l'existence des 14 types de réseaux.

1879 : Léonard Sohncke identifie 66 groupes de symétrie et ouvre la voie à Schoenflies et Fedorov, qui trouvent les 230 groupes d'espace.

1895 : Découverte des rayons X par Röntgen à Würzburg (Allemagne). Le « X » indique que la nature de ces rayons était inconnue.

1896 : Découverte de la radioactivité par Becquerel, en cherchant, après une suggestion d'Henri Poincaré, si certains sels d'uranium, qui étaient fluorescents, n'émettaient pas des rayons X.

1897 : Découverte de l'électron par J. J. Thomson.

En trois ans, la physique classique était bouleversée.

1912 : Von Laue, Friedrich, Knipping : première expérience de diffraction des rayons X sur un cristal de ZnS. Ils montrent que les rayons X sont des ondes et le cristal un arrangement périodique d'atome. La physique des solides peut s'appuyer désormais sur une connaissance sûre de la structure des matériaux qu'elle étudie.

1913 : Les Bragg, père et fils, donnent une interprétation simple de la diffraction (NaCl, CsCl) par analogie avec une réflexion sur des miroirs : les plans réticulaires.

1915 : Méthode des poudres (Scherrer). Structure des métaux.

1918-1925 : Diffusion par des cristaux mixtes désordonnés : Von Laue.

1927 : Expérience de Davisson et Germer : diffraction des électrons. Preuve des ondes de matières. Début de la diffraction électronique.

1935 : Cristallisation du virus de la mosaïque du tabac par Stanley (Nobel 1946). C'est le premier pas vers la détermination des structures des macromolécules biologiques.

1938 : Diffusion aux petits angles (Guinier).

1945 : Diffusion des neutrons, construction du réacteur d'Oak Ridge.

1947 : Découverte du rayonnement synchrotron (F. R. Elder, R. V. Langmuir et H. C. Pollock) au centre de recherche de General Electric de Schenectady (New York). L'existence de ce type rayonnement avait été prévu en 1898 par Alfred Liénard.

1950 : Diffusion inélastique des neutrons (Brockhouse). Mise au point du spectromètre « Trois axes » en 1958. Premières études de la dynamique de la matière.

Diffusion magnétique des neutrons (Schull) (Nobel 1995). Premières études de structure magnétique (NiO).

1953 : Découverte de la structure de l'ADN par Watson et Crick.

1960-62 : Premières structures de molécules biologiques : Myoglobine (Kendrew, 1960), Hémoglobine (Péruetz, 1962) (Nobel 1962).

1970 : Premières utilisations du rayonnement synchrotron (sources intenses de rayons X).

1960-70 : Structures incommensurables (Minéraux, Isolants et Métaux).

1982 : Microscope à effet tunnel (Binnig, Rohrer), (Nobel 1986).

1984 : Découverte des quasi-cristaux (Shechtman, Blech, Gratias, Cahn).

Chapitre 2

Notion d'ordre dans la matière condensée

Dans le dictionnaire de l'Académie, l'ordre est défini comme un « arrangement, une disposition régulière des choses les unes par rapport aux autres ». Mais en physique les « choses » sont des atomes ou des molécules, dont l'existence mit quelque temps à être découverte. En conséquence, le concept d'ordre dans la matière n'a émergé que lorsque celui d'atome devenait incontournable. Ainsi, et pour ne citer que quelques uns des acteurs [2], il aura fallu que les chimistes découvrent l'existence d'éléments (Cavendish, Lavoisier au XVII^e siècle) et commencent à les classer (Mendeleïev-1869), que les physiciens établissent une théorie cinétique des gaz à partir de particules en mouvement (Bernouilli au XVIII^e siècle, Avogadro-1811) et que les cristallographes (Haüy-1781, Delafosse-1840) intuint une disposition régulière de mailles et de motifs dans les cristaux pour que la notion d'atome puisse commencer à s'imposer.

Avec Ludwig Boltzmann, qui propose en 1877 une théorie statistique reliant propriétés macroscopique et microscopique, la notion d'*ordre* s'associe à celle d'*entropie*. En effet, l'augmentation d'entropie - mesure du désordre - observée lors d'une fusion et d'une vaporisation établira qu'un solide est plus ordonné que liquide, et celui-ci plus qu'un gaz.

Après Lev Landau, c'est au concept de *symétrie* que l'ordre s'associera. En 1937, il publiera sa théorie phénoménologique des transitions de phases du second ordre, dans laquelle la notion de symétrie brisée à la transition est essentielle. Ainsi, lorsqu'un corps s'ordonne en changeant de phase, il perd des symétries et son entropie diminue.

Cependant, bien que les trois notions d'ordre, d'entropie et de symétrie soit intimement liées, elles ne sont évidemment pas synonymes. Dire que l'entropie de 1g de glace augmente de 1,2 J/K lors de sa fusion, ne permet pas de dire que la glace est un cristal périodique ni que sa symétrie est hexagonale...

L'ordre qui nous intéressera dans ce chapitre est l'ordre géométrique de la matière condensée et se rapporte, comme l'exprime la définition au début du chapitre, à la manière dont les atomes ou les molécules sont arrangés les uns par rapport aux autres. Ainsi, après avoir déterminé la nature des « choses » qui s'ordonnent, la question de leur disposition et de leur régularité put se poser et ce n'est qu'après la naissance des techniques d'investigation structurales que ces problèmes purent être abordés. Ces techniques, utilisées pour l'étude structurale de toute forme de matière condensée, qu'elle soit issue du monde minéral, du monde du vivant ou de la chimie, ont permis de découvrir un ensemble inattendu de types d'ordres structuraux, allant des simples gaz, aux quasicristaux, en passant par les cristaux

périodiques, les verres et les phases mésomorphes. Ces études ont permis de définir plus précisément la notion d'ordre que nous décrirons dans la suite.

De manière assez abstraite, on peut d'abord donner de d'ordre géométrique d'un ensemble de points (d'atomes) la définition suivante [27] : « Un ensemble infini de points de l'espace est géométriquement *ordonné*, s'il peut être engendré par un *algorithme déterministe de complexité finie*. » Ainsi un simple cristal, formé de la répétition infini d'un motif de base, est ordonné au sens donné ci-dessus. Les figures géométriques dites *fractales*, obtenues par récurrence à partir d'une figure initiale, font également partie des ensembles ordonnés. Il apparaît aussi que comme toute notion de hasard est éliminée par l'aspect déterministe du processus, un gaz n'est pas ordonné géométriquement. Les subtilités de cette définition de l'ordre seront discutées au chapitre 7. Notons pour le moment que cette définition n'est pas physique au sens où elle ne permet pas de savoir expérimentalement si un corps est ordonné ou pas, de plus elle lie les concepts d'ordre et de déterminisme, ce qui est également discutable. C'est en essayant de relier cette définition de l'ordre aux techniques de diffraction – une tâche loin d'être évidente – que nous serons amenés à introduire la fonction de corrélation de paire, qui a l'avantage d'être mesurable expérimentalement. Cette fonction fait l'objet du paragraphe suivant.

2.1 Fonction de corrélation de paire

Dans un corps monoatomique¹, la fonction de corrélation de paire $g(\mathbf{r})$ est définie par :

$$dn(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + g(\mathbf{r})\frac{d^3\mathbf{r}}{v_a} \quad (2.1.1)$$

où $dn(\mathbf{r})$ est le nombre moyen d'atomes dans un volume dv situés à une distance \mathbf{r} d'un atome origine. $v_a = V/N$ est le volume moyen occupé par un atome (V est le volume total, N le nombre total d'atomes). La moyenne considérée ici est **à la fois** spatiale et statistique (voir § 12). On remarquera qu'avec cette définition $g(0) = 0$.

$g(\mathbf{r})$ est un cas particulier de la fonction de corrélation de paire dépendante du temps $G(\mathbf{r}, t)$, qui donne le nombre moyen d'atomes dans un volume dv au temps t , situés à une distance \mathbf{r} d'un atome origine à l'instant $t = 0$. Ces deux fonctions sont reliées par :

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r})}{v_a} \quad (2.1.2)$$

Cette relation permet de comprendre que $g(\mathbf{r})$ soit parfois appelée fonction de corrélation de paire atome-atome *statique* ou *instantanée*.

L'importance des fonctions de corrélations $g(\mathbf{r})$ et $G(\mathbf{r}, t)$ en physique de la matière condensée tient au fait qu'on peut les déterminer par des méthodes de diffraction : rayons X pour l'une, neutrons pour l'autre. Ce sont même les seules grandeurs structurales et dynamiques **de volume** que l'on puisse obtenir directement. Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodes holographiques permettant d'obtenir directement les positions des atomes. Signalons quand-même que les microscopies de proximité (microscope à effet tunnel où à force atomique) permettent de visualiser directement la répartition des atomes, mais simplement à la surface d'un solide.

1. Dans un corps contenant plusieurs type d'atomes A et B , en concentrations x_A et x_B la fonction de corrélation de paires $g(\mathbf{r})$ s'écrit : $g(\mathbf{r}) = x_A^2 g_{AA}(\mathbf{r}) + 2x_A x_B g_{AB}(\mathbf{r}) + x_B^2 g_{BB}(\mathbf{r})$.

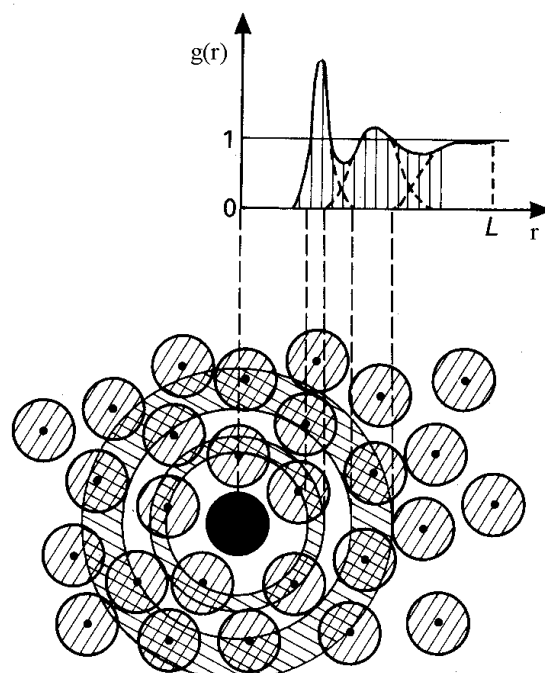


FIGURE 2.1 – Définition de la fonction de corrélation de paire atome-atome $g(\mathbf{r})$.

Selon le comportement de $g(\mathbf{r})$ à l'infini, on distingue trois types d'ordre : l'**ordre à courte distance** (OCD) et le **quasi-ordre à grande distance** (QOGD), pour lesquels $g(|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) = 1$ et l'**ordre à grande distance** (OGD), pour lequel $g(\mathbf{r})$ n'a pas de limite à l'infini. Un calcul de $g(\mathbf{r})$ permettant de distinguer ces trois cas sera proposé au § 14.2.3. Notons que certains matériaux comme les cristaux liquides ont des fonctions de corrélation de paire anisotropes : un ordre à grande distance peut être observé dans une direction et un ordre à courte distance dans une autre.

La figure 2.1 permet aussi de définir le concept de **coordination**, qui décrit l'environnement d'un atome, le nombre de premiers voisins et leur type. Les atomes situés à égale distance d'un atome donné forment une sphère de coordination et le nombre d'atomes de la première sphère de coordination, ou de plus proches voisins, et appelé l'**indice de coordination** ou coordinence.

2.2 État désordonné : l'ordre à courte distance

Un corps possède un **ordre à courte distance** si $g(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 1$. La décroissance globale de $g(\mathbf{r})$ se caractérise généralement par une longueur ξ appelée longueur de corrélation, c'est-à-dire que son enveloppe se comporte en $\sim e^{-\frac{r}{\xi}}$ (voir fig. 2.1 et fig. 12.9 pour un exemple expérimental). Les liquides, les solides amorphes et les verres sont des exemples de corps possédant un ordre à courte distance. La distinction entre une phase amorphe et un verre est qu'une phase amorphe cristallise rapidement lorsqu'on la réchauffe alors qu'un verre repasse progressivement dans un état liquide. Les phases amorphes et les verres sont des variantes des solides désordonnés.

La différence entre ces solides désordonnés et les liquides est, elle, d'origine dynamique. En effet, les constantes de temps typiques d'un liquide sont < 1 s (eau 10^{-12} s). Pour les verres il peut être de l'ordre du jour, du siècle (vitraux des cathédrales) ou d'un temps géologique comme pour les verres naturels comme l'obsidienne.

On distingue plusieurs types de matériaux amorphes. Les amorphes métalliques, que l'on peut voir comme un empilement aléatoire de sphères. Les amorphes comme le silicium amorphe, qui est l'exemple d'un matériau dans lequel les atomes sont tétracoordonnés et dont les liaisons forment un réseau aléatoire. Enfin les polymères forment une famille de matériaux désordonnés.

Dans de tels corps, $g(\mathbf{r})$ tend vers 1 dans toutes les directions de l'espace (fig. 2.1), mais l'ordre local se traduit par des oscillations de $g(\mathbf{r})$ aux faibles distances. Les premiers pics de $g(\mathbf{r})$ correspondent aux distances moyennes des premiers et seconds voisins. L'aire des pics est proportionnelle au nombre de voisins, leur largeur aux fluctuations de distance.

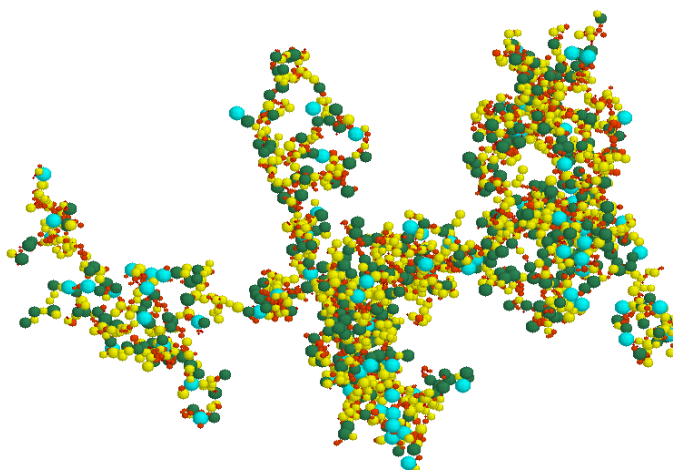


FIGURE 2.2 – Simulation sur ordinateur d'un agrégat fractal de particules de silice, dans une matrice de caoutchouc. (D'après F. Finocchi, Laboratoire de physique des solides, Orsay).

2.3 État ordonné à grande distance : le cristal

Un corps est dit **ordonné à grande distance** si $g(\mathbf{r})$ n'a pas de limite à l'infini, c'est-à-dire si $g(|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) \neq 1$. $g(\mathbf{r})$ montre alors des oscillations qui ne s'atténuent pas à l'infini.

2.3.1 Cristaux périodiques

Un cristal périodique est la répétition périodique d'un groupement d'atomes appelé **motif**. Ce motif est associé à une maille ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) qui pave l'espace. *Un cristal périodique est un motif associé à un réseau.* Le motif peut être un atome (métaux simples, Ar), deux ou plusieurs atomes (NaCl, pérovskites), une molécule (cristaux moléculaires, benzène) ou une macromolécule (virus, protéine). Dans un cristal périodique la fonction $g(\mathbf{r})$ est un ensemble de pics périodique.

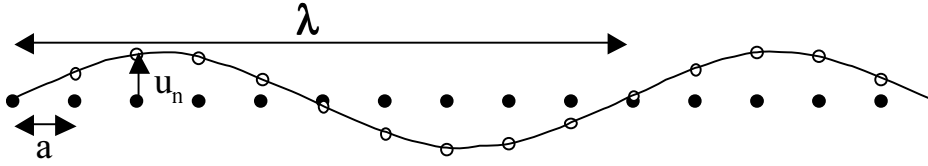


FIGURE 2.3 – Modulation displacive d’une rangée d’atomes, de longueur d’onde incommensurable avec le réseau. λ et a sont dans un rapport irrationnel.

2.3.2 Cristaux apériodiques

Un cristal apériodique est un matériau possédant de l’ordre à grande distance mais pas de périodicité de translation. L’ordre est cependant décrit de manière déterministe. Nous verrons au chapitre 7, qu’on peut considérer ces cristaux comme des projections sur notre espace d’objets périodiques dans un espace de dimension supérieure à 3.

Phases incommensurables (voir § 7.2)

Dans une structure incommensurable, une propriété locale du cristal possède une périodicité incommensurable, c’est-à-dire dans un rapport irrationnel avec la périodicité du cristal. Par exemple, certains atomes d’un réseau peuvent subir un déplacement \mathbf{u}_n par rapport à leur position moyenne \mathbf{r}_n selon une loi du type :

$$\mathbf{u}_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{u}_0 \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n \quad (2.3.1)$$

ou \mathbf{k} est un vecteur d’onde tel que la longueur d’onde associée $\lambda = 2\pi/k$ soit incommensurable avec le pas du réseau considéré (fig. 2.3).

La propriété locale modulée peut être la polarisation électrique (comme dans NaNO_2), la densité de charge des électrons de conduction dans des matériaux de basse dimension (métaux synthétiques comme NbSe_3 , TTF-TCNQ), l’occupation des sites du réseau comme dans les alliages à longue période d’AuCu, le moment magnétique comme dans les phases onde de densité de spin du chrome, ou les phases hélimagnétiques de MnAu_2 . Les structures incommensurables sont des objets apériodiques mais parfaitement ordonnés. Elles ont été observées depuis 40 ans dans des métaux, des minéraux ou des isolants. Dans les métaux, l’origine des ondes de densité de charge ou de spin est généralement l’instabilité du gaz d’électrons unidimensionnel. Dans les isolants il n’y a pas de règles générales, mais beaucoup de structures résultent d’une compétition ou d’une frustration d’interactions. Par exemple dans des couches de gaz rare adsorbées sur du graphite, l’interaction entre les atomes adsorbés tend à imposer une certaine périodicité, alors que l’interaction avec le graphite tend à favoriser la périodicité du graphite. Il en résulte une structure incommensurable pour la couche adsorbée (possédant un QOGD comme nous l’avons vu précédemment).

Structures composites (voir § 7.1)

Dans une structure composite, on observe l’enchevêtrement de deux types de cristaux ayant des paramètres de maille dans un rapport irrationnel. On décrit alors ce composé à l’aide de deux réseaux imbriqués l’un dans l’autre. C’est par exemple le cas de structure organiques contenant des canaux, dans lesquels des atomes étrangers peuvent entrer et former

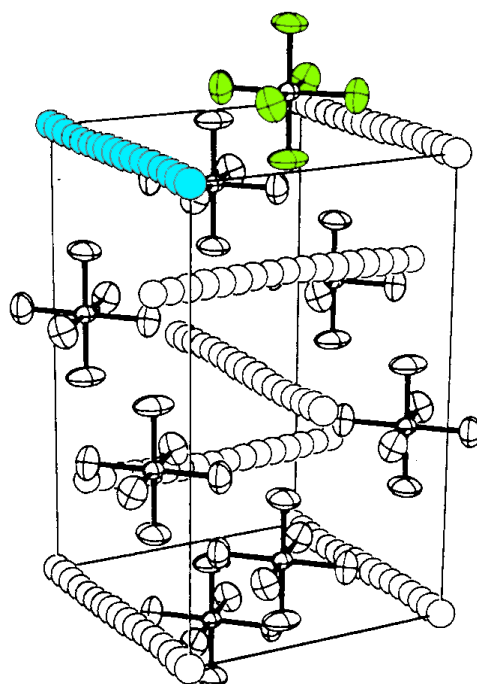


FIGURE 2.4 – Maille de $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$. Les chaînes de mercure sont schématisées en bleu, les ions AsF_6 sont représentés en verts (d'après réf. [31])

une structure de période différente. Dans le matériau $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ($\delta = 0.18$ à 300 K) les atomes de mercure pénètrent dans les colonnes délimitées par les octaèdres AsF_6 (fig. 2.4). Ils forment un liquide à une dimension à température ambiante et s'ordonnent périodiquement à basse température avec une période différente de celle du réseau hôte d' AsF_6 . Ce type de structure a été pris comme matériau modèle pour étudier la structure d'un liquide unidimensionnel, qui est calculable théoriquement.

Quasi-cristaux (voir § 7.3)

Ce type de cristaux a périodiques a été découvert par Shechtman, Blech, Gratias et Cahn en 1984 dans un alliage AlMn (86 %, 14 %) trempé [30].

Les clichés de diffraction électronique obtenus présentaient des propriétés apparemment paradoxales. Les taches de diffraction étaient fines (avaient la résolution instrumentale), signature d'un ordre à grande distance, mais les diagrammes de diffraction présentaient une symétrie d'ordre 5, incompatible avec un ordre à grande distance **périodique**. Cette découverte suggérait l'existence d'un nouveau type d'ordre à grande distance.

Les modèles utilisés pour décrire ces structures s'inspirent des pavages du plan de Penrose (fig. 2.5). Dans ces pavages, on utilise plusieurs types de briques élémentaires, appelées tuiles et non plus mailles, que l'on juxtapose selon des règles d'assemblage précises. Il en résulte des pavages possédant un ordre à grande distance, mais des symétries interdites en cristallographie (5,7,8 etc.).

La fonction de corrélation de paire d'un quasi-cristal consiste en un ensemble non pé-

riodique de pics fins. Il existe aussi des phase dites décagonales (symétrie d'ordre 10) ou dodécagonale (symétrie d'ordre 12), qui possèdent un ordre quasi-cristallin dans des plans et un ordre translationnel à grande distance de plan à plan. Les quasi-cristaux possèdent également un ordre orientationnel à grande distance.

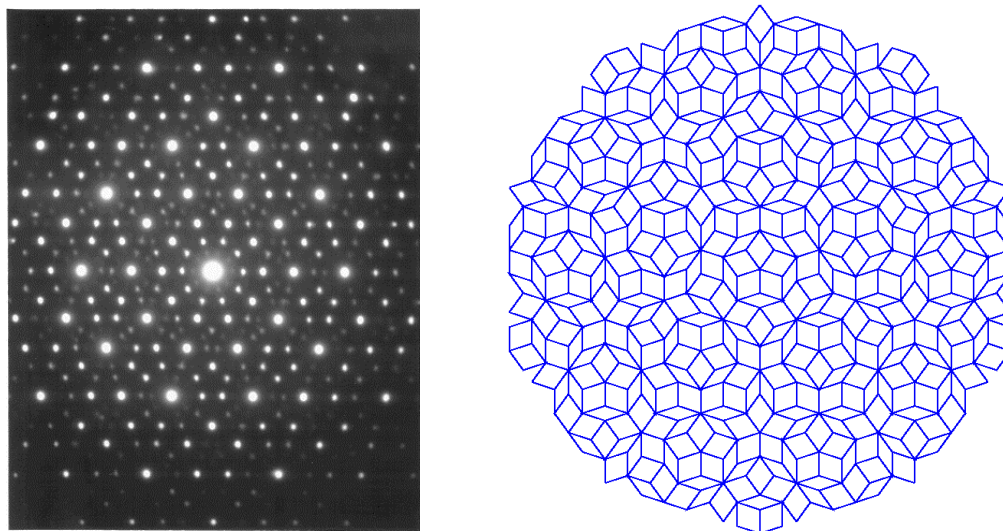


FIGURE 2.5 – Cliché de diffraction électronique d'un quasi-cristal (gauche). Pavage de Penrose de symétrie d'ordre 5 (droite).

2.4 Un type d'ordre étonnant : le quasi-ordre à longue distance

Lorsque l'enveloppe de $g(\mathbf{r})$ dans une direction suit une loi de puissance $|r|^{-\eta}$ on dit que le corps possède un **quasi-ordre à longue distance**². La fonction de corrélation décroît alors plus lentement que dans le cas de l'ordre à courte distance et il n'existe pas de longueur caractéristique dans le solide.

La notion de QOGD est fondamentale dans des systèmes de basse dimensionalité car à une ou deux dimension, l'ordre à grande distance est détruit par les fluctuations thermiques. À une dimension, l'ordre attendu à toute température est un ordre à courte distance, ce qui est vérifié expérimentalement. À deux dimension, un quasi-ordre à grande distance est prévu. La meilleure preuve expérimentale de ce phénomène a été obtenue par des expériences de diffraction des rayons X sur des films de Xe sur du graphite [29]. À trois dimension, il a été prévu théoriquement [28] que des systèmes élastiques désordonnés présentent des quasi-ordre à grande distance. C'est le cas des réseaux de vortex en présence d'impuretés des supraconducteurs de type II.

La fonction de corrélation de paire se comporte également en loi de puissance $g(\mathbf{r}) \sim r^{-\eta}$ dans des structures de type fractales comme certains gels ou agrégats (Fig. 2.2) ou dans

2. Le terme de quasi-ordre à grande distance ne doit surtout pas être confondu avec le terme quasi-cristal, qui décrit un cristal a périodique possédant un ordre à grande distance.

les polymères. Cependant, le terme de QOGD n'est pas utilisé pour ces structures. Ces structures sont auto-similaires, où invariantes par changement d'échelle c'est-à-dire qu'elles paraissent identiques à des échelles différentes.

2.5 États condensés intermédiaires

2.5.1 Les cristaux liquides thermotropes

On trouvera des excellentes introductions à la physique des cristaux liquides dans les réfs. [5] et [6]. Ces phases sont également appelées phases mésomorphes.

Comme leur nom paradoxal l'indique, ce sont des matériaux possédant un ordre intermédiaire entre celui du cristal (présentant un ordre à grande portée) et du liquide (ordre à courte portée dans toutes les directions). Leur caractéristique principale est de présenter une anisotropie de leur fonction de corrélation de paire $g(\mathbf{r})$, qui dépend alors de la direction du vecteur \mathbf{r} et non uniquement de son module comme dans les liquides isotropes. Ces phases présentent une très grande richesse de structures, présentant différents types d'ordres orientationnel et translationnel à longue et courte distance.

Molécules linéaires.

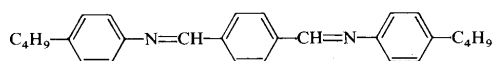


FIGURE 2.6 – Molécule de TBBA.

Les molécules qui constituent un cristal liquide thermotrope sont en général linéaires et possèdent un cœur aromatique et des chaînes aliphatiques à leurs extrémités. La molécule de TBBA (Té reptal-bis(p-butylaniline)), qui est représentée fig. 2.6, a été très étudiée et donne une succession de phases cristallines liquides en fonction de la température (d'où le nom de thermotrope). Voir fig. 2.7.

- Phase liquide isotrope

Les molécules n'ont pas d'orientation particulière et leur position est quelconque. L'ordre local est isotrope.

- Phases nématiques

Dans une phase nématique, les molécules présentent un ordre orientationnel unidimensionnel à longue distance. Néanmoins l'ordre translationnel est anisotrope et à courte distance dans toutes les directions. Les distances moyennes entre molécules dépendent de la direction : elles sont grandes dans la direction du grand axe des molécules, petites transversalement.

- Phases smectiques

Les phases smectiques ont une micro-ségrégation cœur/chaîne. Un ordre de translation apparaît orthogonalement aux couches. Cependant, cet ordre n'est qu'un quasi-ordre translationnel unidimensionnel entre les couches. L'ordre est à courte portée dans les couches, comme dans les liquides. Ce type de cristal liquide est encore fluide car les couches peuvent glisser les unes sur les autres. Plusieurs types de phases smectiques ont été découvertes : smectiques A, dans lesquels les molécules sont normales au plan des couches, smectiques C, dans lesquelles elles sont inclinées. On connaît aussi des phases dites smectiques B (fig. 2.8), dans lesquelles il existe un ordre à grande distance de type cristallin à l'intérieur et orthogonalement aux couches. Les molécules sont cependant libres de tourner autour d'elles-mêmes.

- Phases hexatiques.

Dans certains cristaux liquides, il existe une phase intermédiaire dite hexatique. Dans cette phase les molécules ont un ordre orientationnel à grande distance dans le plan des couches (les angles entre molécules voisines sont ordonnés à grande distance), mais un ordre translationnel à courte portée (voir fig. 2.8).

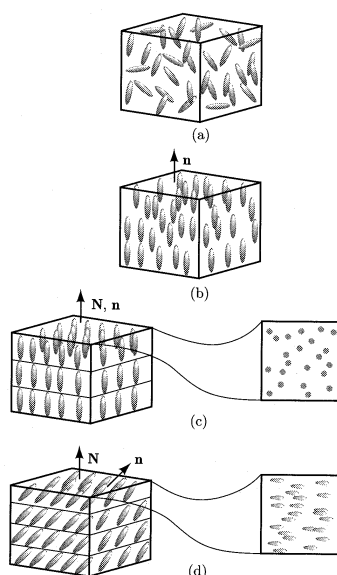


FIGURE 2.7 – Représentation schématique des ordres liquides a), nématiques b), smectiques A c) et smectiques C d). Le vecteur n représente la direction moyenne des molécules, et le vecteur N la normale aux couches smectiques (d'après [5]).

Molécules chirales : phases cholestériques

Dans les phases cholestériques, qui sont observées lorsque les molécules sont chirales, l'ordre est de type nématique, mais la direction des molécules tourne en formant une hélice de grande période ($\sim 1000 \text{ \AA}$). Les phases cholestériques diffusent la lumière visible car cette période est comparable aux longueurs d'onde de la lumière visible.

Molécules discotiques : phases colonnaires

Les matériaux contenant des molécules discotiques ou discoïdes (en forme de disques) forment différents types de phases. Il existe des phases discotiques nématiques dans lesquelles les molécules ont un ordre translationnel à courte distance et un ordre orientationnel à grande distance où les disques s'orientent parallèlement. À plus basse température, les molécules s'empilent dans une direction et forment des colonnes. On observe un ordre à courte portée le long de ces colonnes, mais un ordre à grande distance dans le plan orthogonal aux colonnes : les colonnes se juxtaposent en un réseau rectangulaire ou hexagonal. Les colonnes peuvent cependant glisser les unes par rapport aux autres, ce qui assure la fluidité du matériau.

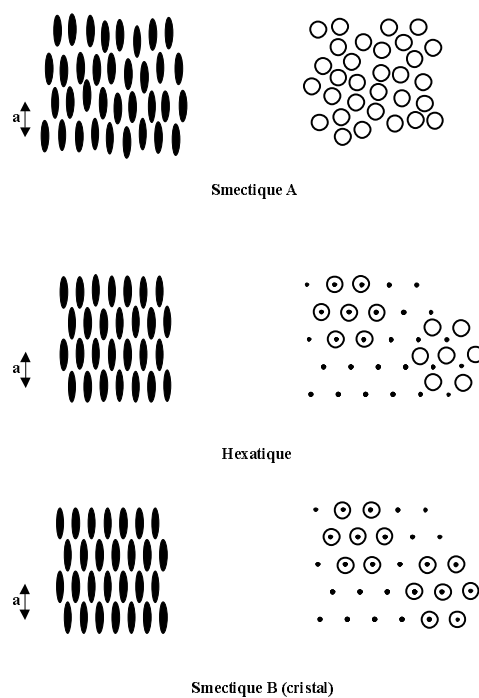


FIGURE 2.8 – Représentation schématique des phases smectiques. Vues de côté à gauche et de dessus à droite.

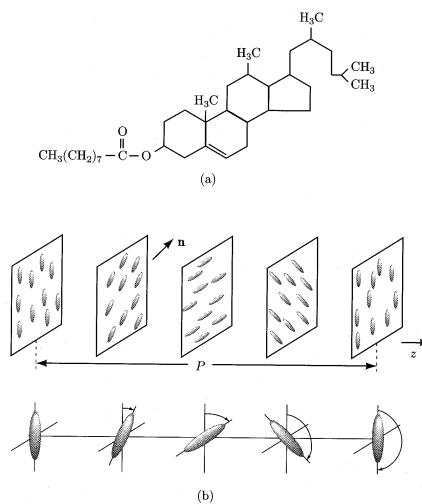


FIGURE 2.9 – a) Exemple de molécule chirale d'un cristal liquide cholestérique. b) Représentation de l'ordre dans le cristal liquide. P est le pas (d'après [5]).

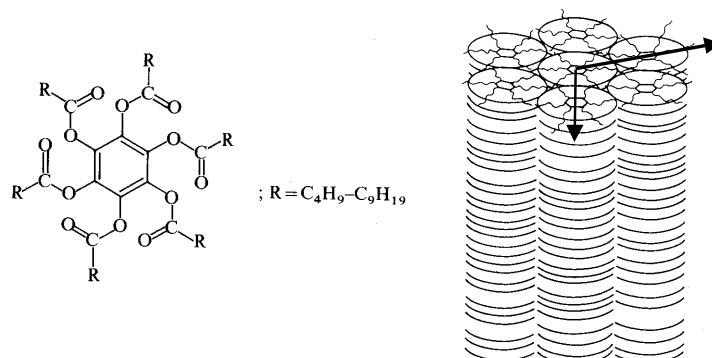


FIGURE 2.10 – Molécule discotique et phase colonnaire hexagonale (d'après [5]).

2.6 Potentiel d'interaction

L'**origine de l'ordre** est le potentiel d'interaction entre atomes ou molécules. Ainsi, la matière condensée n'est stable que parce que ce potentiel d'interaction est supérieur à l'énergie cinétique des mouvements thermiques des atomes : lorsque la température est élevée, le potentiel d'interaction ne fixe plus les distances interatomiques. Par exemple dans l'eau, le volume occupé par chaque molécule est de 30 \AA^3 , ce qui correspond à une distance moyenne d'environ 3 \AA . Dans la vapeur d'eau, le volume propre est de 3700 \AA^3 soit une distance moyenne de 30 \AA environ.

Ce potentiel d'interaction a en général la forme indiquée fig. 2.11, avec un minimum autour de 1.5 \AA ou $3-4 \text{ \AA}$ suivant le type d'interaction.

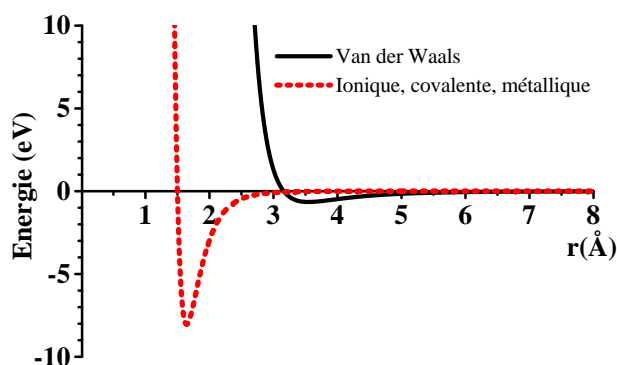


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux atomes pour différents types d'interaction.

Pour décrire les solides, on distingue classiquement cinq grands types de liaisons : des liaisons fortes (ionique, covalente, métallique) et faibles (Van der Waals et hydrogène).

- La **liaison ionique** ou hétéropolaire - c'est-à-dire entre ions de charges opposées - dans laquelle les atomes opèrent un transfert électronique, l'atome le plus électronégatif attirant à lui un électron de l'autre atome. Les ions ainsi formés interagissent par les forces électrostatiques de Coulomb. Par exemple dans NaCl (Na^+Cl^-), Na perd un électron et

acquiert la structure électronique du néon ($Z=10$) tandis que Cl prend celle de l'argon ($Z=18$). La liaison ionique est une liaison forte (l'énergie d'interaction est de qqs eV par atomes), non saturable (le nombre de liaisons par atome n'est pas limité par la liaison elle-même) et non dirigée (la liaison ne s'exerce dans aucune direction privilégiée). Les indices de coordination sont moyens, par exemple 6 pour NaCl.

- La **liaison covalente** où homopolaire - c'est-à-dire entre atomes d'électronégativité similaires - dans laquelle les atomes mettent en commun leurs électrons périphériques. La liaison covalente peut être simple où multiple selon le nombre d'électrons mis en commun. C'est une liaison saturable, le nombre de liaisons atomiques ne pouvant être plus élevé que le nombre possible de paires pouvant être formées. Les indices de coordination sont faibles. Par exemple dans le diamant, chaque atome de carbone ($Z=6$) met en commun 4 électrons avec chacun de ses quatre voisins (carbone sp^3), la coordinence est 4. L'énergie est également de l'ordre de l'eV. Elle vaut 9.8 eV dans la liaison triple de N_2 , 6.5 eV pour la double liaison $C=C$, de l'ordre de 1 eV à 4 eV pour des liaisons simples comme O-O (1.5 eV) ou C-C (3.6 eV). C'est une liaison forte et dirigée.

- La **liaison métallique** due à la délocalisation des électrons de conduction. C'est une liaison entre atomes de faible électronégativité possédant peu d'électrons dans leur couche externe. Ce faible nombre d'électron rend la liaison non saturable (contrairement à la liaison covalente) et non dirigée. Les indices de coordination sont élevés et peuvent atteindre 12 dans les structures compactes. C'est une liaison plus faible que les deux précédentes (0.6 eV pour le cuivre, 0.5 eV pour l'aluminium), ce qui explique les propriétés mécaniques des métaux (ductilité, plasticité).

- La **liaison Van der Waals** est due à l'interaction entre dipôle électriques permanents ou induits. C'est une liaison faible (11 meV pour l'Argon ou l'Oxygène O_2) non saturable (la coordinence est élevée) et non dirigée. On la trouve dans les gaz rares, le talc, O_2 , CH_4 . Le potentiel d'interaction correspondant est en $1/r^6$. On utilise souvent le potentiel d'interaction Lennard-Jones :

$$\Phi(\mathbf{r}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.6.1)$$

qui traduit la répulsion de cœur dur à courte portée et les interactions de Van der Waals à longue distance. Pour l'eau par exemple, les valeurs des constantes sont $\sigma=0.316$ nm et $\varepsilon = 0.65$ kJ/mol, soit 6.7 meV/mol (1 kJ/mol = 0.0103 eV). Ces constantes sont telles que $\Phi(\mathbf{r})$ est nul en $r = \sigma$ et son minimum qui vaut $-\varepsilon$, est atteint pour $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \approx 1.123\sigma$.

- La **liaison hydrogène** qui est faible (0.1 eV) et directionnelle. Les atomes a forte affinité électronique, comme F, O ou N, peuvent se lier à un hydrogène d'une molécule voisine. L'hydrogène se partage alors entre deux molécules. On la rencontre dans l'eau solide et liquide (dans la glace l'énergie de liaison O—H-O vaut 0.26 eV), les matériaux moléculaires et biologiques.

2.7 Du potentiel d'interaction à l'ordre

La question de savoir quelle structure sera stabilisée par ces forces d'interaction est loin d'être résolue. Il suffit de regarder la figure 2.13 donnant les structures des éléments simples pour réaliser la complexité du problème. Certains concepts simples peuvent cependant être dégagés.

Dans le cas de forces non-dirigées comme la liaison métallique ou Van der Waals, une idée simple consiste à supposer que le minimum du potentiel d'interaction est atteint lorsque deux sphères, représentant les atomes, sont en contact. La minimisation de $\Phi(\mathbf{r})$ revient alors à résoudre le problème géométrique consistant à trouver un arrangement tel que le

plus grand nombre de sphères soient en contact les unes avec les autres. Cet arrangement est appelé empilement compact. Malheureusement, comme nous le verrons par la suite, même une simplification aussi drastique ne permet pas de résoudre le problème simplement. Par contre, ce modèle simple permet d'expliquer un grand nombre de structures observés, et de mettre en évidence les notions d'ordre local et de frustration géométrique.

2.7.1 Structures compactes

Considérons d'abord trois atomes. Il est clair que l'empilement compact est obtenu lorsque ces trois atomes sont au sommet d'un triangle. À deux dimensions, on peut continuer cette procédure en entourant un atome de six proches voisins se plaçant sur un hexagone. L'ordre local autour de l'atome est donc de symétrie hexagonale. Comme l'espace peut être pavé par des hexagones, l'empilement compact à 2D correspond à un arrangement des sphères sur un réseau hexagonal. Il n'y a pas de frustration entre l'ordre local triangulaire (ou hexagonal) et l'ordre à grande distance. De plus, la structure obtenue est périodique, ce qui n'était pas évident *a priori*.

Ordre Icosaédrique	Hexagonal compact	Cubique faces centrées
1		
5	3 B	C
5	6 A	A
1	3 B	B
Icosaèdre		Cuboctaèdre

FIGURE 2.12 – Comparaison entre les ordres icosaédriques, hexagonal compact et cubique faces centrées. L'atome central possède 12 voisins dans les trois cas. Seuls les deux derniers sont compatibles avec la symétrie de translation.

à trois dimensions, le problème est bien plus complexe. Une première manière intuitive de procéder est d'empiler les réseaux hexagonaux obtenus dans la troisième direction de manière compacte. On obtient alors des structures de compacité (rapport du volume des sphères incluses dans un volume et ce volume) égale à $\pi/\sqrt{18} \approx 0.740$. En 1609, l'astronome allemand Johannes Kepler conjectura que ces structures étaient bien les plus compactes. La difficulté du problème tient au fait qu'il y a deux manières de disposer une couche au-dessus d'une autre, et que le nombre de structures obtenues est infini. Après presque quatre siècles, la démonstration mathématique de ce problème semble avoir été obtenue en 1998 par

Thomas C. Hales³. Remarquons que ces structures ne sont pas forcément périodiques (un empilement de couches avec des fautes d'empilement possède un certain degré de désordre), mais que deux d'entre elles sont très souvent observées dans la nature. Ce sont :

La structure **cubique faces centrées** (c.f.c.) qui correspond à l'empilement de couches hexagonales avec l'ordre ABCABC (voir fig. 2.12). On la rencontre dans les solides simples tels que Cu, Ni, Al, Ag, Au, Pt, C₆₀, et les gaz rares.

La structure **hexagonale compacte** (h.c.) qui correspond aux empilements de type ABABAB, que l'on rencontre par exemple dans le Co, Zn, Be. Pour que cette structure hexagonale soit compacte, le rapport des paramètres a et c doit être égal à 1.633.

La figure 2.13 indique sur un tableau périodique les structures des éléments simples (d'après ref. [15]). S'il existe plusieurs modifications les plus grands symboles indiquent les structures à haute température. Les symboles 1 et 2 indiquent les structures compactes c.f.c. et h.c., 3 représente la structure cubique centrée. À gauche du tableau, les liaisons sont de type métallique. Le modèle géométrique d'empilement compact décrit correctement leur structure pour environ 4/5 d'entre eux, ce qui est remarquable pour un modèle aussi simple. Lorsqu'on se déplace vers la gauche du tableau, les structures deviennent de plus en plus covalentes. Le symbole 5 représente les structures à indice de coordination 8-N, où N est le numéro de la colonne, dans lesquelles les atomes font une liaison simple avec 8-N voisins. C'est par exemple le cas du Carbone, du Silicium ou du Germanium (N=4), qui ont 4 voisins dans la structure diamant, ou le cas du Tellure ou du Sélénium (γ -Se), qui forment des structures en chaînes (N=2). Le symbole 4 représente des structures moléculaires qui ne suivent pas la règle 8-N, comme celles de l'oxygène ou de l'azote, dans lesquelles les atomes forment des molécules d'O₂ ou de N₂ par des liaisons covalentes multiples. Le symbole 6 représente d'autres types de structures complexes.

Malgré les succès du modèle d'empilement compact pour les métaux, il est incapable de rendre compte des différences entre les deux structures compactes c.f.c. ou h.c., ou d'expliquer la structure cubique centrée, dont la compacité de 0.68 est plus faible que celle des structures compactes. Cette structure est cependant celle des cristaux des métaux alcalins comme le Ba, Rb ou Cs. Une forme plus réaliste du potentiel d'interaction doit alors être choisie. Mais même dans ce cas, on ne connaît pas de concepts simples permettant de trouver les structures les plus stables. Par exemple, pour un type d'interaction donné, la différence d'énergie de cohésion d'une structure c.f.c. et d'une structure h.c. est en général très faible. Pour un potentiel de type Lennard-Jones, on trouve par le calcul que la structure h.c. est légèrement plus stable.

Cette faible différence d'énergie a aussi pour conséquence l'existence de plusieurs structures pour un même élément, selon la température ou la pression. Par exemple le cobalt est hexagonal à basse température, mais à 400 °C, sa structure devient cubique à faces centrées. Le fer, cubique centré à température ordinaire (fer α) devient c.f.c. à 910 °C (fer γ). Bien que cette transformation soit d'une importance fondamentale dans l'histoire de l'humanité, car elle est à la base de la métallurgie de l'acier, il n'y a pas de concept simple permettant de l'expliquer.

Nous n'aborderons pas ici l'étude de toutes les variétés de structure observées dans la nature. Remarquons cependant que la structure d'un composé ou même d'un corps simple n'est pas prévisible à partir des premiers principes. En conséquence, la connaissance de la

3. Cependant cette démonstration mathématique, basée sur des calculs numériques utilisant l'informatique, n'a pas encore été complètement vérifiée. Les rapporteurs de ce travail (après 4 années d'étude) considèrent que cette preuve est valide à 99%! T. Hales a ainsi lancé le projet Flyspeck, qui se propose de trouver une preuve formelle de la conjecture de Képler. Pour mener à bien ce projet, il a lancé un appel à la communauté des mathématiciens et des informaticiens (voir <http://www.math.pitt.edu/~thales/flyspeck/index.html>)

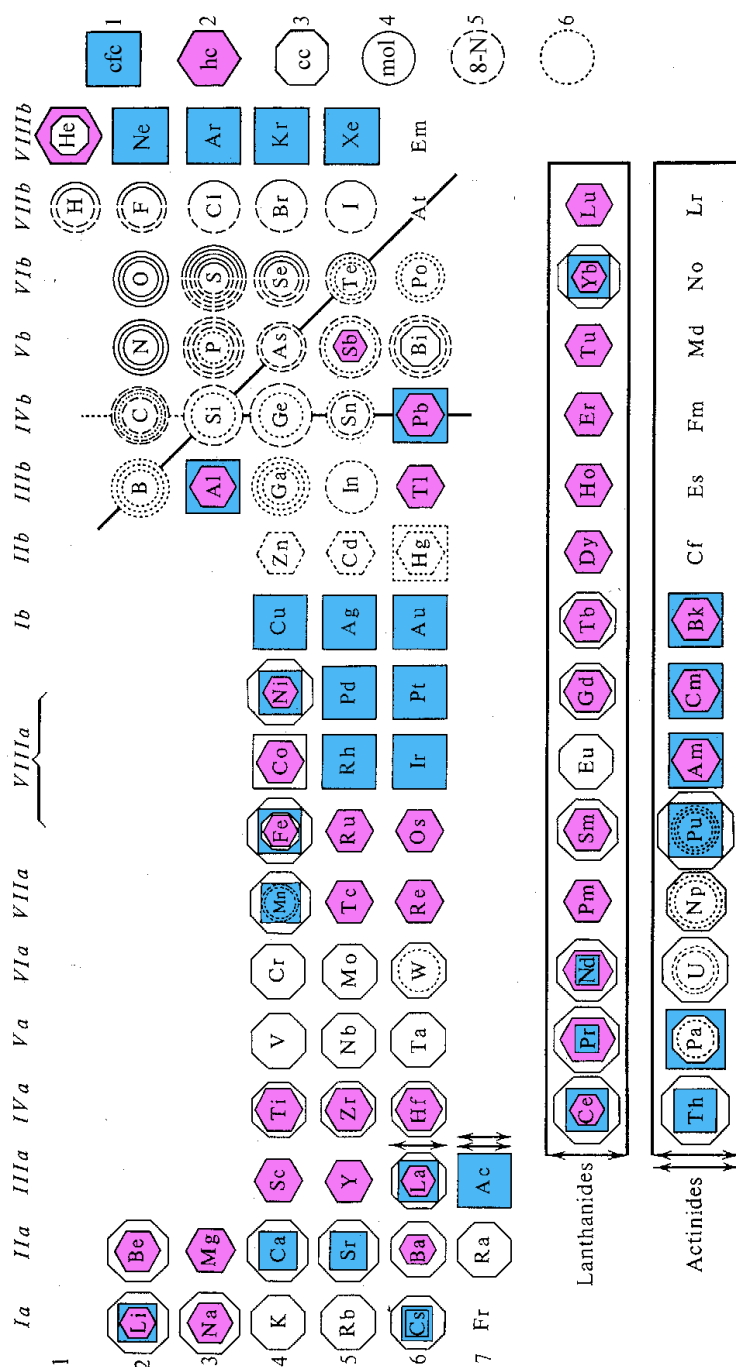


FIGURE 2.13 – Structure des éléments simples. Les symboles représentent les structures : 1) cubique faces centrées, 2) hexagonal compact, 3) cubique centré, 4) moléculaire, 5) covalente 8-N, 6) autres. Lorsqu'un élément à plusieurs structures, le passage du grand au petit symbole correspond aux transitions des hautes aux basses températures, puis sous pression. Par exemple le Fe est c.c. au-dessus de 1400 °C, c.f.c. au-dessus de 910 °C et c.c. en-dessous, puis h.c. à une pression supérieure à 10 GPa (d'après [15]).

structure d'un composé constitue-t-elle un préalable à son étude.

2.7.2 Les environnements icosaédriques

Une autre approche des empilements tridimensionnels consiste à construire le solide atome par atome. Après le triangle obtenu en joignant trois sphères, on peut encore obtenir un empilement compact en plaçant un quatrième atome en contact avec les trois premiers, de manière à obtenir un tétraèdre. On peut continuer cette procédure mais on tombe alors sur une impossibilité. En effet, l'angle dièdre d'un tétraèdre vaut $\arccos \frac{1}{3} \approx 70.528^\circ$, qui n'est pas un sous-multiple de 360° . On ne peut donc pas fabriquer un agrégat de 5 sphères autour de deux sphères coaxiales car il reste un petit interstice (fig. 2.14). Il est donc impossible de paver l'espace tridimensionnel par des tétraèdres réguliers. Cependant, cette frustration est métrique et elle peut être éliminée en relâchant la contrainte de régularité des tétraèdres, rendant ainsi le potentiel plus « mou ».

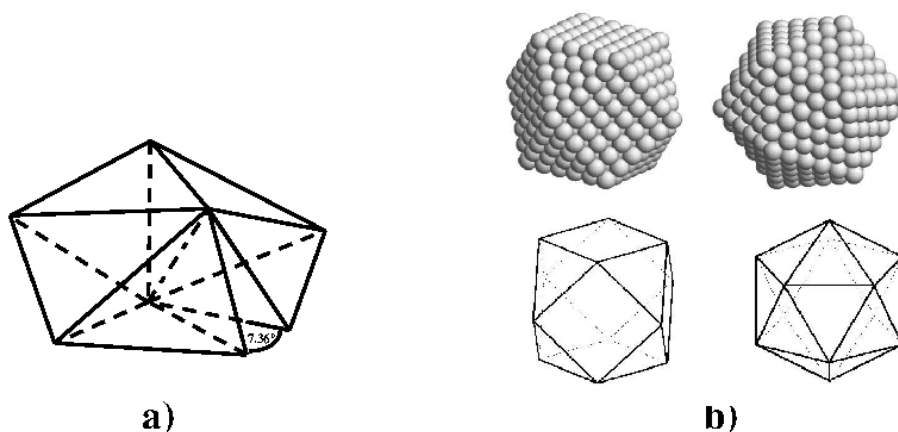


FIGURE 2.14 – a) Lorsque cinq tétraèdres réguliers sont placés autour d'une arête commune, un interstice apparaît entre deux faces. b) Agrégat cuboctaédrique (à gauche) et icosaédrique (à droite).

Mais cela ne résout pas le problème car la frustration est topologique : *il est impossible de paver l'espace Euclidien avec des tétraèdres quelconques, s'il est imposé que partout le même nombre de tétraèdre partagent une arête commune*. Cette dernière condition prend toute son importance si on considère l'environnement icosaédrique. Un atome central peut en effet être entouré de vingt tétraèdres légèrement déformés pour former un icosaèdre régulier (fig. 2.12). Dans cet ensemble, les sphères de la surface ne sont pas jointives pour les raisons métriques explicitées plus haut, mais les tétraèdres partageant une arête commune sont toujours au nombre de 5. Si l'on calcule l'énergie d'un tel agrégat de 13 atomes à partir du potentiel d'interaction de type Van der Waals on trouve qu'elle est plus faible que pour les agrégats du type des cuboctaèdres que l'on rencontre dans les structures c.f.c. ou h.c. L'ordre local icosaédrique est donc plus favorable à 3D. Cependant, le fait de ne pouvoir paver l'espace par des tétraèdres partageant tous 5 arêtes empêche cet ordre local de se propager à l'infini : c'est une frustration géométrique [23].

Il est important de comprendre que le gain d'énergie de l'ordre icosaédrique est un effet de surface, qui fait que les atomes de la surface ont tous 5 voisins, alors que dans les autres structures certains atomes n'ont que 4 voisins (fig. 2.12). Ainsi, l'énergie perdue en ne pla-

çant pas exactement les atomes en contact et largement compensée par l'énergie gagnée en augmentant le nombre de voisins.

La vérification expérimentale la plus frappante de ces notions vient de l'étude des petits amas d'atomes ou agrégats. Beaucoup de petits agrégats d'éléments simples possèdent une structure de type icosaédrique, avec un atome au centre et douze atomes aux sommets d'un icosaèdre et d'autres couches autour de ce « noyau » (fig. 2.14). Des expériences de diffraction d'électrons rapides montrent que la majorité des agrégats de corps simples (Cu, Ni, CO₂, N₂, Ar) de petite taille ont une structure de type icosaédrique alors que les agrégats plus volumineux ont une structure cubique faces centrées, semblable à celles des solides correspondants. Il se produit une transition lorsque la taille des agrégats augmente, quand le nombre d'atome est de l'ordre de 1000 pour l'Ar et les métaux, d'une trentaine pour CO₂. Ces remarquables expériences confirment donc les idées développées plus haut, qui distinguent la notion d'ordre local de celle d'ordre à grande distance.

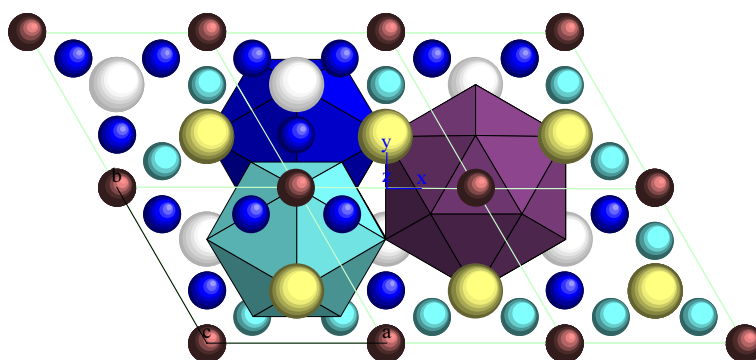


FIGURE 2.15 – Représentation de la phase de Laves C14, MgZn₂. Les atomes de Mg sont en blanc et jaune et les atomes de Zn en bleu, bleu clair et violet. Seuls les polyèdres de coordination icosaédriques des atomes de Zn sont représentés, ceux des atomes de Mn (non représentés) sont des polyèdres à 16 côtés. Cette structure est un des rares exemples de cristaux dans lesquels certains atomes ont un environnement icosaédrique.

La notion d'ordre local icosaédrique ne se limite pas aux petits agrégats. Ainsi, on sait maintenant qu'un ordre local icosaédrique se retrouve également dans des matériaux amorphes ou des liquides en surfusion qui ne possèdent pas d'ordre à grande distance. Des environnements icosaédriques sont également présents dans des phases cristallines de quelques corps simples comme le bore, l'uranium, le tungstène ou le manganèse ou des alliages intermétalliques comme les phases de Laves MgCu₂ ou MgZn₂ (fig. 2.15). Plus récemment, des alliages d'aluminium possédant une symétrie icosaédrique et un ordre à grande distance ont été découverts (voir plus loin et § 7). Cette découverte était d'une telle importance qu'elle a mené à une redéfinition du concept même de cristal, la symétrie icosaédrique étant incompatible avec un ordre périodique tridimensionnel (voir § 4.2). Dans ce cas également, des environnements locaux icosaédriques sont présents. Néanmoins, il faut bien comprendre que même dans ces structures, les atomes n'ont pas *tous* des environnements icosaédriques car c'est impossible topologiquement. La description de ces structures nécessite donc l'introduction de défauts (les désinclinations) dans l'environnement de certains atomes [23].

2.7.3 Peut-on prévoir une structure ?

En conclusion, si les notions de potentiel d'interaction de paire, comme nous les avons introduits, permettent de caractériser la plupart des structures, il est impossible d'en faire une détermination *a priori*. On ne sait pas prévoir une structure connaissant les éléments qui la composent. Ceci est d'autant plus vrai que la minimisation de l'énergie potentielle d'interaction ne peut permettre de déterminer que les structures à température nulle. La prise en compte de la température amène à l'étude des transitions de phase et c'est l'énergie libre qu'il faut minimiser.

Ainsi, il est important de signaler que dans l'état solide les structures ne sont pas uniquement déterminées par le potentiel d'interaction. Des effets collectifs entrent en jeu. Les vibrations des atomes dans une maille créent des dipôles qui peuvent stabiliser des phases ferroélectriques, comme dans les perovskites (voir § 8.3). Dans les systèmes de basse dimension, les instabilités électroniques comme celle de Peierls mènent à des structures impossible à comprendre par les modèles de minimisation de potentiels d'interaction simples. De même, comme nous l'avons vu, cette minimisation peut se révéler impossible car le système est frustré : c'est une des causes de l'apparition des phases incommensurables.

2.8 Cristal imparfait, cristal réel.

La périodicité parfaite qui vient d'être discutée est une vue de l'esprit. À l'échelle microscopique un cristal n'est pas périodique car il contient des défauts. Certains phénomènes comme les vibrations thermiques brisent la symétrie de translation parfaite mais ne détruisent pas la périodicité du cristal en moyenne. Par contre, les défauts topologiques brisent plus profondément la symétrie de translation du cristal.

2.8.1 Défauts « métriques » : vibrations et impuretés

Le désordre dû à l'agitation thermique détruit la périodicité parfaite : à un instant donné les atomes subissent des déplacements qui ne sont pas les mêmes d'une maille à l'autre. La densité atomique moyennée temporellement présente alors un ensemble de pics, élargis par l'amplitude de vibration des atomes. Dans un cristal tridimensionnel, l'agitation thermique détruit pas l'ordre à grande distance, mais la périodicité parfaite du cristal ne se retrouve qu'en considérant une moyenne statistique de la densité atomique du cristal.

Dans certains cristaux, le motif peut être orienté différemment d'une maille à l'autre. C'est le cas des cristaux de C_{60} , dans laquelle les molécules, en forme de ballon de football, peuvent tourner autour de leur centre de gravité tout en restant sur leurs sites (fig. 14.1). On observe un désordre orientationnel des molécules. C'est un cas particulier de cristal « plastique », comme les phases smectiques B observées dans certains cristaux liquides thermotropes. Dans ce cas également, le cristal considéré en moyenne ne perd pas sa périodicité de translation.

Les impuretés sont des défauts de périodicité ponctuels, qui peuvent introduire des déplacements atomiques importants. Si ces impuretés se placent de manière aléatoire sur le réseau, ou sur un site atomique donné, la périodicité parfaite disparaît. On fait alors une description statistique du cristal. Le réseau présente un ordre à grande distance mais le motif est aléatoire. Tous les cristaux possèdent des impuretés en concentration plus ou moins grande. Ces impuretés influencent ou déterminent les propriétés physiques des cristaux. Ainsi la couleur des cristaux est souvent due à la présence d'impuretés dans le cristal : le rubis, variété de corindon, doit sa couleur aux impuretés de chrome dans la matrice d'alumine Al_2O_3 . Le dopage des semi-conducteurs est à la base de toute l'électronique. Dans un alliage métallique de

substitution, la présence d'atomes de taille différente provoque des distorsions de réseau qui durcissent l'alliage en bloquant le mouvement des dislocations (le laiton, alliage cuivre-zinc est plus résistant que le cuivre). À l'opposé, les feuilles d'aluminium ne sont utilisables que si l'aluminium est pur à 99,99 %.

2.8.2 Les défauts topologiques

Ces défauts topologiques induisent des déformations qui ne sont pas seulement métriques, comme des dilatations ou des compressions de distance entre atomes, mais qui concernent l'environnement local d'un atome, comme son nombre de voisins. Ces défauts peuvent être classés en fonction de leur dimension.

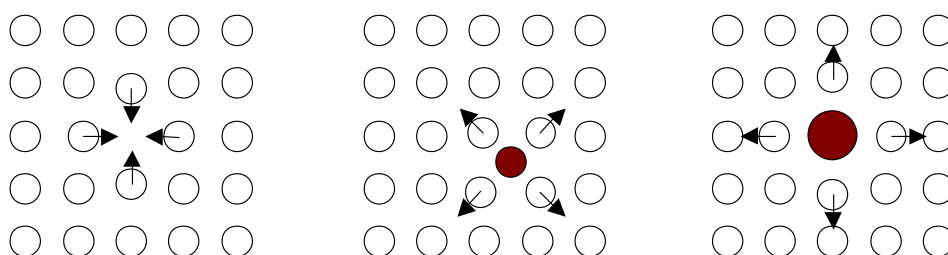


FIGURE 2.16 – Exemples de défauts : une impureté (à gauche), une lacune (à gauche) et un interstitiel (au centre). Ces trois défauts induisent des déplacements des atomes voisins représentés par des flèches.

Les défauts topologiques à **0 dimension** sont les *lacunes*, qui sont des atomes manquants, et les *interstitiels*, qui sont des atomes situés dans des interstices du cristal.

Les lacunes sont naturellement présentes dans un cristal. Par exemple, au point de fusion du cuivre, on en trouve une concentration de 2.10^{-4} . Ce sont les lacunes qui sont responsables de la diffusion des atomes dans le cristal. Les interstitiels, en piégeant des électrons, forment des « centres colorés » dans les cristaux ioniques.

Les défauts topologiques de **dimension 1** (linéaires) sont très importants car ils détruisent complètement l'ordre à grande distance d'un cristal. Les dislocations et les désinclinaisons (dites aussi dislocations de rotation) sont les plus courants. On peut les visualiser de manière simple grâce au processus de Volterra (voir fig. 2.17), physicien italien qui les a définis le premier, en 1905. Un cristal est découpé suivant un demi-plan Σ limité par une ligne L . Les deux bords restants peuvent être soit translatés d'un vecteur \mathbf{b} (appelé vecteur de Burgers), soit tournés et remis en contact. Dans le premier cas on obtient une dislocation vis si \mathbf{b} est parallèle à L , dislocation coin sinon. Dans le deuxième cas on obtient une désinclinaison. Ces défauts coûtent de l'énergie élastique de déformation du réseau. Dans le cas d'un cristal tridimensionnel, les désinclinaisons correspondent à des déformations énormes et ne sont jamais observées. Elles sont par contre courantes à deux dimensions, ou dans les cristaux liquides. Le long des lignes de dislocation les déformations de réseau sont maximales. Ces lignes peuvent sortir du cristal et se terminer à sa surface, ou se refermer sur elle-même dans le cristal : on parle alors de boucle de dislocation.

On considère que c'est en 1934 que les physiciens Egon Orowan, Geoffrey I. Taylor et Michael Polanyi expliquèrent indépendamment la plasticité des métaux à partir du déplacement de dislocations coin. Ces défauts sont en effet responsables des propriétés mécaniques typiques des métaux.

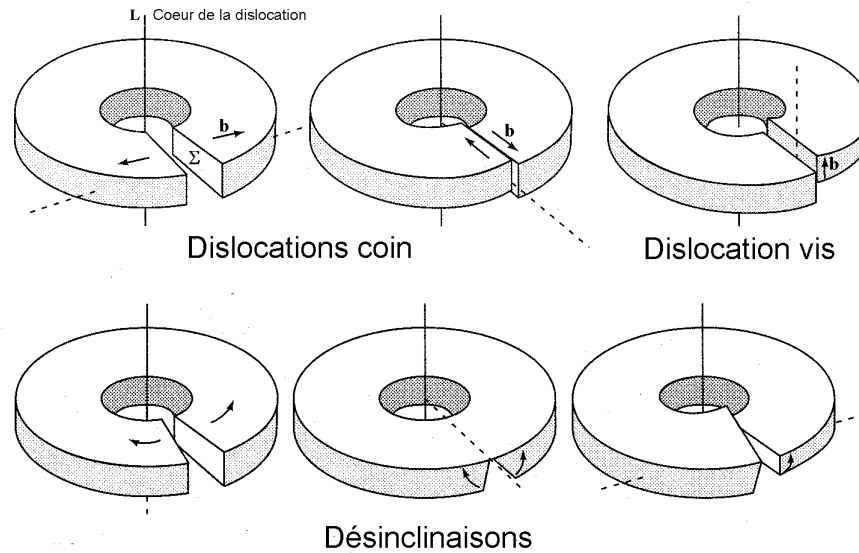


FIGURE 2.17 – Processus de Volterra pour les trois types de dislocations de translation (en haut) et de rotation (en bas). La ligne L est le cœur de la dislocation, délimitant la surface Σ . Le vecteur de Burgers b est indiqué. D'après [5]

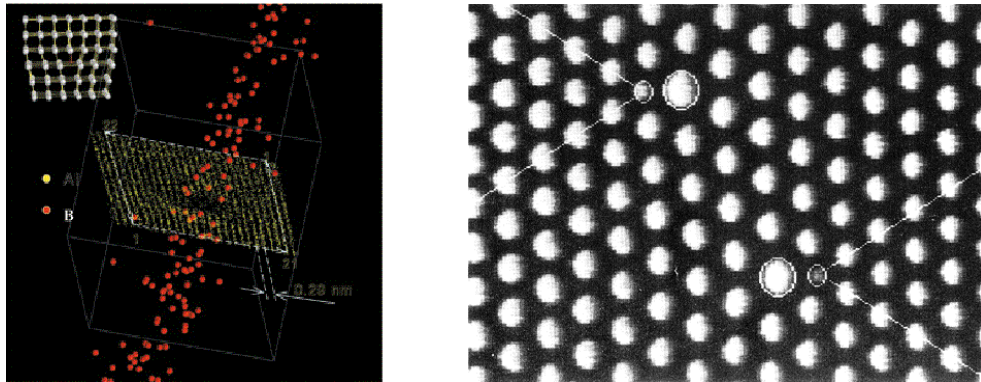


FIGURE 2.18 – (Gauche) Image du nuage d'impureté de bore autour d'une dislocation coin dans un alliage AlFe, obtenue par microscopie à émission de champ (d'après D. Blavette et al., Science. Dec 17 (1999) 2317). (Droite) Réseau de bulles magnétique dans un grenat, présentant deux dislocations (d'après M.S. Seul et al. Science 262, 558 (1993)).

C'est dans les années 1950, que les dislocations ont pu être observées grâce au microscope électronique à transmission. Des exemples expérimentaux de dislocations à deux et trois dimension sont indiqués fig. 2.18. Sur l'image de gauche on voit de plus les atomes de bore ségrégués le long de la ligne de dislocation, formant un « nuage de Cottrell ». Ce nuage gêne le déplacement de la dislocation, ce qui durcit le métal.

Les défauts de **dimension 2** (planaires) sont également importants. Le plus évident est la surface d'un cristal, qui correspond généralement à un plan réticulaire du cristal. Les fautes d'empilement correspondent à des fautes dans la succession des couches des empilements compacts. Enfin, les joints de grain ou les plans de macle, qui en sont des cas particulier, forment un dernier exemple de défauts planaires.

Les précipités ou les composés à plusieurs phases peuvent être considérés comme des défauts de dimension 3. Certains auteurs incluent dans cette catégorie l'effet de l'agitation thermique. Cependant, le caractère topologique du défaut n'existe pas dans ce cas.

2.8.3 Les différents types de désordres

Les descriptions précédentes permettent de distinguer deux catégories de désordre, les expériences de diffraction étant à l'origine de cette distinction.

- Le désordre dit *de première espèce* s'observe dans des matériaux possédant *déjà* un ordre à grande distance en moyenne. Ce type de désordre existe dans les matériaux décrits au paragraphe précédent. C'est une déviation par rapport à l'ordre parfait. Comme on l'a vu, cet écart à l'ordre parfait peut-être du aux déplacements atomiques hors de leur position d'équilibre dus à l'agitation thermique (phonons) - on parlera alors de désordre de déplacement -, à un désordre de substitution comme dans les alliages, ou aux fluctuations prétransitionnelles d'une transition de phase structurale. Nous traiterons en détail ce type de désordre au § 14.3.

- Un matériau ayant un ordre à courte portée ou un quasi-ordre à longue distance possède un désordre dit *de deuxième espèce* (voir § 12.4).

Chapitre 3

La symétrie

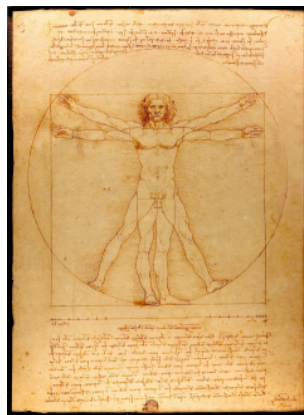


FIGURE 3.1 – L'Homme de Vitruve, Léonard de Vinci (1485-1490), Venise, Galleria dell'Accademia. Plume, encre et lavis sur papier

3.1 Introduction

Le mot symétrie vient du grec *sun*, avec, et *metron*, mesure. Le sens de ce mot se rapprochait alors de celui de *commensurable*. Deux grandeurs sont commensurables si elles ont une mesure commune. Ainsi, un nombre rationnel est un rapport de nombres ayant une mesure commune, l'unité, contrairement aux nombres irrationnels, qui sont *incommensurables* avec les entiers. Jusqu'au XIV^e siècle [17], ce mot signifiait juste rapport entre les mesures, harmonie, calculé en vue d'un résultat satisfaisant pour les yeux où pour l'esprit. Ce mot changea de sens, en particulier en architecture, pour désigner la similitude entre la partie gauche et la partie droite d'une construction. Bien que cette définition nous paraisse limitée à un seul type d'opération de symétrie : la symétrie par rapport à un point, une droite ou un plan, il est intéressant de noter que c'est encore la définition du Petit Larousse 2005...

Pourquoi ce mot changea-t-il de sens ? Pour l'architecte romain Vitruve, le mot symétrie désigne [...] *un accord convenable des membres, des ouvrages entre eux, et des parties séparées, le rapport de chacune des parties avec l'ensemble, ainsi que dans le corps humain, où il existe une harmonie entre le bras (la coudée), le pied, la palme, le doigt et les autres parties du corps*. Vitruve décrivait précisément les rapports entre les différentes parties du corps

humain, comme l'a rendu célèbre Léonard de Vinci dans son dessin L'Homme de Vitruve. De ces rapports, de ces relations entre les membres, seule la similitude entre la gauche et la droite est restée. Peut-être est-ce parce que sur ce dessin, cette symétrie est particulièrement frappante.

Il semble que le mot symétrie soit utilisée pour la première fois en mathématique par le mathématicien Adrien Le Gendre en 1794, pour décrire, cette fois encore, une symétrie par rapport à un plan. Au cours du XIX^e siècle, la notion de symétrie s'est enrichie. Ainsi, le classement de toutes les symétries des cristaux a été réalisé vers 1890 (Fedorov, Schönflies, Bravais). Puis le concept de symétrie a été étendu à la physique en général.

3.2 Définition

La définition moderne de la symétrie s'appuie sur celle de transformation, introduite par Évariste Galois en 1831. Ce concept de transformation permis d'introduire celui d'opérateur de symétrie.

Tout objet, comme une figure géométrique, un cristal ou une fonction, peut être soumis à une transformation qui agit sur les variables qui décrivent cet objet. Nous dirons qu'une transformation est une *bijection d'un ensemble géométrique dans lui-même*¹. Un objet peut être tourné, subir une réflexion ou être déplacé, et même dilaté. Lorsque l'objet peut être amené en coïncidence avec lui-même après une transformation, il est symétrique et la transformation est une opération de symétrie.

Nous définirons donc une symétrie, comme *une transformation qui laisse invariant un objet (fini ou infini)*. Cette transformation peut-être l'identité, ce qui permet de définir un objet asymétrique comme un objet qui est invariant par une seule transformation et un objet symétrique comme un objet invariant par au moins deux transformations distinctes [17].

Parmi les transformations de l'espace, nous ne considérerons dans la suite que les transformations affines, définies de la manière suivante. Dans un espace affine², une transformation affine o est déterminée par un couple de points (P, P') et une fonction linéaire O de l'espace vectoriel associé satisfaisant :

$$o(M) = M' = P' + O(\overrightarrow{PM}) \quad (3.2.1)$$

En physique de la matière condensée on distinguera deux types de symétries :

- Les symétries de position :

Ces symétries agissent sur des points. Ce sont par exemple des rotations et des translations. On les utilise pour décrire les propriétés de symétrie *microscopique* des cristaux à l'échelle de l'ångström. L'ensemble des symétries de position d'un objet a une structure de groupe pour la composition des symétries. Ce groupe est appelé groupe d'espace (voir § 5).

- Les symétries d'orientation (ou ponctuelles) :

Ces symétries agissent sur des directions et sont utilisées pour décrire les propriétés physiques des cristaux, à l'échelle *macroscopique*. À cette échelle le milieu est homogène et continu. Les grandeurs physiques sur lesquelles agissent ces symétries sont par exemple des vecteurs comme un vecteur d'onde, une polarisation, une aimantation, ou un tenseur comme la conductivité électrique ($\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, σ tenseur du deuxième ordre). L'ensemble des opérations

1. Certains auteurs n'impose pas qu'une transformation soit bijective, mais une simple fonction afin d'inclure les projections.

2. De manière simplifiée, un espace affine est un ensemble de points associé à un espace vectoriel et à une fonction qui à deux points associe un vecteur. Cette fonction doit être bijective et satisfaire la relation de Chasles. L'espace ainsi défini n'est pas forcément euclidien.

de symétrie d'orientation d'un objet muni de la composition des symétries a une structure de groupe. Ce groupe s'appelle groupe ponctuel. Le lien entre les symétries ponctuelles et les symétries de position apparaîtra plus clairement après la description des groupes d'espace au chapitre 5.

3.3 Symétries d'orientation

3.3.1 Définition

Les symétries d'orientation O sont des isométries ponctuelles, c'est-à-dire des transformations :

- linéaires (si \mathbf{u} et \mathbf{v} sont des vecteurs et λ un nombre réel, $O(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = O(\mathbf{u}) + O(\mathbf{v})$ et $O(\lambda\mathbf{u}) = \lambda O(\mathbf{u})$)
- ponctuelles (qui laissent au moins un point invariant)
- conservant les distances ($\|O(\mathbf{u})\| = \|\mathbf{u}\|$).

Une définition plus géométrique, due à Shubnikov, est que **les symétries d'orientation sont les symétries qui laissent invariante une figure finie**. Cette définition permet de s'abstraire des réseaux et des cristaux, qui possèdent des symétries de translation.

3.3.2 Symétries du plan

On peut démontrer simplement que dans le plan, les isométries ponctuelles sont les rotations et les réflexions par rapport à une droite (symétries orthogonales). Ainsi, si on représente une isométrie ponctuelle O par une matrice :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.3.1)$$

La condition de conservation de la norme implique

$$\begin{aligned} a^2 + c^2 &= 1 \\ b^2 + d^2 &= 1 \\ ab + cd &= 0 \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Les deux premières équations permettent de poser : $a = \cos \theta$, $c = \sin \theta$ et $b = \cos \theta'$, $d = \sin \theta'$, et de la troisième équation on déduit $\cos(\theta - \theta') = 0$. On trouve deux types de solutions :

- Les rotations d'angles θ autour de l'origine, caractérisées par :

$$\theta' = \theta + \frac{\pi}{2}; \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.3.3)$$

Le déterminant de la matrice vaut +1 et les valeurs propres sont $e^{\pm i\theta}$.

- Les symétries orthogonales par rapport à une droite passant par l'origine et faisant un angle $\theta/2$ avec Ox

$$\theta' = \theta - \frac{\pi}{2}; \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.3.4)$$

Les valeurs propres de la matrice sont +1 et -1 et son déterminant vaut -1.

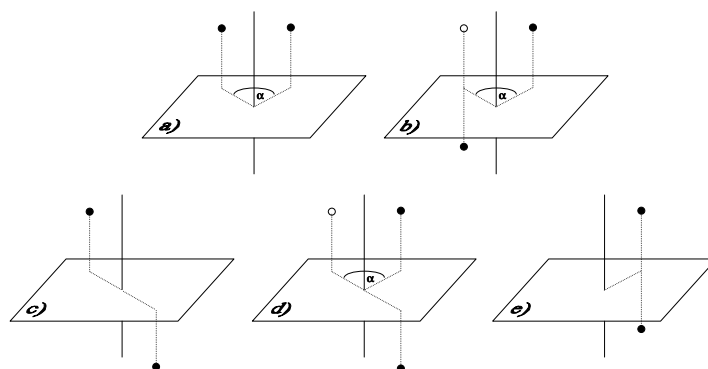


FIGURE 3.2 – En haut, les opérations de symétrie ponctuelles fondamentales de l'espace : a) rotation d'angle α , b) réflexion rotatoire d'angle α . En c) l'inversion, d) une inversion rotatoire d'angle α et en e) une réflexion.

3.3.3 Symétries de l'espace

L'introduction d'une autre dimension augmente le type de symétries possible. Dans l'espace, les isométries ponctuelles sont les rotations et les réflexions rotatoires (rotation suivie d'une réflexion parallèlement à l'axe de rotation). Cette proposition se démontre de la manière suivante. Comme une isométrie conserve la norme, les valeurs propres λ de la matrice associée ont un module unité (car $\|O(\mathbf{u})\| = \|\mathbf{u}\| = |\lambda| \|\mathbf{u}\|$). Dans l'espace, les trois valeurs propres sont solutions d'une équation du troisième degré à coefficients réels. Il y a donc une valeur propre réelle (et égale à ± 1) et deux autres complexes et conjuguées. Le sous-espace propre associé à la valeur propre réelle est une droite passant par l'origine, que l'on choisit pour axe Oz.

Si le déterminant est égal à $+1$. La valeur propre réelle est égale à $+1$, car les deux autres sont complexes conjuguées, de produit égal à $+1$. La restriction de l'isométrie au sous-espace orthogonal xy a un déterminant égal à $+1$. C'est alors une rotation, d'après le résultat précédent. Donc toutes les isométries directes de l'espace sont des **rotations**. C'est le Théorème d'Euler (1749).

Si le déterminant est égal à -1 , la valeur propre réelle est égale à -1 . La restriction de l'isométrie au plan xy est aussi une rotation. Les isométries indirectes de l'espace sont donc des **réflexions rotatoires** c'est-à-dire des rotations autour de Oz suivies d'une réflexion orthogonale.

Les rotations sont des symétries directes, énantiomorphes ou de première espèce, car elles changent un trièdre direct en un trièdre direct. Les réflexions rotatoires inversent le sens d'un trièdre : ce sont des opérations indirectes ou non-énantiomorphes ou de seconde espèce.

Parmi les réflexions rotatoires, on distingue deux opérations importantes :

- Les réflexions : rotation identité suivie d'une réflexion.
- L'inversion : rotation de 180° suivie d'une réflexion.

On appelle élément de symétrie l'ensemble des points invariants par l'opération de symétrie. Une droite pour les rotations (axe de rotation), un plan pour les réflexions (appelé miroir), un point en général pour les réflexions rotatoires.

3.3.4 Projection stéréographique

Pour représenter les opérations de symétrie, il est utile de se servir de la projection stéréographique. Elle a été introduite par Franz Neumann (qui a aussi énoncé un principe de symétrie voisin de celui de Curie en 1833).

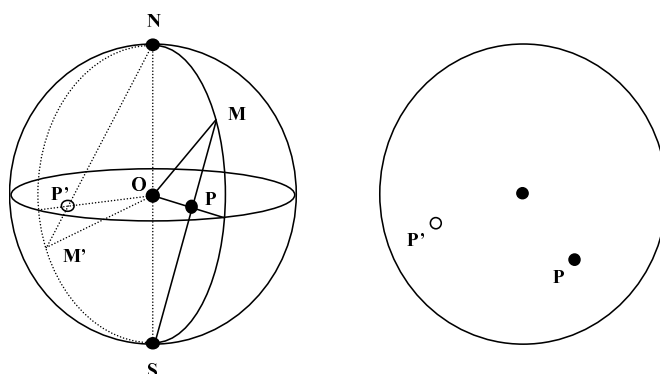


FIGURE 3.3 – Projection stéréographique des directions OM , en P et OM' en P' .

Comme les symétries ponctuelles n'agissent que sur des directions (des demi-droites) on peut visualiser leur action sur les points intersection de ces demi-droites et d'une sphère de rayon unité. Une direction (demi-droite) partant du centre O de la sphère intercepte la sphère en un point M . On considère une droite joignant M au pôle le plus éloigné. L'intersection P de cette droite avec le plan équateur est la projection stéréographique de la demi-droite. Le plan équateur est représenté par un disque et les projections par des ronds vides ou pleins suivant l'hémisphère de la direction projetée.

Sur la projection stéréographique, on représentera les opérations de symétrie par la projection de leurs éléments de symétrie, ainsi que les projections d'une direction quelconque et de ses équivalentes par symétrie (fig. 3.4).

3.3.5 Les opérations de symétrie conventionnelles

Nous venons de voir que les symétries ponctuelles de l'espace sont les rotations et les réflexions rotatoires. On peut extraire de ces deux catégories des symétries importantes, utilisées couramment.

Les rotations (opérations directes). Une rotation d'angle quelconque existe *a priori* mais pour la majorité des figures finies, l'angle de rotation doit être de la forme $2\pi/n$, car au bout de n rotations l'objet doit se retrouver dans son orientation initiale. Les opérateurs de rotation d'ordre n seront notés A_n . On les symbolise par des signes ayant la symétrie considérée : oeil (A_2), triangle (A_3), carré (A_4), pentagone (A_5), etc. jusqu'à l'infini (voir fig. 3.4).

La réflexion (opération indirecte). L'opération de symétrie est notée M . Elle est représentée par la projection stéréographique de son plan de symétrie : un cercle si le miroir est dans le plan de la figure, un trait s'il est orthogonal, deux demi-cercles s'il est de biais (voir fig. 3.4).

L'inversion (indirecte). L'opération est notée C . Elle est représentée par un point.

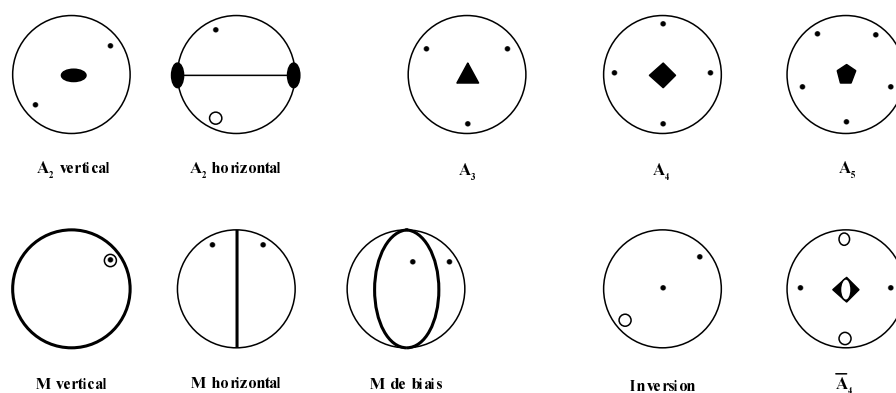


FIGURE 3.4 – Exemples de projection stéréographique d'opérations de symétrie élémentaires.

Les inversions rotatoires (indirectes). Ces opérations de symétrie seront notées $\bar{A}_n (= CA_n)$. Le symbole dépend de l'inversion rotatoire. \bar{A}_1 est l'inversion, \bar{A}_2 est une réflexion, \bar{A}_4 est une nouvelle opération de symétrie (comme toutes les inversions rotatoires dont l'ordre est un multiple de 4).

Les réflexions rotatoires (indirectes) Ces opérations sont notées $\tilde{A}_n (= MA_n)$. Bien que, comme nous l'avons vu, toutes les opérations indirectes de l'espace sont des réflexions rotatoires, elles sont peu utilisées en pratique. On leur préfère les inversions rotatoires qui leur sont équivalentes (voir chapitre suivant), par exemple : $\tilde{A}_3 = \bar{A}_6$.

En conclusion, on ne se sert **conventionnellement** en cristallographie que de quatre sortes d'opérations de symétrie.

- Les rotations
- Les réflexions
- L'inversion
- Les inversions rotatoires

3.3.6 Produit d'opérations de symétrie

Le produit - ou composition - de deux opérations de symétrie est l'application successive de ces deux opérations. Nous noterons le produit des opérations de symétrie comme une multiplication matricielle. Ainsi, si la composition de l'opération A et B donne C , on écrira :

$$BA = C \quad (3.3.5)$$

Lorsqu'on compose une même opération de symétrie plusieurs fois on utilisera la notation puissance :

$$AAA = A^3 \quad (3.3.6)$$

Produit de deux réflexions. La composition de deux réflexions M et M' est une rotation dont l'axe est obtenu par l'intersection des deux plans de symétrie de M et M' , et dont l'angle est le double de l'angle dièdre entre les miroirs (voir fig. 3.5). Réciproquement toute rotation d'ordre α est égale au produit de deux réflexions qui se coupent selon l'axe de rotation et font entre elles un angle dièdre de $\alpha/2$. Leur orientation peut être quelconque.

Produit de deux rotations : Théorème d'Euler

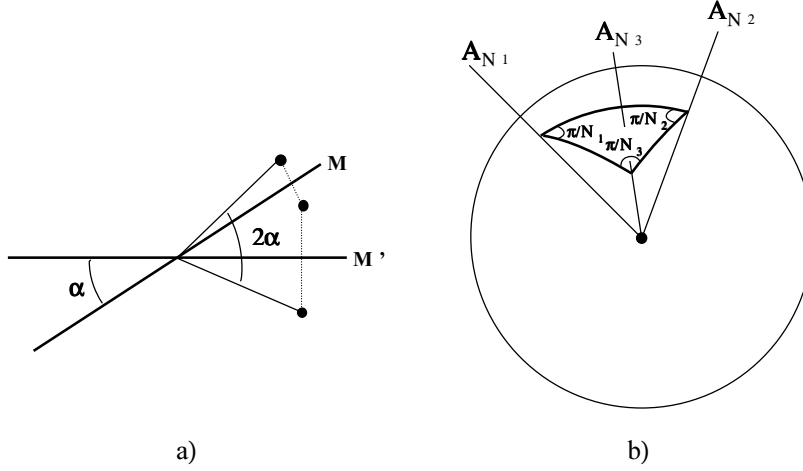


FIGURE 3.5 – a) Combinaison de deux réflexions selon M et M' . b) Construction d'Euler. La combinaison de deux rotations A_{N_1} et A_{N_2} est une rotation A_{N_3} .

Le produit de deux rotations A_{N_1} et A_{N_2} est une rotation.

On utilise la propriété précédente pour démontrer ce théorème. Sur la sphère, on représente les deux rotations A_{N_1} et A_{N_2} par la composition de deux réflexions, M_1, M'_1 et M_2, M'_2 . Comme la position de ces miroirs n'est pas importante, M'_1 et M'_2 peuvent être confondus. La produit des deux réflexions M_1 et M_2 définit donc une rotation A_{N_3} d'angle double de l'angle dièdre entre les miroirs.

$$A_{N_2}A_{N_1} = A_{N_3} \quad (3.3.7)$$

La construction ainsi obtenue s'appelle la construction d'Euler. Elle permet de comprendre que les rotations dans l'espace se groupent trois par trois.

Exemples

On peut utiliser ce théorème pour montrer qu'une réflexion rotatoire $\tilde{A}_n = MA_n$ est équivalente à une inversion rotatoire $\bar{A}_m = CA_m$. Comme une réflexion M peut se décomposer en une rotation d'ordre 2, A_2 , et une inversion ($M = CA_2$), on a

$$MA_n = CA_2A_n \quad (3.3.8)$$

D'après le théorème d'Euler, la composition des rotations A_n et A_2 est une autre rotation A_m , donc

$$MA_n = CA_m = \bar{A}_m \quad (3.3.9)$$

Le théorème d'Euler peut s'étendre aux produits entre inversions rotatoires.

-Le produit d'une inversion rotatoire \bar{A}_{N_1} et d'une rotation A_{N_2} est une inversion rotatoire \bar{A}_{N_3} :

$$A_{N_2}\bar{A}_{N_1} = A_{N_2}CA_{N_1} = CA_{N_3} = \bar{A}_{N_3} \quad (3.3.10)$$

en utilisant le fait que l'inversion commute avec toute les opérations de symétrie.

-Le produit de deux inversions rotatoires $\bar{A}_{N_1}, \bar{A}_{N_2}$ est une rotation A_{N_3} :

$$\bar{A}_{N_2}\bar{A}_{N_1} = CA_{N_2}CA_{N_1} = A_{N_2}CA_{N_1} = A_{N_2}A_{N_1} = A_{N_3}. \quad (3.3.11)$$

3.4 Groupes ponctuels

Nous avons défini une symétrie comme une transformation qui laisse un objet invariant. On s'intéresse maintenant à l'**ensemble** des symétries laissant un objet invariant. Nous allons voir que cet ensemble possède une structure de groupe et nous en donnerons quelques propriétés avant de nous intéresser aux groupes ponctuels.

3.4.1 La structure de groupe

Définition Rappelons qu'un ensemble, muni d'une loi de composition interne (ou loi produit) possède une structure de groupe s'il vérifie les axiomes suivants :

- si l'ensemble contient les éléments A et B , il contient le produit AB (l'ensemble est dit fermé par rapport à la loi produit)
- la loi de composition est associative, $(AB)C = A(BC)$.
- l'ensemble contient l'identité ou l'élément neutre E , tel que pour tout élément A , $EA = AE = A$.
- si l'ensemble contient A , il contient l'élément inverse A^{-1} tel que $AA^{-1} = E$

L'ordre d'un groupe (ou sa multiplicité) est le nombre d'éléments du groupe, il peut être fini ou infini.

L'ensemble des symétries laissant un objet invariant, muni de la loi de composition des symétries, forme un groupe.

En effet, le produit de deux transformations laissant un objet invariant laisse un objet invariant. Tout objet est évidemment invariant par l'opération identité. Un objet invariant par une opération A , le sera par l'opération inverse A^{-1} . L'associativité est évidente.

éléments générateurs. Des éléments A, B, C d'un groupe sont dits générateurs si tout élément G du groupe peut s'écrire comme une combinaison de ces éléments :

$$G = A^p B^q C^r. \quad (3.4.1)$$

On peut définir un groupe par la donnée d'un ensemble d'éléments générateurs. Un groupe qui ne contient qu'un élément générateur est dit cyclique.

Classes d'un groupe. Deux opérations de symétrie A et B d'un groupe sont dites conjuguées s'il existe une troisième opération D du groupe telle que :

$$B = D^{-1}AD \quad (3.4.2)$$

Cette notion prend toute son importance dans la théorie des représentations des groupes (voir [16]), mais elle correspond plus intuitivement à l'idée de symétries « équivalentes ». Avec les notations précédentes, on passe de A à B en appliquant l'opérateur D à l'opérateur A . Par exemple dans le groupe de symétrie du cube, les rotations d'ordre trois, dont les axes sont le long des grandes diagonales du cube, sont équivalentes (conjuguées) par une des rotations d'ordre quatre. Ce n'est pas le cas des rotations d'ordre deux du groupe de symétrie du carré ou de l'hexagone : les rotations d'ordre deux passant par le centre des cotés ne sont pas conjuguées à celles passant par les diagonales (voir figure 3.7).

Un sous-ensemble d'éléments conjugués d'un groupe définit une classe. On montre que les classes sont disjointes et forment donc une partition du groupe. Comme l'identité forme une classe à elle seule, les classes non triviales ne sont pas des sous-groupes du groupe considéré.

3.4.2 Les groupes ponctuels

Pour construire tous les groupes ponctuels, il faut trouver les combinaisons possibles des rotations. Cela se fait grâce à la construction d'Euler. On considère trois rotations A_{N_1} ,

3.4. GROUPES

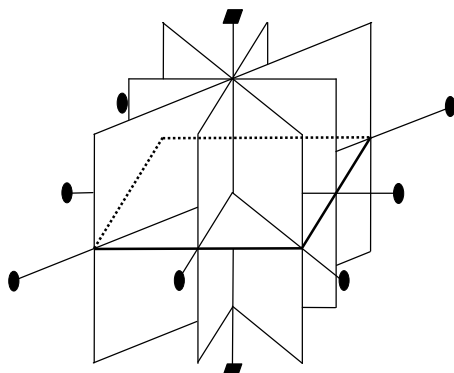


FIGURE 3.6 – Représentation des éléments de symétrie du groupe du carré $4/mmm$.

A_{N_2} et A_{N_3} , telles que leurs trois axes de rotations définissent les sommets d'un triangle sphérique dont les angles valent $\frac{\pi}{N_1}$, $\frac{\pi}{N_2}$ et $\frac{\pi}{N_3}$ (voir fig. 3.5 b)). Les rotations autorisées seront telles que ce triangle et les triangles sphériques obtenus par symétrie « pavent » la sphère. Ce problème a quelque analogie avec celui du pavage du plan par des mailles (voir 4.2) : seules certaines combinaisons de rotations sont possibles. Un raisonnement simple permet de trouver une condition nécessaire pour l'existence des combinaisons de rotations possibles. Les angles du triangle sphérique vérifient l'inégalité

$$\frac{\pi}{N_1} + \frac{\pi}{N_2} + \frac{\pi}{N_3} > \pi. \quad (3.4.3)$$

On obtient donc la condition nécessaire

$$\boxed{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} > 1} \quad (3.4.4)$$

Hormis les solutions triviales de symétrie 1, les seules possibilités sont :

$$N_1 N_2 N_3 = 22N \text{ (avec } N \text{ quelconque)}, 233, 234, 235 \quad (3.4.5)$$

En suivant cette procédure, il faut vérifier que ces possibilités existent réellement en calculant par la trigonométrie sphérique les angles que les axes de rotations font entre eux. Ainsi, pour les possibilités du type $22N$, (de la famille des groupes diédraux) l'axe de rotation de A_N est orthogonal aux axes d'ordre 2. Pour les combinaisons 233, 234, et 235, (famille des groupes multiaxiaux) les axes de rotation s'arrangent comme les axes de symétrie d'un tétraèdre, d'un cube et d'un icosaèdre.

Ces restrictions sont les mêmes pour des combinaisons plus générales (rotations/inversions rotatoires et inversions rotatoires entre elles), car ces combinaisons font intervenir des produits de rotations (voir paragraphe précédent). Par exemple, les combinaisons de réflexions et de rotations ne sont autorisées que si l'axe de rotation et la normale au plan miroir font un des angles défini précédemment.

Il n'y a pas d'impossibilité portant sur l'existence d'une rotation d'ordre quelconque : le nombre de groupes ponctuels est infini. Néanmoins, pour les trois dernières possibilités, qui

correspondent à la famille des groupes multiaxiaux, seules des rotations d'ordre 2,3,4, et 5 sont autorisées.

Les groupes ponctuels sont obtenus en combinant de toutes les manières possibles (voir table) des rotations et des inversions rotatoires³ en suivant les règles obtenues ci-dessus. Les figures 3.7 et 3.8 donnent les représentations géométriques généralement utilisées de certains de ces groupes. Ce sont les projections stéréographiques des éléments de symétrie du groupe, ainsi que celles d'une direction générale et de ses directions équivalentes par les opérations du groupe. Le nombre d'éléments du groupe (sa multiplicité) est aussi égal au nombre de directions équivalentes représentées sur la projection stéréographique. Les symétries du groupe du carré $4/mmm$ - de multiplicité 16 - sont indiquées figure 3.6.

Les groupes ponctuels peuvent être classés en 7 familles (fig. 3.7) suivant leur groupe limite (ou groupe de Curie), c'est-à-dire le groupe obtenu en faisant tendre n vers l'infini (voir 3.4.4).

	Description du groupe	Hermann-Mauguin	Schönflies
I	Une rotation A_n	n	C_n
II	Une rotation A_n et une rotation A_2 orthogonale	$n2$ (n impair) $n22$ (n pair)	D_n
IIIa	Une inversion rotatoire \bar{A}_n	\bar{n}	$C_{3i}, S_4, C_{5i}, C_{3h}$
IIIb	Une rotation et une réflexion M orthogonale	n/m	C_{nh}
IV	Une rotation A_n et une réflexion M parallèle	nm (n impair) nmm (n pair)	C_{nv}
Va	Une inversion rotatoire \bar{A}_n et une réflexion M parallèle	\bar{nm} (n impair) $\bar{n}2m$ (n pair)	D_{3d} D_{2d}, D_{3h}
Vb	Une rotation A_n et des réflexions orthogonales et parallèles	n/mm (n impair) n/mmm (n pair)	D_{nh}
VI	Groupes multiaxiaux sans \bar{A}_n	23, 432, 532	T, O, I
VII	Groupes multiaxiaux avec \bar{A}_n	$m\bar{3}, \bar{4}3m, m\bar{3}m, \bar{5}3m$	T_h, T_d, O_h, I_h

Les groupes du type VII sont les groupes de symétrie des solides platoniciens : le tétraèdre ($\bar{4}3m$), l'octaèdre et le cube ($m\bar{3}m$), le dodécaèdre et l'icosaèdre ($\bar{5}3m$).

Notations des groupes ponctuels Deux notations sont couramment utilisées : elles sont indiquées dans la table ci-dessus. Les notations de Schönflies, surtout utilisées en chimie et en spectroscopie et les notations internationales, dites d'Hermann-Mauguin, plus systématiques et dont sont dérivées les notations des groupes d'espace. Les notations Hermann-Mauguin suivent les règles suivantes :

- Elles donnent les opérations de symétrie qui suffisent pour retrouver toutes les autres, mais pas le minimum nécessaire, pour des raisons de cohérence avec les notations des groupes d'espace. Ce ne sont donc pas, en général, les éléments générateurs du groupe. Par exemple, le groupe noté 222 a une notation redondante, la troisième rotation d'ordre 2 se déduisant des deux premières.

- Elles utilisent la notion de directions de symétrie, dont les définitions dépendent des systèmes. Ces directions sont les directions :

3. à 2 dimensions, les groupes ponctuels sont : 1, 2 (oblique), m , $2mm$ (rectangulaire), 4, $4mm$ (carré), 3, $3m$, 6, $6mm$ (hexagonal).

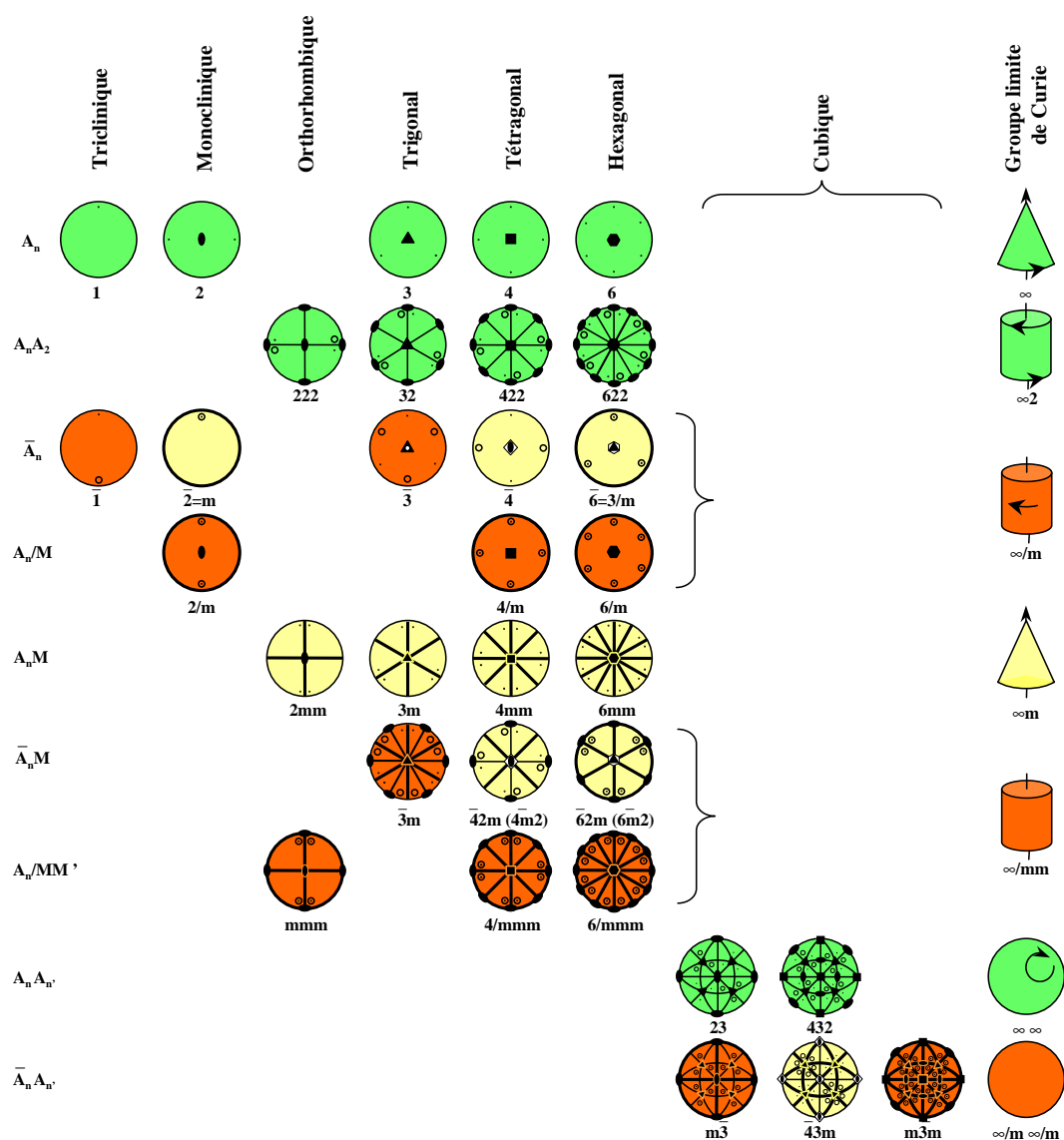


FIGURE 3.7 – Classement des classes de symétries d'orientation en fonction des systèmes cristallins (verticalement) et des groupes limites de Curie (horizontalement). Les groupes propres ou chiraux sont représentés en vert (gris clair), les groupes centrosymétriques en orange (gris foncé) et les groupes impropres en jaune (blanc).

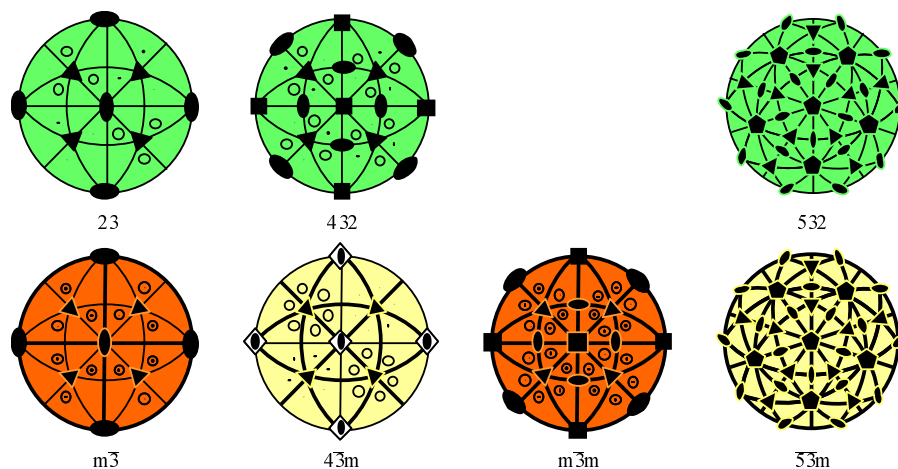


FIGURE 3.8 – Représentations stéréographiques des groupes ponctuels multiaxiaux.

- primaire, la direction de l'axe de plus haut degré de symétrie,⁴
- secondaire, des directions conjuguées de degré immédiatement inférieur, si elles existent,
- tertiaire, d'autres directions conjuguées déduites des deux autres, si elles sont différentes des directions secondaires par symétrie. Pour les groupes du type II, IV et V, si n est impair les directions secondaires et tertiaires sont confondues. La définition de ces directions sera donnée pour chaque système cristallin en 5.3.

- Les directions des miroirs sont celles des normales à leur plan. Les directions des rotations sont celles de leur axe. Le signe « / » indique que le plan du miroir est orthogonal à l'axe de rotation. Par exemple la notation $\frac{2}{m}$ indique la présence d'un miroir, dont le plan est orthogonal à un axe de rotation d'ordre 2. Ces deux opérations de symétrie correspondent à la même direction car la normale au miroir et l'axe de rotation sont parallèles.

Les notations dites étendues ou complètes indiquent toutes les rotations et les miroirs orthogonaux, si ceux-ci existent. Par exemple la notation $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ est une notation étendue, et mmm la notation réduite correspondante. Les notations internationales privilégient les notations réduites par rapport aux notations étendues. Le groupe $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ sera donc plutôt noté mmm . De même, les groupes $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ et $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ sont respectivement notés $\frac{4}{m}mm$ et $\frac{6}{m}mm$.

Il est utile de noter qu'un groupe contenant une rotation d'ordre pair et une réflexion est centrosymétrique. En effet, si un groupe contient une rotation A_n d'ordre n pair, il contient une rotation A_2 . Comme la combinaison d'une rotation d'ordre 2 et d'une réflexion donne une inversion, le groupe est centrosymétrique.

4. Il existe deux exceptions à cette règle, les groupes cubiques 23 , et $m\bar{3}$. La direction primaire est la direction de plus haute symétrie **du réseau cubique associé**, *i.e.* la direction des axes d'ordre 4. Cette notation permet d'éviter la confusion avec les groupes trigonaux 32 , $3m$ et $\bar{3}m$.

3.4.3 Autre classification des groupes.

Groupes propres, énantiomorphes, ou chiraux. Ces groupes ne contiennent que des opérations de symétrie directe. Un objet dont la symétrie est décrite par un tel groupe est dit chiral. C'est-à-dire qu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir. Ce terme vient du grec « Kheir » qui veut dire main (voir § 16) car les mains sont des objets chiraux.

Groupes impropres. Ce sont les groupes qui contiennent des opérations de symétrie indirectes sauf l'inversion.

Groupes centrosymétriques. Ce sont les groupes contenant l'inversion.

Ce classement est résumé dans le tableau ci-dessous (voir aussi fig. 3.7).

Groupes	Propres	Impropres	Centrosymétriques
Binaires			
Uniaxiaux cycliques	1, 2		$\bar{1}$
Uniaxiaux non cycliques		m	$2/m$
Diédraux		$2mm$	mmm
Uniaxiaux ($n > 2$)			
Cycliques	n	\bar{n} (n pair)	\bar{n} (n impair)
Non cycliques			n/m (n pair)
Diédraux ($n > 2$)			
		nmm (n pair)	
		nm (n impair)	
	$n2$ (n impair)	$\bar{n}2m$ (n pair)	$\bar{n}m$ (n impair)
	$n22$ (n pair)		n/mmm (n pair)
Multiaxiaux			
Cubiques T	23	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}$
Cubiques O	432		$m\bar{3}m$
Icosaédriques	532		$\bar{5}3m$

3.4.4 Groupes ponctuels continus. Groupes limites (de P. Curie)

On introduit l'opérateur de rotation A_∞ , limite des rotations d'ordre n quand n tend vers l'infini. Cet opérateur décrit la symétrie d'objet ayant un axe de révolution. Les groupes contenant ces axes de révolution sont les groupes limites des groupes ponctuels, introduits par P. Curie en 1894 (voir fig. 3.7).

Groupe	Figure	Grandeur physique
∞	Cône tournant	Vecteur axial et vecteur polaire parallèles.
$\infty 2$	Cylindre tordu	Tenseur axial d'ordre 2 (activité optique).
∞/m	Cylindre tournant	Vecteur axial (champ magnétique \mathbf{B}).
∞m	Cône	Vecteur polaire (champ \mathbf{E} , force \mathbf{F}).
∞/mm	Cylindre	Tenseur polaire ordre 2 (susceptibilité).
$\infty\infty$	Sphère tournante	Scalaire axial (masse magnétique, chiralité).
$\infty/m\infty/m$	Sphère	Scalaire polaire (pression, masse).

Chapitre 4

Ordre périodique à grande distance

4.1 Notion de maille

On définit un cristal périodique comme l'association d'un **réseau** et d'un **motif** placé en chaque nœud du réseau.

- Un réseau est un ensemble de points appelés nœuds, dont les positions sont données par

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (4.1.1)$$

ou $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sont des vecteurs formant une base de l'espace et u, v, w sont des entiers.

- Le motif est l'ensemble des atomes associés à chaque nœud du réseau.

Une translation de réseau est également définie par $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$. C'est une opération de symétrie car elle laisse le réseau invariant. L'ensemble des opérations de translation muni de l'addition forme un groupe.

Une maille est un volume qui pave l'espace sans vide ni recouvrement si on lui applique un ensemble de translations du réseau. La maille sera dite « primitive » si elle ne contient qu'un seul nœud du réseau. La maille la plus utilisée est parallélépipédique et définie à partir des vecteurs de base $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$. Les paramètres du réseau sont les modules des vecteurs de base, notés (a, b, c) , et les angles (α, β, γ) que forment ces vecteurs entre eux : $\alpha = \widehat{(\mathbf{b}, \mathbf{c})}$, $\beta = \widehat{(\mathbf{c}, \mathbf{a})}$, $\gamma = \widehat{(\mathbf{a}, \mathbf{b})}$. La figure 4.1 représente une maille quelconque et donne les définitions des paramètres de réseau.

Il peut être plus intéressant de faire un autre choix pour les vecteurs de base, pour des raisons de symétrie. On parlera de maille multiple si le parallélépipède formé par $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ contient plus d'un nœud¹. Un exemple de maille double est donné figure 4.2.

Les mailles *conventionnelles* sont les mailles (voir paragraphe 4.2.1) :

P :	Primitives
F :	Faces centrées
I :	Centrées
A,B,C :	Faces centrées (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{a}, \mathbf{c}) ou (\mathbf{a}, \mathbf{b})

Une maille primitive ou multiple est une maille *élémentaire* (*unit cell*).

1. Pour compter les nœuds contenus dans une maille, il est parfois plus simple de translater celle-ci.

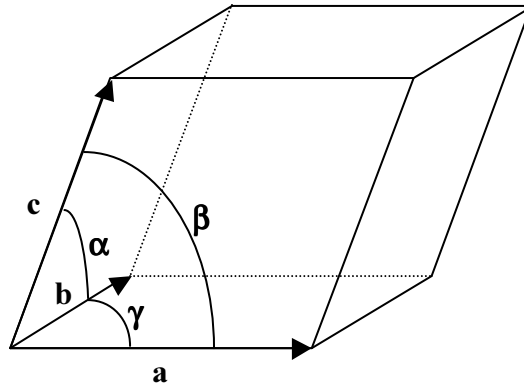
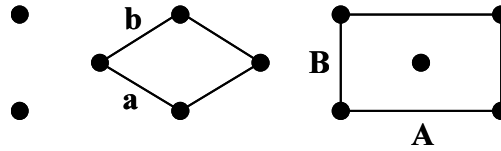


FIGURE 4.1 – Exemple de maille triclinique.

FIGURE 4.2 – Exemple de maille primitive (\mathbf{a}, \mathbf{b}) et de maille multiple double (\mathbf{A}, \mathbf{B}) pour un réseau à 2 dimensions.

4.1.1 Maille de Wigner-Seitz

La maille de Wigner-Seitz d'un réseau est l'ensemble des points plus proches de l'origine que de n'importe quel autre point. C'est une maille primitive et elle a la symétrie du réseau (la classe de symétrie d'un réseau est celle de sa maille de Wigner-Seitz). En général, cette maille n'est pas parallélépipédique. C'est un cas particulier d'un polygone de Voronoï, qui se définit de la même manière que la maille de Wigner-Seitz pour un ensemble quelconque de points. Cette maille joue un grand rôle en physique des solides : la zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

4.2 Symétries ponctuelles dans les réseaux

Bien qu'étant des objets infinis, tous les réseaux sont invariants par certaines symétries ponctuelles. L'origine des symétries ponctuelles sera prise sur un nœud quelconque du réseau. Dans la suite, nous allons classer les réseaux suivant leur symétrie. Il faut donc d'abord trouver quelles sont les symétries compatibles avec la périodicité tridimensionnelle d'un réseau. Nous commencerons par démontrer que : seules les rotations d'ordre **1, 2, 3, 4, et 6** sont compatibles avec la périodicité de translation.

- Lemme : Tout axe de symétrie A_n est orthogonal à un plan réticulaire (voir figure 4.3).

Si $n > 3$. On applique la rotation A_n à un vecteur quelconque. Comme $n \neq 2$ cette opération génère au moins 3 nœuds, qui définissent un plan réticulaire.

Si $n = 2$. On considère une rotation A_2 ainsi que A'_2 obtenue par une translation quelconque \mathbf{T} . Un nœud qui n'est pas situé dans le plan défini par les axes de rotation de A_2 et A'_2 , se transformera par A_2 et A'_2 en deux points. Ces trois nœuds définissent un plan

orthogonal à l'axe de rotation de A_2 .

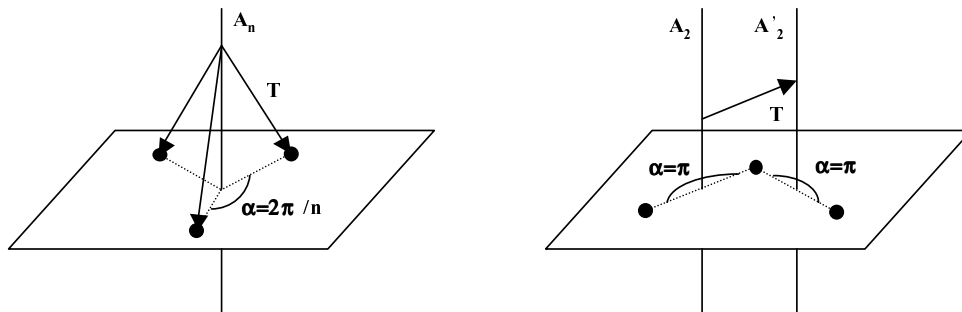


FIGURE 4.3 – Un axe de rotation d'ordre n est orthogonal à un plan réticulaire.

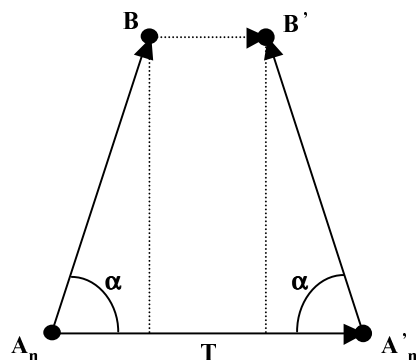


FIGURE 4.4 – Construction servant à démontrer que les axes d'ordre égal à 5 et supérieur à 6 sont interdits dans un réseau périodique.

- Démonstration :

On se place dans le plan réticulaire orthogonal à l'axe de rotation de A_n (figure 4.4). On translate A_n d'un vecteur de translation \mathbf{T} , le plus court dans la direction $\hat{\mathbf{T}}$, ce qui donne un autre axe d'ordre n : A'_n . En appliquant A_n à \mathbf{T} et A'_n à $-\mathbf{T}$, on obtient deux autres points B et B' tels que :

$$\overrightarrow{BB'} = \mathbf{T} - 2\mathbf{T} \cos(\alpha) \tag{4.2.1}$$

Comme \mathbf{T} est le vecteur de translation le plus court, la condition de périodicité est : $\overrightarrow{BB'} = m\mathbf{T}$ (m entier). Donc :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} - 2\mathbf{T} \cos(\alpha) &= m\mathbf{T}, \text{ soit} & (4.2.2) \\ \cos(\alpha) &= (m-1)/2, \text{ ou} \\ \cos(\alpha) &= \frac{p}{2} \end{aligned}$$

Les opérateurs A_n compatibles avec la périodicité correspondent donc aux nombres p autorisés par cette équation. Ils sont au nombre de 5 :

p	$\cos(\alpha)$	α	$n = \frac{2\pi}{\alpha}$	$\overrightarrow{BB'}$
-2	-1	π	2	$3\mathbf{T}$
-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{2\pi}{3}$	3	$2\mathbf{T}$
0	0	$\frac{\pi}{2}$	4	\mathbf{T}
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{\pi}{3}$	6	0
2	1	0	1	$-\mathbf{T}$

Ceci prouve l'incompatibilité des axes d'ordre 5 et supérieur à 6 avec la périodicité d'un réseau. Cette démonstration est valable dans le plan ou dans l'espace.

Il est clair qu'un réseau est centrosymétrique car si un nœud (u, v, w) appartient au réseau le nœud $(-u, -v, -w)$ appartient au réseau. De plus, si un réseau est invariant par une réflexion, son plan de symétrie est un plan réticulaire du réseau. On a donc les mêmes conditions que ci-dessus pour les inversions rotatoires. Ces conditions permettent de construire tous les types de réseaux.

4.2.1 Les différents modes de réseau (les systèmes de Bravais)

Pour trouver les types de réseaux possibles, on s'intéresse d'abord aux réseaux bidimensionnels². Ceux-ci sont utilisés pour étudier les ordres bidimensionnels dans les cristaux liquides ou pour l'étude des surfaces. Dans le plan, il y a cinq types de réseaux appelés modes de réseaux (voir fig. 4.5) : le réseau oblique (symétrie 2), rectangulaire primitif et rectangulaire centré (symétrie 2m), carré (symétrie 4m) et hexagonal (symétrie 6m). Les réseaux ayant les mêmes symétries ponctuelles forment un **système de Bravais** (ou réticulaire). Il y a quatre systèmes de Bravais bidimensionnels (oblique, rectangle, carré et hexagonal).

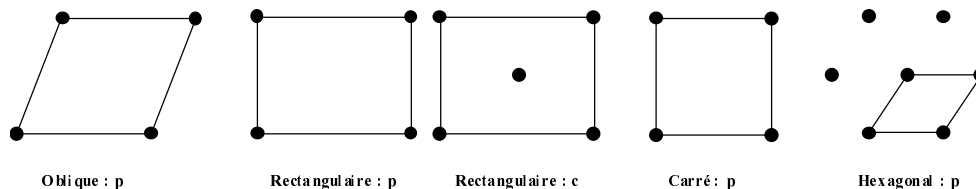


FIGURE 4.5 – Les 5 réseaux de Bravais bidimensionnels.

à partir de ces réseaux bidimensionnels, les réseaux de l'espace se construisent en empilant les réseaux 2D dans une troisième direction. On trouve qu'il y a 14 modes de réseau, regroupés en 7 systèmes de Bravais (Bravais 1848) : ce sont les 14 réseaux de Bravais. Les réseaux obliques donnent les réseaux monocliniques, les réseaux rectangulaires les réseaux orthorhombiques, les réseaux carrés donnent les réseaux tétragonaux, les réseaux hexagonaux 2D les réseaux rhomboédriques et hexagonaux. Les réseaux cubiques s'obtiennent par empilement de réseaux rectangulaires, carrés ou hexagonaux. Ces modes de réseau, leurs caractéristiques et leur groupe ponctuel sont indiqués dans la table suivante et représentés figure 4.6 :

2. à une dimension il n'y a évidemment qu'un seul type de réseau, de symétrie $\bar{1}$.

Système de Bravais	Modes	Paramètres	Symétrie réseau
Triclinique	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$
Monoclinique	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$	$2/m$
Orthorhombique	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$2/mmm$
Rhomboédrique	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$	$\bar{3}m$
Tétragonal	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
Hexagonal	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
Cubique	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$

Il est important de noter que les nœuds qui ne sont pas aux sommets des mailles multiples sont strictement équivalents aux autres. On peut toujours décrire un réseau par une maille primitive. La figure 4.7 donne les mailles primitives rhomboédriques des trois modes du système cubique.

Les mailles conventionnelles ont la symétrie de leur réseau à l'exception de la maille P du système hexagonal, qui n'a pas la forme d'un prisme à base hexagonale. Les vecteurs de base \mathbf{a} et \mathbf{b} de la maille de ce système font, par convention, un angle de 120° .

Les classes de symétrie d'orientation peuvent être classées en fonction de leur relation groupe/sous-groupe comme indiqué figure 4.8. Cette classification, surtout utile pour l'étude des transitions de phase (voir § 9), permet de voir quand il est possible de passer par une déformation continue d'un système à un autre. Ainsi, une transition faisant passer du système cubique au système hexagonal ne peut être que discontinue, donc du premier ordre.

4.2.2 Les classes de symétrie (les systèmes cristallins)

Les groupes ponctuels compatibles avec la périodicité des réseaux sont appelés **classes de symétrie** ou **groupes ponctuels cristallographiques**. Ce sont les groupes qui ne contiennent pas d'opérations de symétrie incompatibles avec la périodicité. Ils sont au nombre de 32. Ces classes décrivent les symétries d'orientation des cristaux périodiques. En effet, l'introduction d'un motif dans un réseau peut donner un cristal de symétrie d'orientation différente de celle du réseau, en général plus basse.

Dans les conventions internationales, les cristaux sont classés en fonction de leurs symétries ponctuelles. La figure 3.7 donne les projections stéréographiques des 32 classes de symétrie. Ces classes sont classées en 7 **systèmes cristallins** (verticalement dans la figure). Ces systèmes cristallins sont les mêmes que les systèmes de Bravais sauf pour le système trigonal : un cristal de symétrie trigonale peut avoir un réseau rhomboédrique (R) ou hexagonal (P). Le cas d'un réseau hexagonal pouvant donner un cristal de symétrie trigonale est la seule exception et la seule ambiguïté de ce classement.

Système cristallin	Symbole	Réseau de Bravais
Triclinique	a	aP
Monoclinique	m	mP, mC
Orthorhombique	o	oP, oI, oC, oF
Tétragonal	t	tP, tI
Trigonal	h	hP (hexagonal), hR (rhomboédrique)
Hexagonal	h	hP
Cubique	c	cP, cI, cF

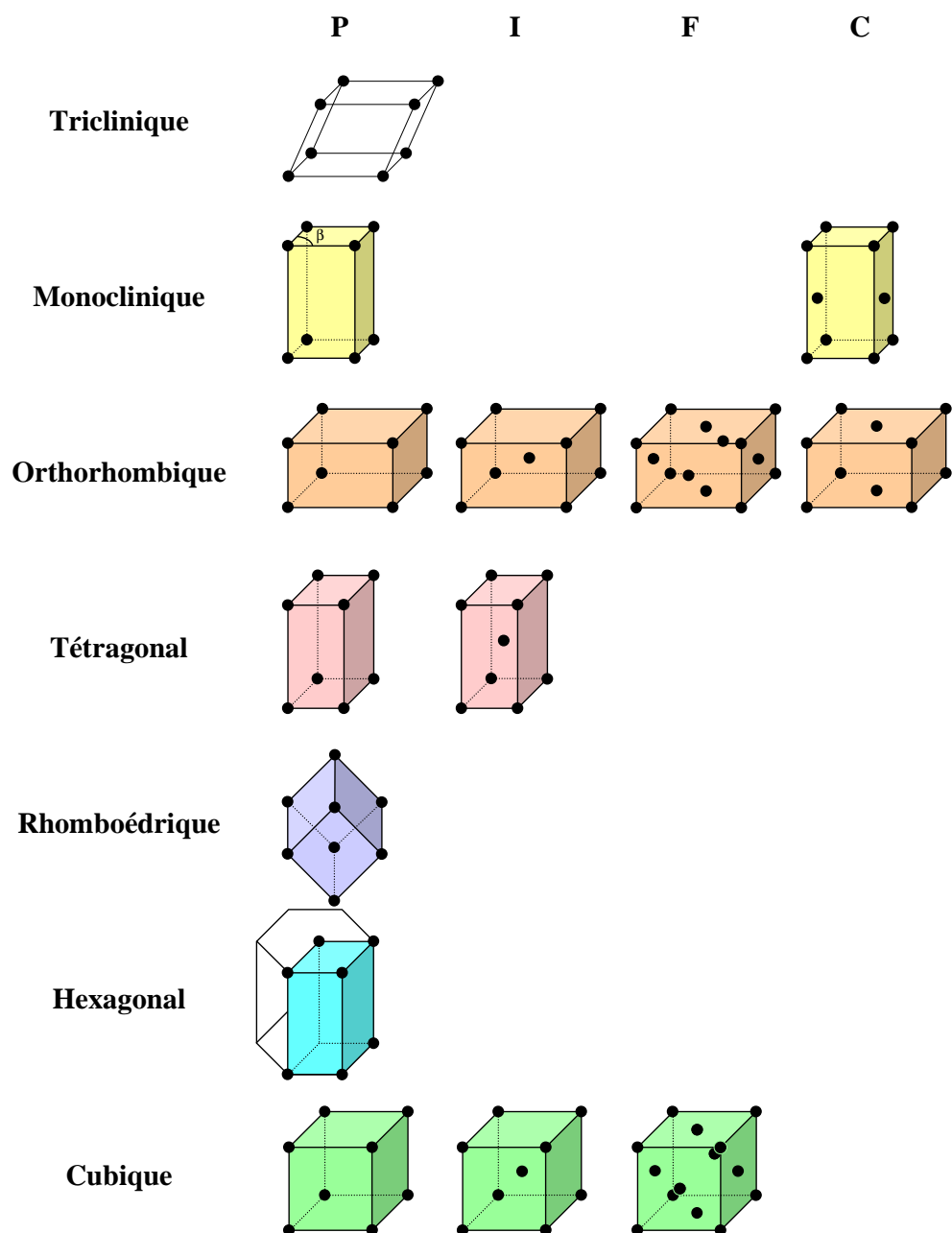


FIGURE 4.6 – Les 14 réseaux de Bravais, classés en 7 systèmes de Bravais ou systèmes réticulaires.

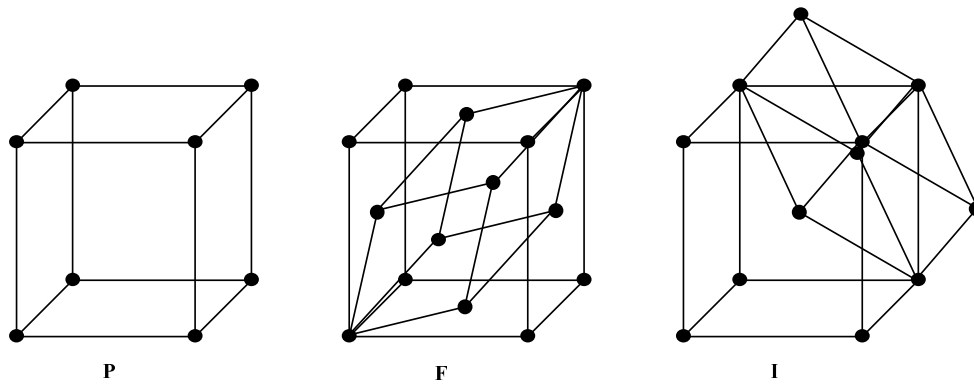


FIGURE 4.7 – Mailles primitives des réseaux du système cubique.

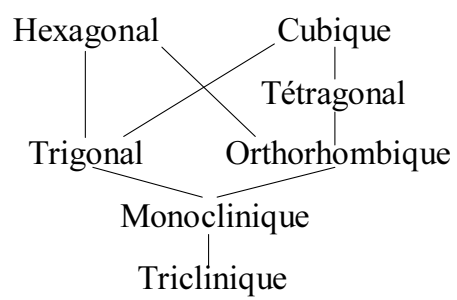


FIGURE 4.8 – Relation entre les 7 systèmes.

Parmi les classes d'un système, les classes ayant la symétrie du réseau s'appellent les classes holoédres. On peut ensuite classer les classes de symétries suivant leur relation de groupe/sous-groupe avec les classes holoédres. Les classes hémiedres ont la moitié des éléments de symétrie du réseau, les classes tétartoédres en ont le quart.

Par exemple dans le système tétragonal (appelé parfois quadratique), la classe holoèdre est $4/mmm$, de multiplicité 16. Les classes hémiedres, de multiplicité 8, sont $\bar{4}2m$, $4mm$, $4/m$ et 422 . Les classes tétartoédres, de multiplicité 4, sont 4 et $\bar{4}$.

4.3 Rangées et plans réticulaires

4.3.1 Rangées.

Tous les nœuds d'un réseau peuvent se regrouper en rangées parallèles. Ces rangées ont une direction $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, que l'on note $[uvw]$, u, v , et w étant premiers entre eux. Une direction $[uvw]$ et les directions équivalentes par symétrie sont notées $\langle uvw \rangle$. Par exemple dans un réseau cubique les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ sont équivalentes et sont notées $\langle 100 \rangle$. Ce n'est pas vrai dans le système orthorhombique.

4.3.2 Plans réticulaires

Les nœuds du réseau sont regroupés en plans réticulaires identiques et équidistants. Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans réticulaires parallèles formant un feuilletage du réseau, c'est-à-dire contenant tous les nœuds du réseau. On montrera à la section 6.3.4, que pour une famille de plans donnée, le plan réticulaire le plus proche de l'origine (voir fig. 6.3) coupe les axes de la maille en

$$\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}. \quad (4.3.1)$$

h, k , et l sont des entiers appelés indices de Miller (1839). La famille de plans correspondante est notée (hkl) et les familles de plans équivalentes par symétrie sont notées $\{hkl\}$. Par exemple, dans un réseau cubique la famille (110) est équivalente à $(\bar{1}\bar{1}0)$, (101) , $(10\bar{1})$, (011) et $(01\bar{1})$: l'ensemble de ces familles de plan seront notées $\{110\}$.

Les plans de type (hkl) sont espacés de d_{hkl} appelée distance interréticulaire. Si on appelle $N(hkl)$ la densité de nœuds par plan, $N(hkl)/d_{hkl}$ est la densité volumique de nœuds. Comme c'est une constante pour un réseau donné, les plans denses sont très espacés et les plans peu denses sont très serrés. D'après la définition des indices de Miller, les plans sont d'autant plus serrés qu'ils ont des indices élevés. Les plans denses ont donc des faibles indices de Miller h, k, l . Cette remarque a son importance pour étudier le facettage des cristaux. En effet, on observe que les plus grandes faces des cristaux correspondent à de faibles indices de Miller. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour satisfaire les liaisons des atomes en surface, la densité de la surface doit être grande.

Les cristaux ont en général une forme polyédrique composée de faces planes. Les orientations de ces faces suivent des lois, énoncées à la fin du XVIII^e siècle par Romé de l'Isle (1783) et l'abbé Haüy (1784).

- **La loi de Romé de l'Isle**, ou loi de la constance des angles.

Pour un type de cristal donné, les angles que font les faces entre elles sont constants, quelle que soit la forme du cristal.

- **La loi d'Haüy**, ou loi des troncatures rationnelles simples.

On considère trois arêtes non-coplanaires d'un cristal, concourantes en un point O . Pour deux faces données, les intersections avec ces trois arêtes P_1, P_2, P_3 et P'_1, P'_2, P'_3 vérifient³ :

$$\frac{OP_1}{OP'_1} : \frac{OP_2}{OP'_2} : \frac{OP_3}{OP'_3} = h : k : l \quad (4.3.2)$$

Si une face est choisie telle que ses intersections avec les arêtes définissent les vecteurs unités, les entiers h, k , et l sont les indices de Miller.

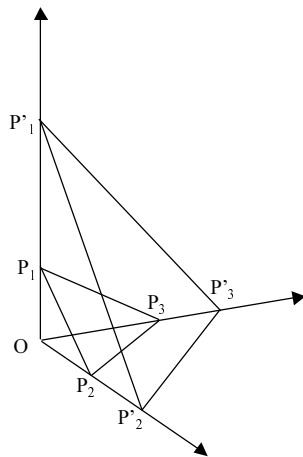


FIGURE 4.9 – L'intersection de deux plans réticulaires définis par $OP_1P_2P_3$ et $OP'_1P'_2P'_3$ avec trois arêtes d'un cristal.

3. Cette notation signifie que les rapports du types $\frac{OP_1}{OP'_1} : \frac{OP_2}{OP'_2}$ sont rationnels, égaux à $h_1 : h_2$.

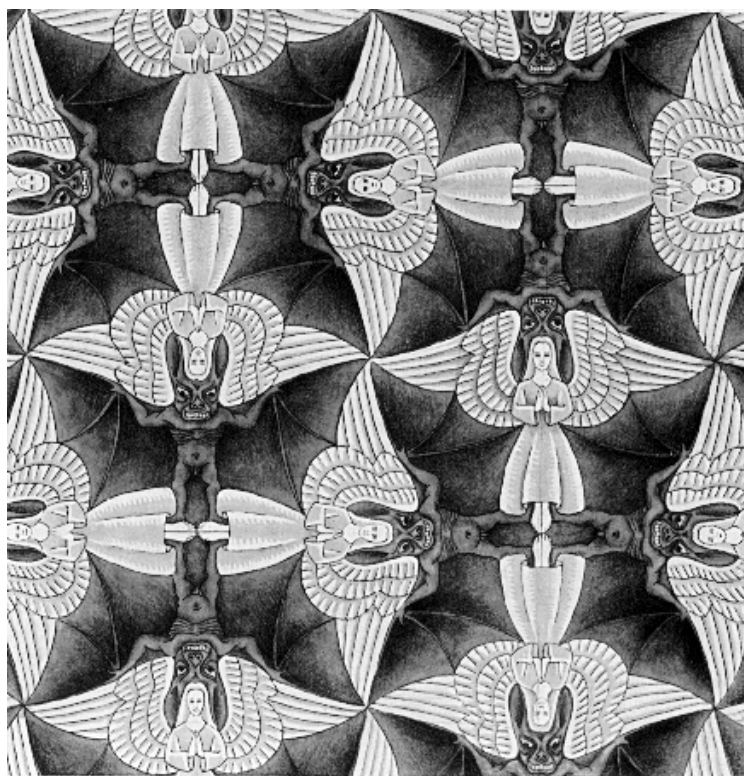


FIGURE 4.10 – « Anges et démons ». Gravure de Maurits Cornelis Escher, artiste néerlandais né en 1898. Escher a dessiné des centaines de gravures d'inspiration géométrique. En particulier, il a créé des pavages illustrant chacun des groupes d'espace du plan. « Anges et démons » est un pavage du système carré (groupe $p4gm$), possédant une symétrie d'ordre 4 et des réflexions avec et sans glissement.

Chapitre 5

Symétries de position : groupe d'espace

5.1 Introduction

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que les symétries d'orientation, c'est-à-dire les isométries qui laissent invariantes des **directions** ou des vecteurs. Elles sont utilisées pour étudier les symétries macroscopiques des solides. Les symétries microscopiques d'un cristal sont appelées symétries de position. Elles laissent invariantes les **positions** des atomes du cristal et les nœuds d'un réseau infini. Ces opérations sont donc également des isométries.

Les isométries de positions se décomposent en un opérateur linéaire O (rotation ou réflexion rotatoire), et une translation (d'un vecteur \mathbf{t}). Ces nouvelles opérations seront notées (O, \mathbf{t}) . En principe les opérations O agissent sur des points, mais nous les identifierons dans ce chapitre aux opérations ponctuelles définies précédemment. La différence principale est qu'une opération de symétrie de position occupe une position donnée dans l'espace. Ainsi, l'opérateur O dépend des vecteurs de base, et le vecteur \mathbf{t} de l'origine de l'espace.

Les opérations de symétrie de position sont donc des rotations ou des réflexions rotatoires (O, \mathbf{o}) , des translations (E, \mathbf{t}) , ou des compositions des deux (O, \mathbf{t}) . La figure 5.1 donne des exemples de symétrie de position dans un cristal ou un réseau.

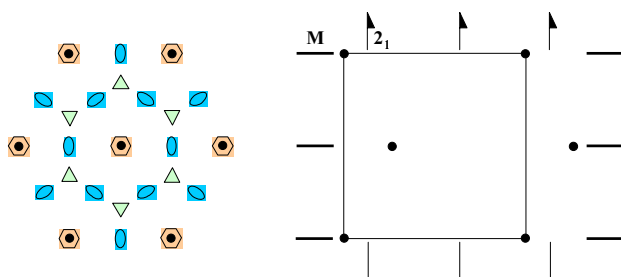


FIGURE 5.1 – Exemples de symétries de position dans un réseau hexagonal (à gauche). Les symboles représentant les rotations ont une orientation différente quand il ne sont pas reliés par une translation du réseau. À droite, un motif à deux atomes dans un réseau rectangulaire génère une translation hélicoïdale.

5.2 Opérations de symétrie non-symorphiques

Pour trouver les nouvelles opérations de symétrie (O, \mathbf{t}) que l'on peut générer, on décompose la translation \mathbf{t} en une translation parallèle \mathbf{t}_{\parallel} à l'élément de symétrie de O , et une translation perpendiculaire \mathbf{t}_{\perp} . On montre facilement que si l'on applique n fois l'opération (O, \mathbf{t}) , on effectue l'opération $(O^n, O^{n-1}(\mathbf{t}) + \dots + O(\mathbf{t}) + \mathbf{t})$. En remarquant que $O(\mathbf{t}_{\parallel}) = \mathbf{t}_{\parallel}$ et $O^{N-1}(\mathbf{t}_{\perp}) + \dots + O(\mathbf{t}_{\perp}) + \mathbf{t}_{\perp} = 0$ si N est l'ordre de O , on peut écrire pour une opération d'ordre N :

$$(O, \mathbf{t})^N = (O^N, N\mathbf{t}_{\parallel}) \quad (5.2.1)$$

Cette équation permet de montrer qu'il y a des contraintes sur le vecteur \mathbf{t}_{\parallel} , comme nous le verrons ci-dessous. Par contre, une opération O suivie d'une translation \mathbf{t}_{\perp} est équivalente à une opération O translaturée. Par exemple, un petit schéma permet de voir qu'une réflexion suivie d'une translation \mathbf{t}_{\perp} est équivalente à une réflexion décalée du vecteur $\mathbf{t}_{\perp}/2$. Nous ne considérerons donc dans la suite que les opérations du type $(O, \mathbf{t}_{\parallel})$, que nous noterons implicitement (O, \mathbf{t}) .

Symbole	Représentation graphique		Nature de la translation
m	Normal au plan du dessin	Parallèle	plan ordinaire, sans translation.
a, b			$a/2$ le long de x ou $b/2$ le long de y
c			$c/2$ le long de z ; $(a + b + c)/2$ le long de $[111]$ en axes rhomboédriques
n			$(a + b)/2$ ou $(b + c)/2$ ou $(a + c)/2$ ou $(a + b + c) / 2$ (quadratique et cubique)
d			$(a \pm b) / 4$ ou $(b \pm c) / 4$ ou $(c \pm a) / 4$ ou $(a \pm b \pm c) / 4$ (quadratique et cubique)

Les axes a et b sont dans le plan de projection.

FIGURE 5.2 – Description et notation des réflexions avec glissement.

5.2.1 Réflexions avec glissement.

Supposons que O soit une réflexion M . La opération (M, \mathbf{t}) composée à elle-même donne $(MM, \mathbf{t} + \mathbf{t}) = (E, 2\mathbf{t})$. Ce nouvel opérateur laisse le cristal invariant si et seulement si $2\mathbf{t} = \mathbf{T}$ est un vecteur de translation du réseau. Donc l'opérateur $(M, \mathbf{T}/2)$ est une nouvelle opération de symétrie de position, appelée réflexion avec glissement, ou miroir de glissement (fig. 5.4). La translation sera $\mathbf{a}/2$, $\mathbf{b}/2$, ou $\mathbf{c}/2$ si T est le long des axes de la maille. Dans le cas de mailles multiples, cette translation pourra être plus compliquée, par exemple $(a \pm b)/4$ pour une réflexion de type d (comme diamant). La table 5.2 donne les réflexions avec glissement conventionnelles ainsi que leurs notations.

Symbole	Représentation graphique	Symbole	Représentation graphique	Symbole	Représentation graphique
$\bar{1}$	○	3_2	▲	6	⬠
2	● N → P	$\bar{3}$	△	6_1	⬠
2_1	● N → P	4	◆	6_2	⬠
3	▲	4_1	◆	6_3	⬠
3_1	▲	4_2	◆	6_4	⬠
		4_3	◆	6_5	⬠
		$\bar{4}$	◆	$\bar{6}$	⬠

FIGURE 5.3 – Symboles utilisés pour représenter les rotations, inversions rotatoires et translations rotatoires.

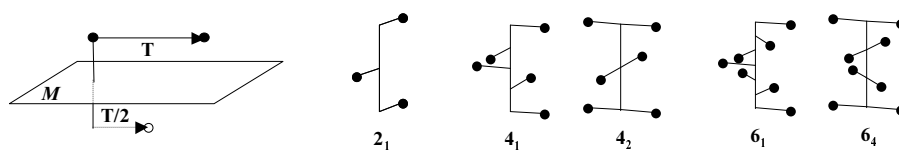


FIGURE 5.4 – Représentation schématique d'une réflexion avec glissement (à gauche), et de quelques translations hélicoïdales.

5.2.2 Translations hélicoïdales.

(A_N, \mathbf{t}) est une rotation de $2\pi/N$ suivie d'une translation. En appliquant N fois (A_N, \mathbf{t}) , on obtient l'opération $(E, N\mathbf{t})$. $N\mathbf{t}$ doit être une translation du réseau $m\mathbf{T}$ si \mathbf{T} est le vecteur de translation le plus court dans la direction de l'axe de symétrie de A_N . \mathbf{t} est donc de la forme $\mathbf{t} = m\mathbf{T}/N$. Ces opérations de symétries s'appellent des translations hélicoïdales (fig. 5.4). Avec une rotation d'ordre 4 selon l'axe \mathbf{c} , la translation ne peut être que $\mathbf{c}/4$, $2\mathbf{c}/4$, ou $3\mathbf{c}/4$.

Ces opérations de symétrie sont notées : N_m , où N est l'ordre de la rotation A_N et m représente la translation de $m\mathbf{c}/N$, \mathbf{c} étant la période dans la direction de l'axe. Les notations conventionnelles sont données dans la table ci-contre.

Les opérations de symétries précédentes (réflexions avec glissement et translation hélicoïdales) sont dites non-symorphiques. Les autres (rotations, inversion, réflexions, inversions rotatoires) sont parfois appelées symorphiques.

5.3 Groupes d'espace

L'ensemble des opérations de symétrie de position (O, \mathbf{t}) qui laissent invariant un cristal parfait infini, muni de la loi de composition des opérations de symétries forme un groupe que l'on appelle **groupe d'espace**. En cherchant toutes les combinaisons possibles de ces opérations de symétrie pour chaque système cristallin, on trouve qu'il existe 230 groupes d'espace.

5.3.1 Notation des groupes d'espace.

On note le mode de réseau, puis les éléments de symétrie suivant les mêmes conventions que les classes de symétries, en utilisant les définitions des directions de symétries conventionnellement tabulées (voir table ci-dessous) et les notations des opérations de symétries précédemment définies.

Système cristallin	primaire	secondaire	tertiaire
Triclinique	/	/	/
Monoclinique	Axe 2, (b ou c)	/	/
Orthorhombique	/	/	/
Tétraгонаl	Axe 4, b	a, c	bissectrices des directions secondaires
Trigonal	Axe 3	Axe 2	
Hexagonal	Axe 6, c	a, a + b, b	bissectrices des directions secondaires
Cubique	Axes 4 $\langle 100 \rangle$	Axe 3 $\langle 111 \rangle$	Axe 2 $\langle 110 \rangle$

Les éléments indiqués sont en général (mais pas toujours!) les éléments générateurs du groupe d'espace. Par exemple, la notation du groupe n° 73, du système tétraгонаl :

$$I4_1/amd, \quad (5.3.1)$$

signifie que le réseau est centré, qu'il existe un axe hélicoïdal 4_1 le long de la direction primaire Oz et un miroir de glissement a normal à cette direction, un miroir simple m orthogonal à la direction secondaire qui est la direction des axes de la maille tétraгонаle, et un miroir diamant dans la direction tertiaire qui est la direction des diagonales de la maille. Ces quatre éléments ainsi que les quatre translations $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ forment un ensemble d'éléments générateurs de ce groupe

La classe de symétrie d'un cristal et son groupe d'espace sont simplement reliés. Soit une direction définie par un vecteur \mathbf{T} et deux points F et G tels que $\overrightarrow{FG} = \mathbf{T}$. Soit une opération de symétrie du groupe d'espace (O, \mathfrak{t}) . Cette opération transformera les points F et G , en F' et G' tels que $\overrightarrow{F'G'} = O(\mathbf{T})$. O est donc une opération de symétrie ponctuelle du cristal : elle appartient à la classe de symétrie du cristal. Ceci montre que pour obtenir la classe de symétrie à partir du groupe d'espace, il suffit d'enlever les translations des éléments indiqués dans la notation du groupe d'espace. Cette transformation est un des avantages des notations internationales. Ainsi, la classe de symétrie du groupe $I4_1/amd$ est $4/mmm$.

Les 230 groupes d'espace sont classés dans les « International Tables for Crystallography » (ref. [26]), dont une page est présentée fig. 5.5. Les indications données par ces tables sont les suivantes :

1- Notation Hermann-Mauguin réduite. Notation de Schoenflies. Classe de symétrie d'orientation. Système cristallin.

2- Numéro du groupe d'espace. Notation Hermann-Mauguin étendue. Symétrie de la fonction de Patterson.

3- Diagrammes du groupe d'espace, consistant en une ou plusieurs projection des éléments de symétrie et une illustration d'un ensemble de points équivalents en position générale.

4- Position de l'origine dans la maille.

5- Unité asymétrique. C'est le volume minimum de la maille dont la connaissance permet de reconstruire le cristal en lui appliquant les symétries du groupe.

6- Opérations de symétrie du groupe.

7- Ensemble d'éléments générateurs du groupe.

8- Position générale de Wickoff.

9- Symétrie 2D de projections spéciales du groupe.

5.3.2 Classement des groupes d'espaces

Les groupes d'espace sont classés selon les mêmes systèmes cristallins que les classes de symétrie. Un groupe d'espace appartient à un système si sa classe appartient à ce système. Parmi les groupes d'espace, on en distingue 73 symmorphiques et 157 non-symmorphiques.

- Les groupes symmorphiques sont tels que les éléments de symétrie des opérations O soient concourants. Les éléments générateurs sont symmorphiques (rotations, inversions rotatoires). Ces groupes sont les plus intuitifs, on peut les visualiser en plaçant une figure finie d'une classe de symétrie donnée au nœuds du réseau. Par exemple, le cuivre, de structure compacte cubique faces centrées a le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, de même que la structure du sel NaCl. Le groupe d'espace d'une perovskite est $Pm\bar{3}m$. La notation des groupes symmorphiques se compose du mode de réseau et de la notation de la classe de symétrie.
- Les groupes non-symmorphiques contiennent des éléments non-symmorphiques dus au motif. Parmi les éléments générateurs, il y a au moins un élément non-symmorphique.

Comment trouver le groupe d'espace d'une structure ?

- Trouver la maille et le mode de réseau conventionnel (P (ou R), I, F, A, B, C), en cherchant les points équivalents dans la maille. En déduire le système cristallin. (Un seul problème possible : un cristal à réseau hexagonal peut faire partie du système trigonal. Si le réseau est hexagonal, vérifier s'il existe un axe d'ordre 6 (ou $\bar{6}$) ou un axe d'ordre 3 (ou $\bar{3}$), dont la présence définit le système hexagonal ou trigonal).

- Repérer les directions de symétrie (primaires, secondaires et tertiaires), qui sont conventionnelles.

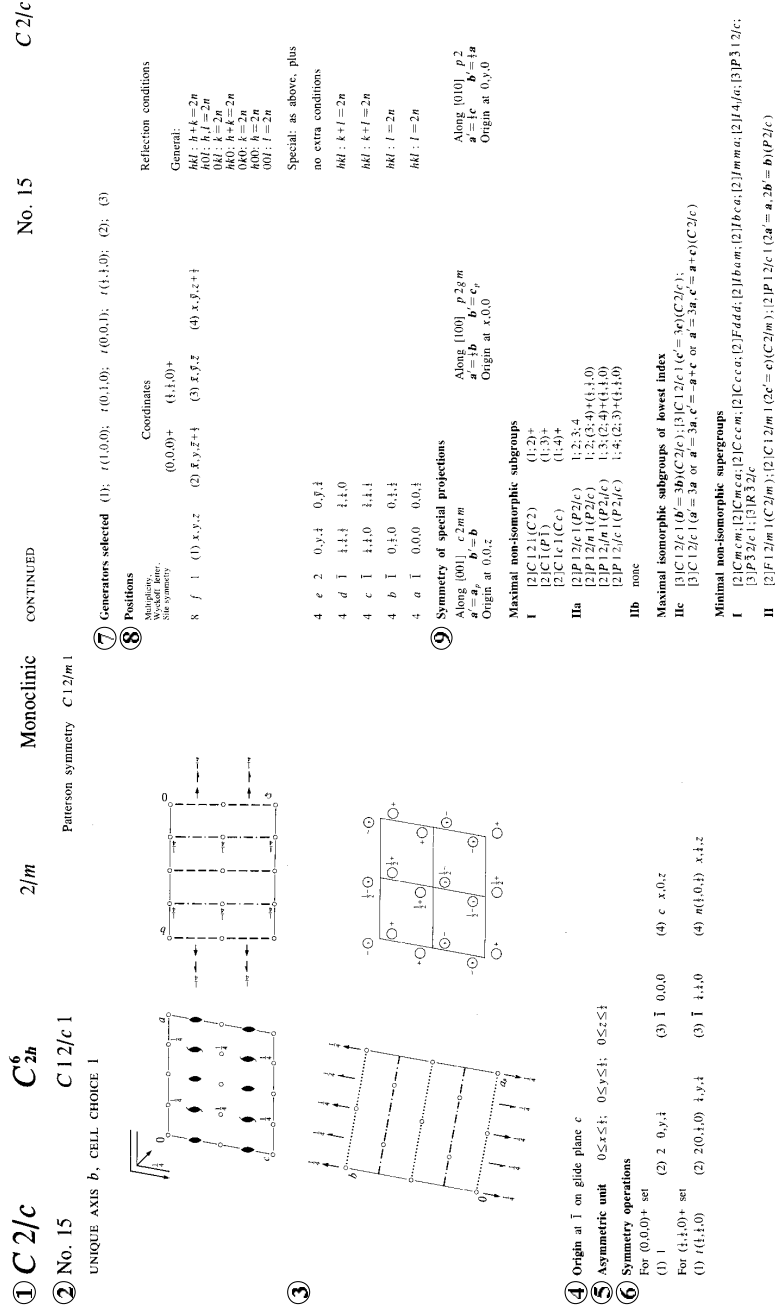


FIGURE 5.5 – Extrait des « International Tables for Crystallography ».

- Chercher les opérations de symétrie conventionnelles dans ces directions : (inversion, rotation, translation hélicoïdale, réflexion, miroir de glissement, inversion rotatoire).
- En déduire la classe de symétrie du cristal en éliminant les translations des opérations de symétrie.
- Si les éléments de cette classe sont des opérations de symétrie de la structure **et** sont concourants, le groupe est symmorphique, il est noté par le mode et la classe de symétrie.
- Si les éléments de cette classe sont des opérations de symétrie de la structure mais ne sont pas concourants, **ou** s'ils ne sont pas des opérations de symétrie le groupe est non-symmorphique. Noter le groupe par son mode et les éléments retenus dans l'ordre de la classe.
- Comme le groupe trouvé peut ne pas être conventionnel, vérifier son existence dans la liste des groupes. Permuter les axes si besoin est.

Les 230 groupes d'espace. La table indique la notation internationale (Hermann-Mauguin), et la notation de Schoenflies. Les systèmes cristallins sont séparés par des doubles traits, les classes par des traits simples.

1	$P1$	C_1^1	41	$Aba2$	C_{2v}^{17}	81	$P\bar{4}$	S_4^1
2	$P\bar{1}$	C_i^1	42	$Fmm2$	C_{2v}^{18}	82	$I\bar{4}$	S_4^1
3	$P2$	C_2^1	43	$Fdd2$	C_{2v}^{19}	83	$P4/m$	C_{4h}^1
4	$P2_1$	C_2^2	44	$Imm2$	C_{2v}^{20}	84	$P4_2/m$	C_{4h}^2
5	$C2$	C_2^3	45	$Iba2$	C_{2v}^{21}	85	$P4/n$	C_{4h}^3
6	Pm	C_s^1	46	$Ima2$	C_{2v}^{22}	86	$P4_2/n$	C_{4h}^4
7	Pc	C_s^2	47	$Pmmm$	D_{2h}^1	87	$I4/m$	C_{4h}^5
8	Cm	C_s^3	48	$Pnnn$	D_{2h}^2	88	$I4_1/a$	C_{4h}^6
9	Cc	C_s^4	49	$Pccm$	D_{2h}^3	89	$P422$	D_{4h}^1
10	$P2/m$	C_{2h}^1	50	$Pban$	D_{2h}^4	90	$P42_12$	D_{4h}^2
11	$P2_1/m$	C_{2h}^2	51	$Pmma$	D_{2h}^5	91	$P4_122$	D_{4h}^3
12	$C2/m$	C_{2h}^3	52	$Pnna$	D_{2h}^6	92	$P4_12_12$	D_{4h}^4
13	$P2/c$	C_{2h}^4	53	$Pmna$	D_{2h}^7	93	$P4_222$	D_{4h}^5
14	$P2_1/c$	C_{2h}^5	54	$Pcca$	D_{2h}^8	94	$P4_22_12$	D_{4h}^6
15	$C2/c$	C_{2h}^6	55	$Pbam$	D_{2h}^9	95	$P4_322$	D_{4h}^7
16	$P222$	D_2^1	56	$Pccn$	D_{2h}^{10}	96	$P4_32_12$	D_{4h}^8
17	$P222_1$	D_2^2	57	$Pbcm$	D_{2h}^{11}	97	$I422$	D_{4h}^9
18	$P2_12_12$	D_2^3	58	$Pnmm$	D_{2h}^{12}	98	$I4_122$	D_{4h}^{10}
19	$P2_12_12_1$	D_2^4	59	$Pmmn$	D_{2h}^{13}	99	$P4mm$	C_{4v}^1
20	$C222_1$	D_2^5	60	$Pbcn$	D_{2h}^{14}	100	$P4bm$	C_{4v}^2
21	$C222$	D_2^6	61	$Pbca$	D_{2h}^{15}	101	$P4_2cm$	C_{4v}^3
22	$F222$	D_2^7	62	$Pnma$	D_{2h}^{16}	102	$P4_2nm$	C_{4v}^4
23	$I222$	D_2^8	63	$Cmcm$	D_{2h}^{17}	103	$P4cc$	C_{4v}^5
24	$I2_12_12_1$	D_2^9	64	$Cmca$	D_{2h}^{18}	104	$P4nc$	C_{4v}^6
25	$Pmm2$	C_{2v}^1	65	$Cmmm$	D_{2h}^{19}	105	$P4_2mc$	C_{4v}^7
26	$Pmc2_1$	C_{2v}^2	66	$Cccm$	D_{2h}^{20}	106	$P4_2bc$	C_{4v}^8
27	$Pcc2$	C_{2v}^3	67	$Cmma$	D_{2h}^{21}	107	$I4mm$	C_{4v}^9
28	$Pma2$	C_{2v}^4	68	$Ccca$	D_{2h}^{22}	108	$I4cm$	C_{4v}^{10}
29	$Pca2_1$	C_{2v}^5	69	$Fmmm$	D_{2h}^{23}	109	$I4_1md$	C_{4v}^{11}
30	$Pnc2$	C_{2v}^6	70	$Fddd$	D_{2h}^{24}	110	$I4_1cd$	C_{4v}^{12}
31	$Pmn2_1$	C_{2v}^7	71	$Immm$	D_{2h}^{25}	111	$P\bar{4}2m$	D_{2d}^1
32	$Pba2$	C_{2v}^8	72	$Ibam$	D_{2h}^{26}	112	$P\bar{4}2c$	D_{2d}^2
33	$Pna2_1$	C_{2v}^9	73	$Ibca$	D_{2h}^{27}	113	$P\bar{4}2_1m$	D_{2d}^3
34	$Pnn2$	C_{2v}^{10}	74	$Imma$	D_{2h}^{28}	114	$P\bar{4}2_1c$	D_{2d}^4
35	$Cmm2$	C_{2v}^{11}	75	$P4$	C_4^1	115	$P\bar{4}m2$	D_{2d}^5
36	$Cmc2_1$	C_{2v}^{12}	76	$P4_1$	C_4^2	116	$P\bar{4}c2$	D_{2d}^6
37	$Ccc2$	C_{2v}^{13}	77	$P4_2$	C_4^3	117	$P\bar{4}b2$	D_{2d}^7
38	$Amm2$	C_{2v}^{14}	78	$P4_3$	C_4^4	118	$P\bar{4}n2$	D_{2d}^8
39	$Abm2$	C_{2v}^{15}	79	$I4$	C_4^5	119	$I\bar{4}m2$	D_{2d}^9
40	$Ama2$	C_{2v}^{16}	80	$I4_1$	C_4^6	120	$I\bar{4}c2$	D_{2d}^{10}

121	$I\bar{4}2m$	D_{2d}^{11}	161	$R3c$	C_{3v}^6	201	$Pn\bar{3}$	T_h^2
122	$I\bar{4}2d$	D_{2d}^{12}	162	$P\bar{3}1m$	D_{3d}^1	202	$Fm\bar{3}$	T_h^3
123	$P4/mmm$	D_{4h}^1	163	$P\bar{3}1c$	D_{3d}^2	203	$Fd\bar{3}$	T_h^4
124	$P4/mcc$	D_{4h}^2	164	$P\bar{3}m1$	D_{3d}^3	204	$Im\bar{3}$	T_h^5
125	$P4/nbm$	D_{4h}^3	165	$P\bar{3}c1$	D_{3d}^4	205	$Pa\bar{3}$	T_h^6
126	$P4/nnc$	D_{4h}^4	166	$R\bar{3}m$	D_{3d}^5	206	$Ia\bar{3}$	T_h^7
127	$P4/mbm$	D_{4h}^5	167	$R\bar{3}c$	D_{3d}^6	207	$P432$	O^1
128	$P4/mnc$	D_{4h}^6	168	$P6$	C_6^1	208	$P4_232$	O^2
129	$P4/nmm$	D_{4h}^7	169	$P6_1$	C_6^2	209	$F432$	O^3
130	$P4/ncc$	D_{4h}^8	170	$P6_5$	C_6^3	210	$F4_132$	O^4
131	$P4_2/mmc$	D_{4h}^9	171	$P6_2$	C_6^4	211	$I432$	O^5
132	$P4_2/mcm$	D_{4h}^{10}	172	$P6_4$	C_6^5	212	$P4_332$	O^6
133	$P4_2/nbc$	D_{4h}^{11}	173	$P6_3$	C_6^6	213	$P4_132$	O^7
134	$P4_2/nnm$	D_{4h}^{12}	174	$P\bar{6}$	C_{3h}^1	214	$I4_132$	O^8
135	$P4_2/mbc$	D_{4h}^{13}	175	$P6/m$	C_{6h}^1	215	$P\bar{4}3m$	T_d^1
136	$P4_2/mnm$	D_{4h}^{14}	176	$P6_3/m$	C_{6h}^2	216	$F\bar{4}3m$	T_d^2
137	$P4_2/nmc$	D_{4h}^{15}	177	$P\bar{6}22$	D_6^1	217	$I\bar{4}3m$	T_d^3
138	$P4_2/ncm$	D_{4h}^{16}	178	$P6_122$	D_6^2	218	$P\bar{4}3n$	T_d^4
139	$I4/mmm$	D_{4h}^{17}	179	$P6_522$	D_6^3	219	$F\bar{4}3c$	T_d^5
140	$I4/mcm$	D_{4h}^{18}	180	$P6_222$	D_6^4	220	$I\bar{4}3d$	T_d^6
141	$I4_1/amd$	D_{4h}^{19}	181	$P6_422$	D_6^5	221	$Pm\bar{3}m$	O_h^1
142	$I4_1/acd$	D_{4h}^{20}	182	$P6_322$	D_6^6	222	$Pn\bar{3}n$	O_h^2
143	$P3$	C_3^1	183	$P6mm$	C_{6v}^1	223	$Pm\bar{3}n$	O_h^3
144	$P3_1$	C_3^2	184	$P6cc$	C_{6v}^2	224	$Pn\bar{3}m$	O_h^4
145	$P3_2$	C_3^3	185	$P6_3cm$	C_{6v}^3	225	$Fm\bar{3}m$	O_h^5
146	$R3$	C_3^4	186	$P6_3mc$	C_{6v}^4	226	$Fm\bar{3}c$	O_h^6
147	$P\bar{3}$	C_{3i}^1	187	$P\bar{6}m2$	D_{3h}^1	227	$Fd\bar{3}m$	O_h^7
148	$R\bar{3}$	C_{3i}^2	188	$P\bar{6}c2$	D_{3h}^2	228	$Fd\bar{3}c$	O_h^8
149	$P312$	D_3^1	189	$P\bar{6}2m$	D_{3h}^3	229	$Im\bar{3}m$	O_h^9
150	$P321$	D_3^2	190	$P\bar{6}2c$	D_{3h}^4	230	$Ia3d$	O_h^{10}
151	$P3_112$	D_3^1	191	$P6/mmm$	D_{6h}^1			
152	$P3_121$	D_3^2	192	$P6/mcc$	D_{6h}^2			
153	$P3_212$	D_3^3	193	$P6_3/mcm$	D_{6h}^3			
154	$P3_221$	D_3^4	194	$P6_3/mmc$	D_{6h}^4			
155	$R32$	D_3^5	195	$P23$	T^1			
156	$P3m1$	C_{3v}^1	196	$F23$	T^2			
157	$P31m$	C_{3v}^2	197	$I23$	T^3			
158	$P3c1$	C_{3v}^3	198	$P2_13$	T^4			
159	$P31c$	C_{3v}^4	199	$I2_13$	T^5			
160	$R3m$	C_{3v}^5	200	$Pm\bar{3}$	T_h^1			

Chapitre 6

Espace réciproque, réseau réciproque

Le réseau réciproque a été introduit en 1917 par Peter P. Ewald, pour simplifier l'interprétation des expériences de diffraction des rayons X. Son utilité tient à ce que le réseau est la transformée de Fourier du réseau direct.

6.1 Définition géométrique du réseau réciproque

On considère dans la suite une maille primitive, ce qui est toujours possible. Le réseau réciproque peut être défini par ses vecteurs de bases \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* :

- Ces vecteurs sont définis par :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{v}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{v}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{v}, \quad (6.1.1)$$

ou le produit mixte $v = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ est égal au volume de la maille¹.

- Une autre définition de \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* , parfois plus pratique est :

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi \end{array} \quad (6.1.2)$$

Ces dernières relations se déduisent facilement de la définition précédente des vecteurs de base. Réciproquement, d'après la deuxième définition, \mathbf{a}^* doit être orthogonal à \mathbf{b} et \mathbf{c} (car $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0$ et $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0$). On peut donc poser $\mathbf{a}^* = x \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}$, et comme $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi$ on trouve $x = 2\pi/v$. Remarquons que \mathbf{a}^* est orthogonal à \mathbf{b} et \mathbf{c} , mais n'est forcément parallèle à \mathbf{a} , selon la symétrie de la maille (voir exemple fig. 6.4).

Le réseau réciproque est alors défini comme *l'ensemble des points de coordonnées* : $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (h, k, l entiers). Par abus de langage, on dira qu'un vecteur \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque (ou appartient au réseau réciproque), s'il est équipollent à un vecteur joignant l'origine d'un nœud du réseau réciproque.

1. Dans la convention cristallographique, le réseau réciproque est défini par $\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{v}$, etc., ce qui permet d'éviter le facteur 2π dans les calculs de paramètres de réseau. Bien sûr, aucune conclusion générale ne dépend de cette définition, mais certaines grandeurs sont ou non multipliées par 2π .

La deuxième définition du réseau réciproque peut être étendue à un espace de dimension quelconque. à deux dimensions par exemple, on définit les vecteurs de base par

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= 2\pi & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} &= 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} &= 2\pi \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

Le volume de la maille réciproque est donné par le produit mixte $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$:

$$v^* = (\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*) \cdot \mathbf{c}^* = \frac{2\pi(\mathbf{a}^* \wedge (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})) \cdot \mathbf{c}^*}{v} = \frac{2\pi(\mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*) - \mathbf{a}(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c})) \cdot \mathbf{c}^*}{v}, \text{ d'où} \quad (6.1.4)$$

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

La dimension des vecteurs du réseau réciproque est l'inverse d'une longueur. On utilise habituellement l'unité \AA^{-1} (\AA^{-1}), bien que seul le nm^{-1} soit conforme au système international.

La première zone de Brillouin d'un cristal est la maille de Wigner-Seitz de son réseau réciproque.

6.2 Définition par les ondes planes

Les vecteurs \mathbf{Q} du réseau réciproque sont définis tels que pour tout vecteur du réseau direct \mathbf{R}_{uvw} .

$$e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} = 1 \quad (6.2.1)$$

Ainsi, Ashcroft et Mermin [3] définissent le réseau réciproque comme l'ensemble des vecteurs d'onde \mathbf{q} des ondes planes $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ ayant la périodicité du réseau direct. Cette définition reste valable quelle que soit la dimension de l'espace. Pratiquement, cette définition s'écrit :

$$\mathbf{Q} \text{ appartient au réseau réciproque}^2 \Leftrightarrow \text{pour tout } \mathbf{R}_{uvw}, \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n \text{ (} n \text{ entier)}$$

Ces définitions sont équivalentes aux définitions géométriques du chapitre précédent. Si $\mathbf{Q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ avec (h, k, l) entiers, alors pour tout vecteur du réseau direct \mathbf{R}_{uvw} , $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi(hu + kv + lw)$ est bien un multiple de 2π . Réciproquement, soit un vecteur \mathbf{Q} , tel que pour tout \mathbf{R}_{uvw} , $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n$. En toute généralité \mathbf{Q} peut s'écrire $\mathbf{Q} = x\mathbf{a}^* + y\mathbf{b}^* + z\mathbf{c}^*$, x , y , et z devant satisfaire : $xu + yv + zw = n$. On choisit $uvw = 100, 010$ et 001 pour montrer que x , y et z sont nécessairement entiers.

6.3 Propriétés.

6.3.1 Symétrie du réseau réciproque

Le réseau réciproque a les mêmes symétries que le réseau direct. Pour le montrer on considère un opérateur de symétrie d'orientation O du réseau direct. Pour montrer que $O(\mathbf{Q}_{hkl})$ appartient au réseau réciproque, il faut prouver que $\forall \mathbf{R}_{uvw}, O(\mathbf{Q}_{hkl}) \cdot \mathbf{R}_{uvw} = n$.

2. Nous noterons \mathbf{G}_{hkl} un vecteur du réseau réciproque dans les conventions cristallographiques ($\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = n$). Les deux vecteurs sont reliés par $\mathbf{Q}_{hkl} = 2\pi\mathbf{G}_{hkl}$.

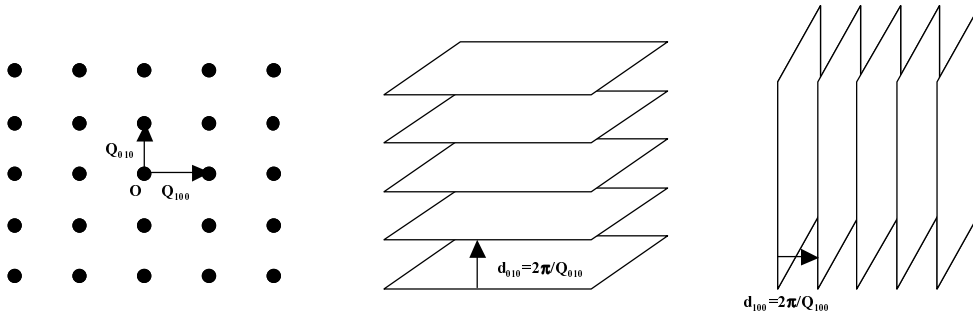


FIGURE 6.1 – Exemple d'espace réciproque (gauche) et de familles de plans réticulaires.

Soit \mathbf{R}_{uvw} , en utilisant le fait que O (donc O^{-1}) est une isométrie et conserve le produit scalaire, on écrit :

$$O(\mathbf{Q}_{hkl}) \cdot \mathbf{R}_{uvw} = O^{-1}(O(\mathbf{Q}_{hkl})) \cdot O^{-1}(\mathbf{R}_{uvw}) = \mathbf{Q}_{hkl} \cdot O^{-1}(\mathbf{R}_{uvw}) = \mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{u'v'w'}.$$

Comme $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{u'v'w'} = 2\pi n$, $O(\mathbf{Q}_{hkl})$ appartient au réseau réciproque. Un réseau et son réseau réciproque appartiennent au même système de Bravais. Ainsi, le réseau réciproque d'un réseau cubique est cubique, mais il n'a pas forcément le même mode (voir 6.4).

6.3.2 Dualité des réseaux direct et réciproque

Quel est le réseau réciproque du réseau réciproque ? C'est l'ensemble des points \mathbf{R} tels que pour tous h, k, l , $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$. On sait que tous les vecteurs du réseau direct vérifient cette relation. Réciproquement, si un vecteur $\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ vérifie $hx + ky + lz = n$, pour tout triplet (h, k, l) x, y , et z sont forcément entiers. Cet ensemble de points constitue donc le réseau direct. On peut aussi vérifier que

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}^*)^* &= \frac{2\pi(\mathbf{b}^* \wedge \mathbf{c}^*)}{v^*} = \frac{(\mathbf{b}^* \wedge (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}))}{vv^*} \\ &= \frac{(\mathbf{a}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^*) - \mathbf{b}(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}))}{2\pi} = \mathbf{a} \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

6.3.3 Relation avec les familles de plans réticulaires

La propriété du réseau réciproque la plus remarquable est [3] :

à chaque famille de plans réticulaires du réseau direct distants de d , est associé une rangée réciproque perpendiculaire à ces plans. Le plus petit vecteur de cette rangée a pour module $2\pi/d$.

et réciproquement :

à chaque vecteur \mathbf{Q}_{hkl} du réseau réciproque correspond une famille de plans réticulaires perpendiculaires à \mathbf{Q}_{hkl} . Ces plans sont distants de d , où $2\pi/d$ est le module du plus petit vecteur réciproque colinéaire à \mathbf{Q}_{hkl} .

i) Démonstration :

Soit une famille de plans réticulaires séparés de d , et \mathbf{n} un vecteur unitaire normal à ce plan. Considérons $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{n}/d$ et \mathbf{R}_{uvw} un vecteur quelconque du réseau direct. On supposera

que \mathbf{R}_{uvw} appartient au m -ième plan de la famille. La projection de \mathbf{R}_{uvw} sur \mathbf{n} est donc $\mathbf{R}_{uvw} \cdot \mathbf{n} = md$ ce qui implique

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = \frac{2\pi md}{d} = m \quad (m \text{ entier}) \quad (6.3.2)$$

\mathbf{Q} est donc un vecteur du réseau réciproque et son module est $2\pi/d$.

Soit \mathbf{R}_{uvw} , appartenant au plan de la famille le plus proche de l'origine. Comme $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi$, un vecteur \mathbf{H} de module strictement plus petit que \mathbf{Q} serait tel que $0 < \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_{uvw} < 2\pi$. Il n'appartiendrait donc pas au réseau réciproque. \mathbf{Q} est donc le plus court vecteur du réseau réciproque orthogonal à la famille de plan. Il définit une rangée du réseau réciproque, orthogonale à la famille de plans.

ii) Réciproquement.

Soit \mathbf{Q}_{hkl} un vecteur du réseau réciproque. Par définition du réseau réciproque tous les nœuds du réseau direct \mathbf{R}_{uvw} vérifient

$$\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n \quad (n \text{ entier}), \quad (6.3.3)$$

et appartiennent donc à une famille de plans orthogonaux à \mathbf{Q}_{hkl} . D'après la démonstration précédente, leur distance est donnée par le vecteur réciproque le plus court dans la direction de \mathbf{Q}_{hkl} .

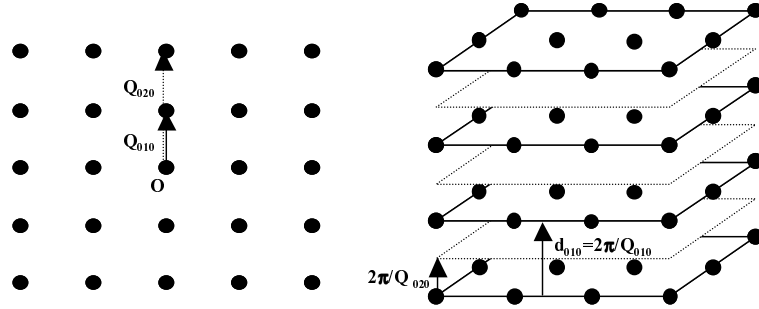


FIGURE 6.2 – Réseau réciproque et familles de plans correspondant aux vecteurs réciproques \mathbf{Q}_{010} et \mathbf{Q}_{020} . Seule la famille correspondant au vecteur \mathbf{Q}_{010} , le plus court dans la direction réciproque b^* , est une famille de plan réticulaires.

Une conséquence de ces théorèmes est qu'un vecteur quelconque du réseau réciproque peut définir plus de plans que les plans réticulaires. En effet, si \mathbf{Q}_{hkl} n'est pas le plus court vecteur de sa rangée, l'équation $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$ (n entier) définit une famille de plans distants de $2\pi/Q_{hkl}$, qui ne contiennent pas forcément des nœuds du réseau (voir fig. 6.2). Il n'y a donc pas de correspondance biunivoque entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles de plans réticulaires. Ce « défaut » apparent de l'espace réciproque se révèle indispensable pour comprendre la diffraction.

6.3.4 Indices de Miller

Les indices de Miller d'une famille de plan sont les indices du vecteur réciproque normal au plan, de plus petit module.

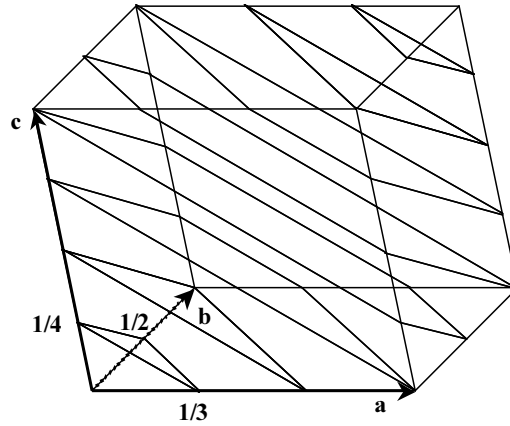


FIGURE 6.3 – Représentation de la famille de plans (3, 2, 4), dans une maille de symétrie quelconque. Le plan le plus proche de l'origine coupe les axes a, b et c en 1/3, 1/2 et 1/4.

Cette définition est équivalente à la définition géométrique donnée au paragraphe 4.3. Soit une famille de plans réticulaires et \mathbf{Q}_{hkl} le vecteur réciproque de plus petit module normal aux plans. Les points du plan de la famille le plus proche de l'origine vérifient $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R} = 2\pi$, soit $hu + kv + lw = 1$. Ce plan passe donc par les points $(1/h, 0, 0)$, $(0, 1/k, 0)$ et $(0, 0, 1/l)$. Dans le cas d'une maille primitive, les indices de Miller sont premiers entre eux. Les plans d'une famille ont alors pour équation :

$$hu + kv + lw = n \quad (6.3.4)$$

Bien que cette équation ait la même forme que l'équation d'un plan dans un repère orthonormé, il est important de noter que cette équation est valable dans **n'importe quel système**.

6.3.5 Calcul de distances entre plans réticulaires

L'expression la plus générale de la distance interréticulaire s'obtient pour un réseau triclinique. Si $\mathbf{Q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{Q_{hkl}} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lha^*c^* \cos \beta^*}} \quad (6.3.5)$$

Dans les autres systèmes, l'expression se simplifie.

Système monoclinique : $b^* = 2\pi/b$, $a^* = \frac{2\pi}{a \sin \beta}$, $c^* = \frac{2\pi}{c \sin \beta}$, $\beta^* = \pi - \beta$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{h^2/a^2 + l^2/c^2 + k^2/b^2 \sin^2 \beta - 2hl \cos \beta/ac}} \quad (6.3.6)$$

Système hexagonal $a = b$, $\gamma = 120^\circ$ donc $a^* = b^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$, $c^* = 2\pi/c$, $\gamma^* = 60^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a/c)^2}} \quad (6.3.7)$$

Système rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a(1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}} \quad (6.3.8)$$

Système orthorhombique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}} \quad (6.3.9)$$

Système quadratique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}} \quad (6.3.10)$$

Système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.3.11)$$

6.4 Cas des mailles multiples

Considérons le cas d'une maille centrée (I). Les nœuds du réseau direct ont les positions :

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (6.4.1)$$

$$\mathbf{R}_{uvw} = (u + .5)\mathbf{a} + (v + .5)\mathbf{b} + (w + .5)\mathbf{c}$$

Les vecteurs de base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , et \mathbf{c}^* seront définis à partir de \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} de la même façon que précédemment (équation 6.1.1), comme si la maille était primitive. La condition $\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n$ implique donc que h, k, l sont entiers et $h + k + l = 2n$ (n entier). La réseau réciproque sera l'ensemble des nœuds de position $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ moins ceux que la condition $h + k + l = 2n$ supprime. Le réseau réciproque est faces centrées F . Si on avait déterminé le réseau réciproque à partir de la maille primitive on aurait obtenu le même résultat, mais les indices de Miller auraient été différents (voir fig. 6.4).

Pour un réseau F , les nœuds du réseau direct ont les positions

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (6.4.2)$$

$$\mathbf{R}_{uvw} = (u + .5)\mathbf{a} + (v + .5)\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

$$\mathbf{R}_{uvw} = (u + .5)\mathbf{a} + v\mathbf{b} + (w + .5)\mathbf{c}$$

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + (v + .5)\mathbf{b} + (w + .5)\mathbf{c}$$

ce qui donne les quatre conditions :

$$h + k = 2n, h + l = 2n, k + l = 2n, \text{ soit } h, k, l \text{ entiers de même parité} \quad (6.4.3)$$

C'est un réseau I .

Quel que soit le système auquel appartient un réseau :

- Le réseau réciproque d'un réseau P est P .
- Le réseau réciproque d'un réseau I est F (conditions d'existence $h + k + l = 2n$)
- Le réseau réciproque d'un réseau F est I (conditions d'existence h, k, l même parité)
- Le réseau réciproque d'un réseau $A, (B, C)$ est un réseau $A, (B, C)$. (conditions d'existence k, l (h, l ou h, k) même parité)

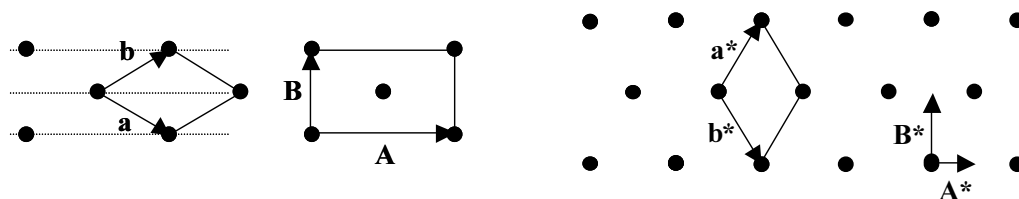


FIGURE 6.4 – Réseau rectangulaire centré (à gauche). (\mathbf{a}, \mathbf{b}) définissent une maille primitive et (\mathbf{A}, \mathbf{B}) une maille multiple double. à droite le réseau réciproque et les mailles réciproques obtenues à partir des deux mailles directes. La famille de plans indiquée en pointillé à gauche est pour indice de Miller $(\bar{1}, 1)$ ou $(0, 2)$ selon la maille choisie.

6.5 Définition de l'espace réciproque par la transformée de Fourier.

On sait que toute fonction périodique est développable en série de Fourier. Les coefficients du développement de Fourier donnent le poids relatif des fréquences de cette fonction. Pour une simple sinusoïde de période T , la série de Fourier ne contient que les fréquences $\pm 2\pi/T$. Si la fonction s'écarte de la sinusoïde, son spectre de Fourier s'enrichit en harmoniques $\pm 4\pi/T, \pm 6\pi/T$ etc. Cette notion peut se généraliser au cas des réseaux tri-dimensionnels : le réseau réciproque est le spectre de Fourier du réseau direct.

6.5.1 Définition de la transformée de Fourier

Les transformées de Fourier directe (TF) et inverse (TF⁻¹) d'une fonction (ou distribution) sont définies³ par :

$$TF_q(S(\mathbf{r})) = F(\mathbf{q}) = \int S(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} \quad (6.5.1)$$

$$TF_q^{-1}(F(\mathbf{q})) = S(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{q}.$$

Dans la suite, on utilisera les formules utiles suivantes :

$$\frac{1}{T} \sum_u e^{-2i\pi \frac{uq}{T}} = \sum_h \delta(q - hT) \quad (6.5.2)$$

$$\delta(x - a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iq(x-a)}dq = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi s(x-a)}ds \quad (6.5.3)$$

3. Avec les vecteurs réciproques définis par $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* = 1$, etc. les définitions seraient :

$$TF(S(\mathbf{r})) = F(\mathbf{s}) = \int S(\mathbf{r})e^{-2i\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}$$

$$TF^{-1}(F(\mathbf{s})) = S(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{s})e^{2i\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{s}.$$

Pour distinguer si nécessaire ces définitions on notera TF_s ou TF_q .

6.5.2 Calcul de la transformée de Fourier d'un réseau de points

La densité de nœuds du réseau direct $S(\mathbf{r})$ sera définie par :

$$S(\mathbf{r}) = \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}) \quad (6.5.4)$$

La distribution δ ainsi introduite est homogène à un inverse de volume. La transformée de Fourier de la densité de nœuds est donnée par :

$$\begin{aligned} TF(S(\mathbf{r})) &= F(\mathbf{q}) = \int \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{uvw} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{uvw}}, \end{aligned} \quad (6.5.5)$$

appelée parfois facteur de structure géométrique du réseau. \mathbf{q} est un vecteur quelconque du réseau réciproque qui peut s'écrire $q_x \mathbf{a}^* + q_y \mathbf{b}^* + q_z \mathbf{c}^*$. Donc

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \sum_u e^{-2i\pi q_x u} \sum_v e^{-2i\pi q_y v} \sum_w e^{-2i\pi q_z w} \\ &= \sum_{hkl} \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \delta(q_z - l), \end{aligned} \quad (6.5.6)$$

en utilisant (6.5.2). En introduisant des fonctions δ qui ont une dimension⁴, on trouve :

$$F(\mathbf{q}) = v^* \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \quad (6.5.7)$$

à la constante v^* près, $F(\mathbf{q})$ est la densité de nœuds du réseau réciproque. On retrouve de manière claire la condition :

$$F(\mathbf{q}) \neq 0 \Leftrightarrow \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n \Leftrightarrow \mathbf{q} \text{ appartient au réseau réciproque.} \quad (6.5.8)$$

Le réseau réciproque est donc la transformée de Fourier du réseau direct. Cette définition est généralisable à un ensemble quelconque de points (périodique ou non) de l'espace direct. **L'espace réciproque est la transformée de Fourier de l'espace direct.**

6.5.3 Rappel de quelques propriétés de la transformée de Fourier

- Le réseau direct est la transformée de Fourier du réseau réciproque :

$$TF^{-1}(\sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})) = v \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}).$$

On retrouve le fait que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct : les deux réseaux sont duaux.

4. Les fonctions $\delta(q_x - h)$ vérifient : $\int \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \delta(q_z - l) dq_x dq_y dq_z = 1$, et $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})$ vérifie $\int \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) d^3\mathbf{q} = 1$. Comme $d^3\mathbf{q} = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*) dq_x dq_y dq_z = v^* dq_x dq_y dq_z$. On en déduit $v^* \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) = \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \delta(q_z - l)$

6.5. DÉFINITION DE L'ESPACE RÉCIPROQUE PAR LA TRANSFORMÉE DE FOURIER. 79

- La transformée de Fourier d'une fonction possède les mêmes symétries que la fonction elle-même.

En effet, si O est un opérateur de symétrie du réseau direct :

$$\begin{aligned} F(O(\mathbf{q})) &= \int S(\mathbf{r})e^{-iO(\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} = \int S(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot O^{-1}(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r} \\ &= \int S(O(\mathbf{r}'))e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}d^3\mathbf{r}' = \int S(\mathbf{r}')e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}d^3\mathbf{r}' = F(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (6.5.9)$$

- Les transformées de Fourier des produits de convolution ont les propriétés importantes suivantes. On rappelle que le produit de convolution de deux fonction f et g est donné par :

$$(f * g)(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{u})g(\mathbf{r} - \mathbf{u})d^3\mathbf{u}$$

La transformée de Fourier d'un produit de convolution est égale au produit des transformée de Fourier.

$$\begin{aligned} TF(f * g) &= TF(f).TF(g) \\ TF_q(fg) &= (2\pi)^{-3}TF_q(f) * TF_q(g) \end{aligned} \quad (6.5.10)$$

- Les transformées de Fourier des coupes et des projections d'une fonction possèdent des propriétés que l'on utilisera au paragraphe 7.3.3. *La transformée de Fourier de la projection orthogonale d'une fonction est la coupe de la transformée de Fourier de la fonction selon la normale à la direction de projection.* Réciproquement, la transformée de Fourier d'une coupe est la projection orthogonale de la transformée de Fourier normalement à la direction de la coupe.

Soit $P_z(H(\mathbf{r}))$, la projection orthogonale parallèlement à z d'une fonction $H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}_\perp, z)$, ou \mathbf{r}_\perp est un vecteur du sous-espace orthogonal à la direction z . Cette projection est définie par :

$$P_z(H(\mathbf{r})) = \int H(\mathbf{r}_\perp, z)dz. \quad (6.5.11)$$

La transformée de Fourier de $P_z(H(\mathbf{r}))$ est donnée par :

$$\begin{aligned} TF_q(P_z(H(\mathbf{r})))(\mathbf{q}_\perp) &= \int \left(\int H(\mathbf{r}_\perp, z)dz \right) e^{-i\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} d\mathbf{r}_\perp \\ &= \int \int H(\mathbf{r})e^{-i(\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp + 0z)} d\mathbf{r} \\ &= G(\mathbf{q})|_{q_z=0} \end{aligned} \quad (6.5.12)$$

ou $G(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de $H(\mathbf{r})$. $G(\mathbf{q})|_{q_z=0}$ est bien la coupe de $G(\mathbf{q})$ dans l'espace orthogonal à z .

6.5.4 Transformée de Fourier des fonctions classiques

Transformée de Fourier de la gaussienne

On montre que la fonction gaussienne normalisée :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (6.5.13)$$

5. En utilisant le vecteur \mathbf{s} , on a $TF_s(fg) = TF_s(f) * TF_s(g)$

a pour transformée de Fourier une gaussienne :

$$F(q) = e^{-q^2 \sigma^2 / 2}. \quad (6.5.14)$$

Transformée de Fourier de la lorentzienne

La fonction lorentzienne normalisée :

$$f(x) = \frac{a}{\pi} \frac{1}{x^2 + a^2}, \quad a > 0, \quad (6.5.15)$$

a pour transformée de Fourier la fonction « toile de tente » :

$$F(q) = e^{-a|q|}. \quad (6.5.16)$$

Transformée de Fourier d'une fonction créneau

La fonction créneau :

$$f(x) = \begin{cases} 1, & |x| < a/2 \\ 0, & |x| > a/2 \end{cases} \quad (6.5.17)$$

a pour transformée de Fourier la fonction :

$$F(q) = 2 \frac{\sin aq/2}{q}. \quad (6.5.18)$$

6.5.5 Application à des objets 1D ou 2D.

Rangée de points : La densité de point d'un réseau 1D, indexé par $\mathbf{R}_u = u\mathbf{a}$ s'écrit, en notant $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{//} + \mathbf{r}_{\perp}$:

$$S(\mathbf{r}) = \sum_u \delta(\mathbf{r}_{//} - \mathbf{R}_u) \delta(\mathbf{r}_{\perp}) \quad (6.5.19)$$

Donc

$$F(\mathbf{q}) = \sum_u e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_u} = \sum_h \delta(q_x - h) \quad (6.5.20)$$

Comme $F(\mathbf{q})$ ne dépend pas de q_y et q_z , le réseau réciproque d'un réseau 1D est un ensemble de plans parallèles, séparés de $a^* = 2\pi/a$, orthogonaux à la rangée de points (Fig. 6.5).

Réseau 2D : La densité de point d'un réseau 2D, indexé par $\mathbf{R}_{uv} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$ s'écrit :

$$S(\mathbf{r}) = \sum_{uv} \delta(\mathbf{r}_{//} - \mathbf{R}_{uv}) \delta(\mathbf{r}_{\perp}) \quad (6.5.21)$$

Donc

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{uv} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uv}} = \sum_{hk} \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \quad (6.5.22)$$

$F(\mathbf{q})$ n'a pas de dépendance en z , le réseau réciproque d'un réseau 2D est donc un réseau de tiges s'appuyant sur le réseau réciproque du réseau direct 2D (Fig. 6.6).

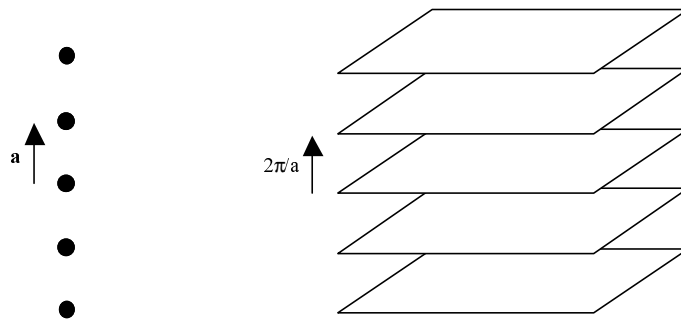


FIGURE 6.5 – Transformée de Fourier (à droite) d'une file de points (à gauche).

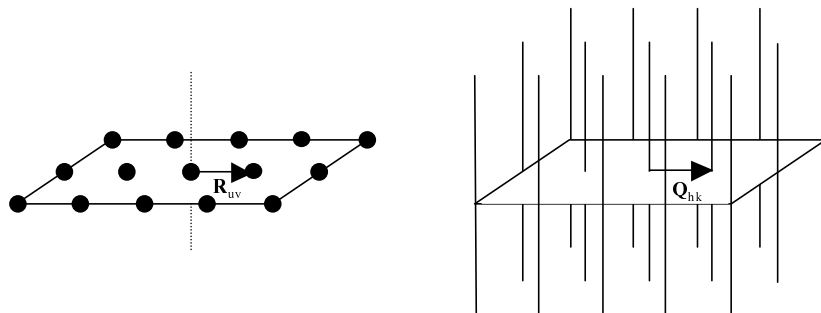


FIGURE 6.6 – Transformée de Fourier (à droite) d'un réseau 2D (à gauche).

6.6 Relation avec la diffraction

On considère une famille de plan réticulaire. La relation de Bragg donne une condition suffisante pour avoir une diffraction des rayons X. On calcule la différence de marche entre deux faisceaux de rayons X incidents, de vecteur d'onde \mathbf{k}_i , se réfléchissant sur deux plans consécutifs. Cette différence de marche est $2d \sin \theta$. La condition d'interférence constructive s'écrit :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.6.1)$$

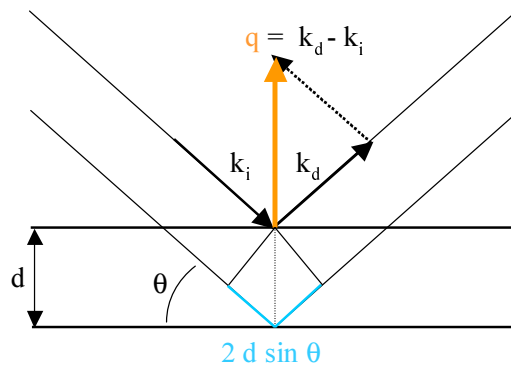


FIGURE 6.7 – Construction de Bragg.

Le vecteur de diffusion \mathbf{q} est défini par $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. On voit sur la figure 6.7 que \mathbf{q} est orthogonal à la famille de plans réflecteurs et que son module est $q = 2k \sin \theta$. On en déduit que $\mathbf{q} = 2n\pi\hat{\mathbf{n}}/d$, $\hat{\mathbf{n}}$ étant la direction normale aux plans. C'est donc un vecteur du réseau réciproque. Lorsque $n = 1$, \mathbf{q} est le plus petit vecteur réciproque orthogonal à la famille de plans : c'est une interférence du premier ordre. Si $n > 1$ on interprète la diffraction comme une réflexion du n ème ordre sur la famille de plan, ou comme une réflexion du premier ordre sur une famille de plans fictifs, distants de d/n , correspondant au vecteur réciproque $2n\pi\hat{\mathbf{n}}/d$. On démontre ainsi que si le vecteur de diffusion appartient au réseau réciproque, les rayons diffusés interfèrent constructivement. La réciproque se démontre plus facilement à partir de la théorie cinématique de la diffraction (voir 13).

De manière générale, une expérience de diffraction donne le carré de la transformée de Fourier de la densité électronique (Rayons-X) ou de la densité de noyaux (neutrons).

Chapitre 7

Les cristaux a périodiques.

7.1 Cristaux composites

Un cristal composite est l'imbrication de deux réseaux de mailles différentes ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) et ($\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$), dont au moins deux paramètres sont dans un rapport incommensurables. Son espace réciproque est donc la somme de deux réseaux réciproques. Par exemple deux réseaux ayant les mêmes paramètres \mathbf{a} et \mathbf{c} mais différents \mathbf{b} auront un espace réciproque formé de nœuds aux positions :

$$\mathbf{Q}_{hkk'l} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + k'\mathbf{B}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7.1.1)$$

Il faudra donc 4 indices pour indexer le « réseau » réciproque.

Les exemples de structures composites sont rares. Nous avons déjà cités le système $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, dans lequel les chaînes de mercure ont un paramètre incommensurable avec celui du réseau formé de molécules AsF_6 . Dans ce type de matériau, les deux périodes incommensurables correspondent à des sous-réseaux d'espèces différentes (le mercure et les anions AsF_6 dans le cas ci-dessus). Cependant, ce type de structure composite peut exister dans des structure d'éléments simples, comme les métaux alcalins (Rb, Cs).

Le Barium, à température et pression ambiantes, cristallise dans le mode cubique centré (phase I). Au delà de 12.5 GPa (125.000 atmosphère), la structure devient hexagonale (phase II) avec un rapport c/a évoluant continûment avec la pression jusqu'à atteindre 1.5 à 12.6 GPa (bien en-dessous de la valeur 1.633 correspondant à la structure idéale hexagonale compacte). À cette pression, la structure change vers une phase IV, avant de redevenir hexagonale (phase V). Ca n'est que récemment que la structure de la phase IV a pu être éclaircie [32]. Cette structure présente la caractéristique unique d'être « composite » mais composée d'un seul type d'atome. En effet, on peut la décrire comme formée d'une matrice tétragonale I, consistant en des cylindres dans la direction \mathbf{c} , ($c_H = 4.696 \text{ \AA}$), délimitant des canaux remplis par des atomes formant une autre structure tétragonale C (où monoclinique selon la pression), dont le paramètre selon \mathbf{c} ($c_G = 3.41 \text{ \AA}$) est incommensurable avec c_H . Ce rapport c_H/c_G varie avec la pression. Les atomes de la matrice ont neuf plus proches voisins alors que les atomes des chaînes en ont dix (à comparer aux huit et douze voisins des structures c.c. et h.c.). L'origine d'une telle structure n'est pas comprise. Elle a aussi été observée dans des cristaux de rubidium sous une pression de ~ 17 GPa. Ces études ont été réalisées grâce au rayonnement synchrotron. Le réseau réciproque de cette structure est indiqué schématiquement figure 7.2.

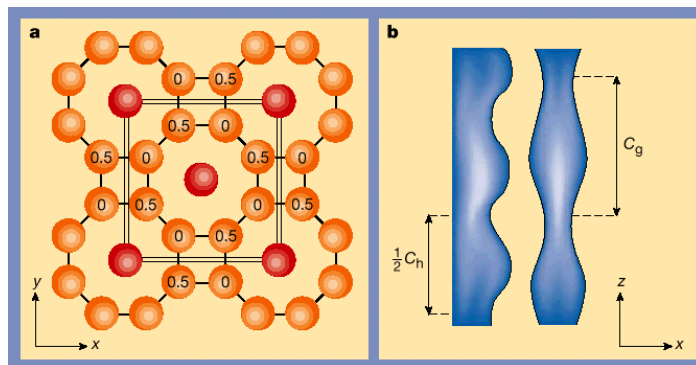


FIGURE 7.1 – Représentation schématique de la phase IV du barium. La matrice indiquée en orange, forme un réseau tétragonal I. Dans les canaux les chaînes (en rouge) s'ordonnent avec un paramètre c incommensurable (D'après ref. [32]).

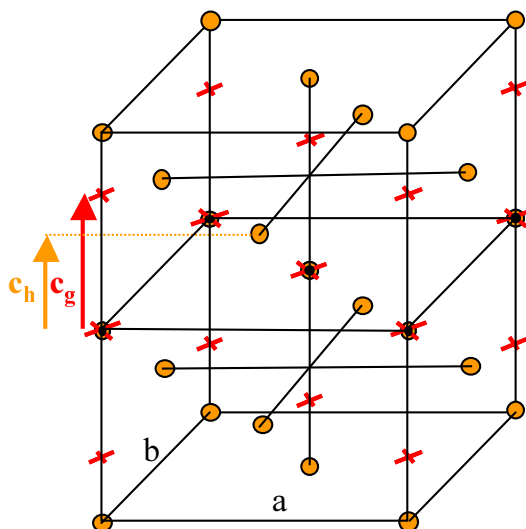


FIGURE 7.2 – Réseau réciproque de la structure du barium IV. Le réseau orange, tétragonal centré I, correspond à la structure de la matrice. Le réseau rouge, tétragonal C, correspond à la structure des chaînes de barium (d'après ref. [32]).

7.2 Cristaux incommensurables

Dans une structure incommensurable, une propriété locale du cristal possède une périodicité incommensurable avec celle du cristal. Lorsque cette nouvelle période correspond à des déplacements atomiques, le cristal devient aperiodique. Contrairement aux cas précédents, on ne peut distinguer deux sous-réseaux imbriqués l'un dans l'autre.

7.2.1 Réseau réciproque

On considérera dans la suite une structure modulée incommensurable displacive, c'est-à-dire une structure dans laquelle les nœuds de la maille u, v, w subissent un déplacement moyen :

$$\mathbf{u}_{uvw} = \mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{u} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{uvw} + \varphi) \quad (7.2.1)$$

Dans une structure modulée incommensurable, la densité de nœuds sera donnée par :

$$S(\mathbf{r}) = \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{u} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{uvw} + \varphi))) \quad (7.2.2)$$

La transformée de Fourier $F(\mathbf{q})$ s'exprime :

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \int S(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \int \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{u} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{uvw} + \varphi))) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{uvw} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{u} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{uvw} + \varphi))} \\ &= \sum_{uvw} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{uvw} + \varphi)} \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

En utilisant la formule de Jacobi-Anger :

$$e^{iz \sin \theta} = \sum_m J_m(z) e^{-im\theta}, \quad (7.2.4)$$

où les fonctions $J_m(z)$ sont les fonctions de Bessel, on trouve

$$F(\mathbf{q}) = \sum_m J_m(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) e^{im\varphi} \sum_{uvw} e^{-i(\mathbf{q} - m\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_{uvw}} \quad (7.2.5)$$

La deuxième somme est non nulle si $\mathbf{q} - m\mathbf{k}$ appartient au réseau réciproque, donc si

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + m\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{k} \quad (7.2.6)$$

Dans ce cas également 4 indices ($hklm$) sont nécessaires pour indexer l'espace réciproque. L'espace réciproque est constitué de nœuds du réseau réciproque et de nœuds « satellites » situés à $m\mathbf{k}$ de chaque nœud. Les fonctions de Bessel sont des fonctions oscillantes, tendant vers 0 à l'infini et se comportant au voisinage de $z = 0$ comme : $J_0(z) \sim 1 - z^2/2$, et $J_m(z) \sim (z/2)^m/m!$. Ceci explique que les nœuds satellites ont en général une intensité plus faible que les nœuds entiers. Comme l'indique l'expression de $J_0(z)$, si les déplacements atomiques sont très importants, certaines taches de Bragg peuvent disparaître.

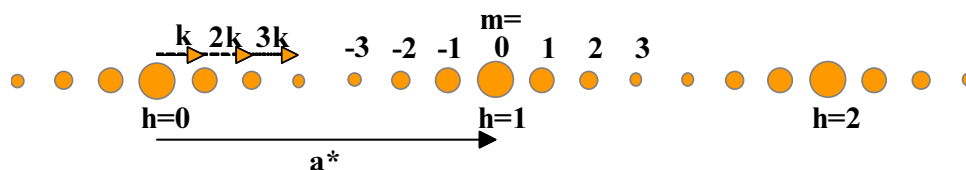


FIGURE 7.3 – Réseau réciproque d’une chaîne modulée incommensurable de vecteur d’onde \mathbf{k} .

7.2.2 Exemples

Dans le quartz, dans lequel les molécules de silice (SiO_2) forment une hélice (groupe d’espace $P3_1$), il existe une phase incommensurable stable sur un domaine de 1.4 K à 846 K.

Des composés de la famille des cuprates supraconducteurs présentent une ou plusieurs modulation incommensurables de forte amplitude. La figure 7.4 montre un cliché de précession du plan $(0kl)$ du composé $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,8}\text{CuO}_{2-\delta}$, appartenant au système orthorhombique. Le vecteur d’onde de la modulation est doublement incommensurable et vaut $\mathbf{k} = 0.204\mathbf{b}^* + 0.406\mathbf{c}^*$. Cette modulation est de très forte amplitude ($u \sim 0.5 \text{ \AA}$), comme le prouve la disparition des taches de Bragg principales aux grands angles (premier 0 de la fonction $J_0(z)$). On remarque aussi la présence d’harmoniques de diffraction d’ordre élevé ($m = 2, 3, 4$).

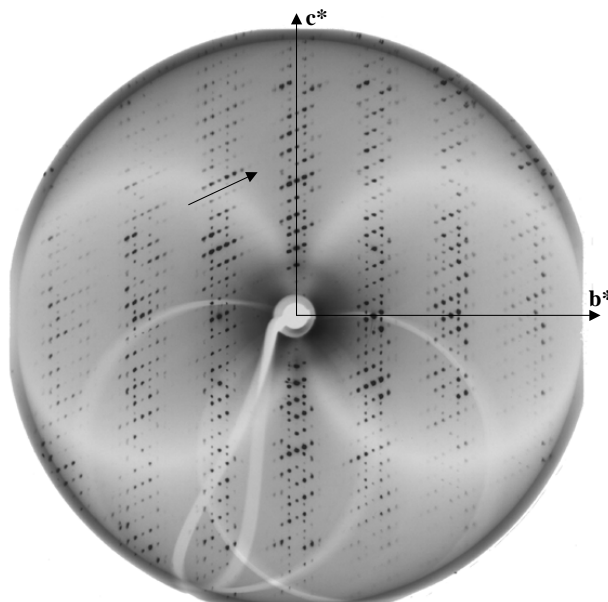


FIGURE 7.4 – Cliché de précession (plan $0kl$) du composé $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,8}\text{CuO}_{2-\delta}$. La direction de la modulation est indiquée par la flèche, le vecteur d’onde vaut $\mathbf{k} = 0,204\mathbf{b}^* + 0,406\mathbf{c}^*$. (D’après G. Pan, Thèse Orsay 1992).

7.2.3 Manifestations macroscopiques structurales : l'exemple de la calavérite

La calavérite $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ est un minéral d'or très recherché car l'or ne s'allie que difficilement. La calavérite était connue dès le siècle dernier comme violant la loi d'Haüy (voir § 4.3). En 1931, Goldsmidt *et al.* montraient que seule 10 types de faces sur les 92 étudiées pouvaient être indexées par trois entiers (h, k, l) . Après avoir écarté l'existence de macles, les auteurs concluaient que la loi d'Haüy n'était pas une loi générale, alors que cette loi est au fondement de la cristallographie...

La calavérite appartient au système monoclinique $C2/m$, de paramètres : $a = 7.19 \text{ \AA}$, $b = 4.41 \text{ \AA}$, $c = 5.07 \text{ \AA}$, $\beta = 90.04^\circ$. En 1985, B. Dam *et al.* ont montré que les faces peuvent être indexées par quatre indices correspondant aux indices des satellites incommensurables observés dans le diagramme de diffraction, c'est-à-dire que toutes les faces sont orthogonales à w

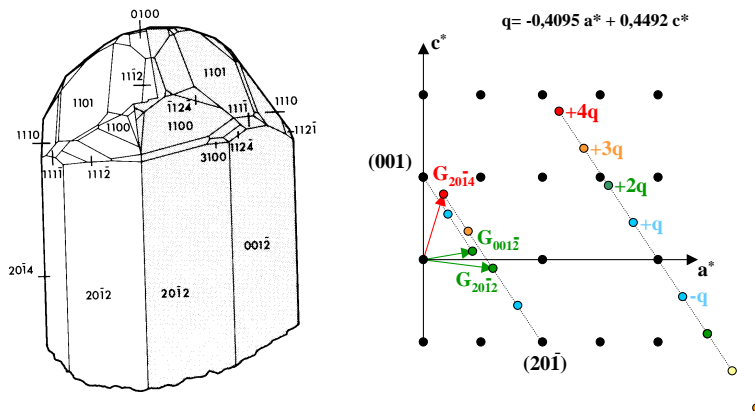


FIGURE 7.5 – à gauche cristal de calavérite. Ce cristal est composé de deux macles, représentées en blanc et gris. À droite, l'espace réciproque d'un cristal de calavérite. Seuls certains nœuds satellites sont représentés pour simplifier le schéma.

Comme dans les cristaux normaux, les faces les plus grandes correspondent aux nœuds réciproques de faibles indices. Néanmoins, contrairement aux cristaux, pour lesquels cette loi correspond au fait que les plus grandes faces sont les plus denses, on ne connaît pas la raison physique pour laquelle les faces « incommensurables » sont privilégiées.

7.3 Quasi-cristaux

Il y a plusieurs approches pour présenter les quasi-cristaux et il n'y a pas de définition simple qui s'impose. On pourrait dire qu'un quasi-cristal est un « cristal aperiodique possédant une symétrie cristallographique interdite », mais il existe des quasicristaux ayant des symétries autorisées. Aussi, introduire les quasi-cristaux par l'espace réciproque permet de

donner une vision plus synthétique des cristaux a périodiques. C'est aussi l'approche expérimentale car on étudie principalement la structure des cristaux par diffraction, c'est-à-dire par leur espace réciproque.

L'ordre quasi-cristallin a été découvert en 1984 par Schechtman, Blech, Cahn, Gratias dans l'alliage trempé $Al_{86}Mn_{14}$. Le résultat principal de cette étude était l'existence d'un **axe de symétrie 5** dans la figure de diffraction (électronique) et de taches de diffraction fines impliquant un **ordre à grande distance**. Si la figure de diffraction a une symétrie cinq, cette symétrie doit se retrouver d'une certaine façon dans l'espace direct. Une des difficultés des études des quasi-cristaux à la base de nombreuses controverses fut de les distinguer de micro-cristaux maclés. En effet, certains clichés de diffraction peuvent présenter des symétries interdites (voir fig. 7.6), alors que le cristal étudié n'est qu'un assemblage de micro-cristaux orientés de manière à retrouver la symétrie interdite¹. L'observation par diffraction de symétrie d'ordre 5 sur des distances de quelques nanomètres ainsi que l'existence de transitions de phase quasi-cristal/micro-cristal établit clairement l'existence de ce nouvel ordre de la matière condensée.

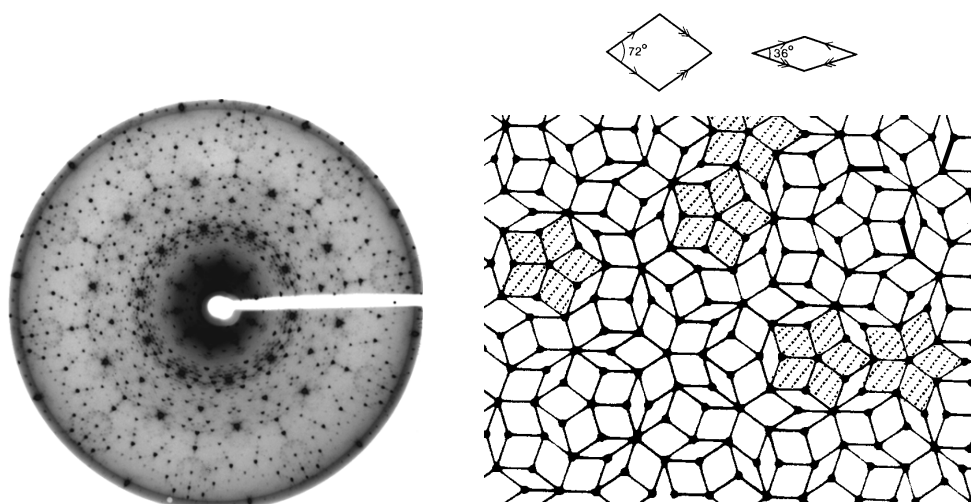


FIGURE 7.6 – Cliché de diffraction X d'un microcristal décagonal $Al_{0.63}Cu_{0.175}Co_{0.17}Si_{0.02}$ (d'après ref. [34]). La symétrie d'ordre dix est clairement visible. À droite, pavage a périodique de Penrose, constitué des deux tuiles représentées au-dessus.

La présence d'un axe de symétrie d'ordre cinq dans l'espace réciproque prouve que celui-ci n'est plus un réseau. Comment alors indexer l'espace réciproque ? Et plus généralement comment décrire la structure d'un tel objet ? Deux approches sont possibles.

7.3.1 Description dans l'espace direct

Un cristal ordonné à grande distance possédant une symétrie d'ordre 5 ou supérieur à 7 peut être modélisé par un pavage de Penrose (1974). Ces pavages sont constitués de plusieurs tuiles, disposées selon des règles précises (voir fig. 7.6). Ces tuiles, analogues aux mailles des réseaux périodiques, peuvent être décorées par un ensemble d'atome. Cette approche des

1. Un assemblage de cristaux ayant en commun un plan réticulaire, mais n'ayant pas la même orientation est appelé macle. Dans le cas présent, il s'agirait plutôt de micromacle.

quasi-cristaux donne de bon résultats quand on compare ce modèle aux images obtenues par microscopie électronique haute résolution ou par microscopie tunnel (voir fig. 7.7).

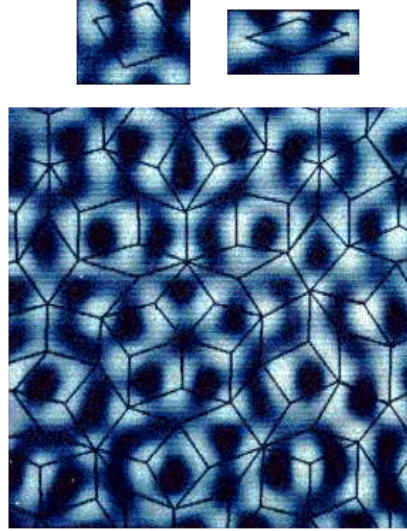


FIGURE 7.7 – Image par microscopie tunnel d’une surface de quasi-cristal. Un pavage de Penrose est superposé à l’image, montrant les décorations des deux tuiles.

7.3.2 Description dans l’espace réciproque

La figure 7.8 indique comment indexer la figure de diffraction d’un pavage de Penrose par 4 vecteurs arithmétiquement indépendants *i.e.* tels que :

$$\sum_i n_i \mathbf{a}_i^* = 0 \text{ avec } n_i \text{ entier} \Leftrightarrow n_i = 0 \quad (7.3.1)$$

On trouve ainsi un ensemble dense de pics indexés par les indices $\{n_i\}$. De la même manière, on constate expérimentalement que les figures de diffraction des quasi-cristaux réels peuvent s’indexer par un ensemble fini de vecteurs arithmétiquement indépendants. Par exemple, les quasi-cristaux (Al-Li-Cu) de symétrie icosaédrique s’indexent grâce à six vecteurs \mathbf{a}_i^* joignant le centre d’un icosaèdre à six de ces sommets (voir fig. 7.8).

De manière générale, on peut indexer le diagramme de diffraction d’un quasi-cristal en définissant n (n fini) vecteurs \mathbf{a}_i^* arithmétiquement indépendants. La position des nœuds est alors indexable par $\sum_{i=1}^n n_i \mathbf{a}_i^*$, les indices étant les entiers $\{n_i\}$. Ceci définit un **Z-module de rang fini**. Par exemple, en choisissant les deux nombres 1 et q , q irrationnel, l’ensemble des nombre du type $n + mq$, forme un Z module de rang 2 (comme q est irrationnel, l’expression $n + mq$ ne peut-être nulle que si $n = m = 0$).

Plus simplement les indices de Miller d’un cristal classique vérifient également ces conditions. Et d’après ce qui précède, les espaces réciproques des cristaux a périodiques composites et incommensurables peuvent s’indexer de la même manière. On pourra donc considèrent

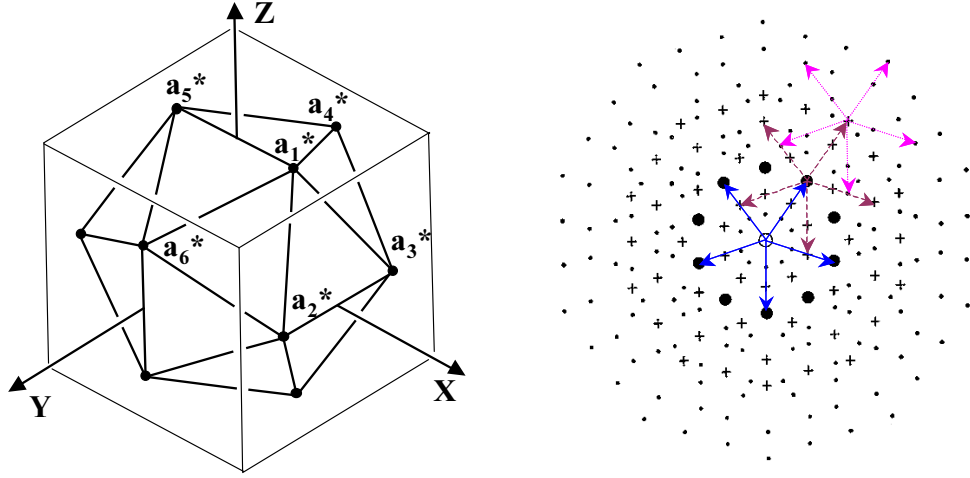


FIGURE 7.8 – a) Les six vecteurs arithmétiquement indépendants utilisés pour indexer les quasi-cristaux de symétrie icosaédrique. b) Schéma d'indexation de l'espace réciproque d'un pavage de Penrose. Les flèches en trait plein indiquent les cinq vecteurs de base de l'indexation.

que tous les cristaux connus (périodiques ou apériodiques) sont des « objets » dont la transformée de Fourier est de la forme :

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\{n_i\}} c(\{n_i\}) \delta(\mathbf{q} - \sum_{i=1}^n n_i \mathbf{a}_i^*) \quad (7.3.2)$$

ou les coefficients $c(\{n_i\})$ sont *a priori* complexes. Ainsi pour le cristal modulé incommensurable du paragraphe 7.2, ces coefficients valent $J_m(2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}) e^{-im\varphi}$. Dans le cas d'un réseau périodique, $\{n_i\} = \{h, k, l\}$ et les coefficients $c(\{n_i\})$ sont égaux à 1. La transformée de Fourier inverse permet de remonter à la structure de ces cristaux dans l'espace direct. On trouve :

$$S(\mathbf{r}) = \sum_{\{n_i\}} c(\{n_i\}) e^{i(\sum_{i=1}^n n_i \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{r})} \quad (7.3.3)$$

Pour simplifier l'exposé, on se placera désormais à une dimension.

$$S(x) = \sum_{\{n_i\}} c(\{n_i\}) e^{i(\sum_{i=1}^n n_i \alpha_i x)} \quad (7.3.4)$$

On définit la distribution

$$H(y_1, y_2, \dots, y_n) = \sum_{\{n_i\}} c(\{n_i\}) e^{i(\sum_{i=1}^n n_i y_i)} \quad (7.3.5)$$

dans un espace à n dimensions. H est périodique dans ce superspace car $H(y_1+1, y_2, \dots, y_n) = H(y_1, y_2, \dots, y_n)$. On vérifie de plus que :

$$H(\alpha_1 x, \alpha_2 x, \dots, \alpha_n x) = S(x) \quad (7.3.6)$$

$S(x)$ est donc obtenue en coupant par une « hyper-droite » définie par les équations $\{y_i = \alpha_i x\}_i$, une fonction n -uplement périodique d'un super-espace de dimension n . Dans le cas général la pente de cette « hyper-droite » est irrationnelle. Si la fonction $S(x)$ dépendait de deux variables, on couperait le super-espace par un « hyper-plan ». L'intérêt de ce formalisme est de retrouver la symétrie de translation et donc une classification possible, similaire à celle des réseaux de Bravais. Cela donne une vision synthétique des cristaux aperiodiques.

Les cristaux aperiodiques sont donc des coupes dans un super-espace d'objets possédant une symétrie de translation, c'est-à-dire de cristaux périodiques. Un cristal périodique étant l'association d'un réseau et d'un motif quelle que soit la dimension de l'espace, nous cherchons les motifs adéquats pour obtenir les cristaux aperiodiques que nous avons rencontrés. Ces motifs sont appelés « surfaces atomiques. »

Considérons des exemples de cristaux unidimensionnels obtenus par la coupe d'un « super-espace » à deux dimensions par une droite (voir figure 7.9). La pente $\tan \alpha$ de la droite doit être irrationnelle, sinon son intersection avec le super-espace sera périodique. Si on décore le super-réseau par des droites passant par les nœuds, la coupe du super-espace par la droite de pente $\tan \alpha$ donne une série de points régulièrement espacés. Le cristal composite est obtenu en prenant deux droites de pentes différentes passant par les points du réseau. Un cristal modulé incommensurable s'obtient en plaçant une sinusoïde aux nœuds du super réseau.

Un quasi-cristal peut se définir comme la coupe d'un super-espace dont les surfaces atomiques sont discontinues.

Les plus simples de ces surfaces atomiques sont des tirets de pente irrationnelle (perpendiculaire à la droite en général). Comme on peut le constater sur la figure 7.9, si les tirets ne se chevauchent pas, le quasi-cristal obtenu est constitué par un ensemble de deux tuiles, comme dans les pavages de Penrose. On peut d'ailleurs démontrer explicitement que les pavages de Penrose s'obtiennent par coupe plane d'un espace à quatre dimension.

Cette définition des quasi-cristaux permet de comprendre l'existence de cristaux approximatifs, qui sont des cristaux périodiques obtenus en coupant le super espace par une droite de pente rationnelle, voisine de la pente irrationnelle du quasi-cristal considéré. La structure des approximatifs est très voisine de celle d'un quasi-cristal sur une certaine longueur puis s'en écarte.

7.3.3 Méthode de la bande

Une représentation des quasi-cristaux équivalente à la précédente, mais plus utilisée, est la méthode de la bande ou « coupe et projection » (en bas à droite, figure 7.9). Une bande de pente irrationnelle sélectionne certains nœuds du super-réseau. Ces nœuds sont projetés orthogonalement sur la base de la bande et forme le quasi-cristal. Cette représentation permet de calculer explicitement la transformée de Fourier d'un quasi-cristal.

La densité de nœuds $H(\mathbf{r})$ à l'intérieur de la bande s'écrit :

$$H(\mathbf{r}) = \sum_{uv} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uv}) \sigma(\mathbf{r}) \quad (7.3.7)$$

ou $\sigma(\mathbf{r})$ est la fonction de forme de la bande : $\sigma(\mathbf{r}) = 1$ si \mathbf{r} est dans la bande 0 sinon. $H(\mathbf{r})$ peut aussi s'écrire :

$$H(x, y) = \sum_{uv} \delta(x - R_{uv}^x) \delta(y - R_{uv}^y) \sigma(y) \quad (7.3.8)$$

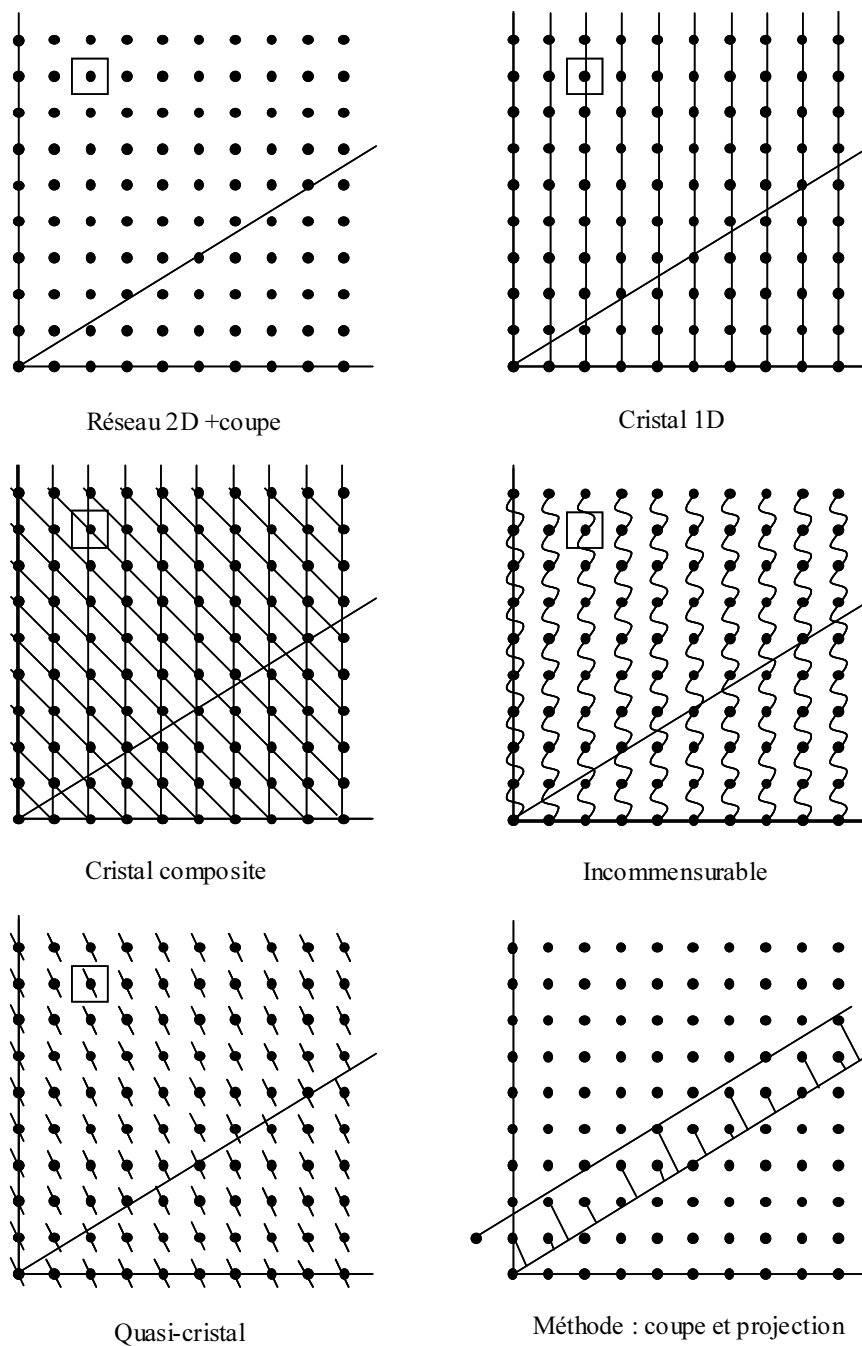


FIGURE 7.9 – Exemples de réseaux périodiques et apériodiques unidimensionnels obtenus par une coupe d'un superspace de dimension 2.

La projection des points de la bande est :

$$\begin{aligned} P(H(\mathbf{r})) &= \sum_{uv} \delta(x - R_{uv}^x) \int \delta(y - R_{uv}^y) \sigma(y) dy \\ &= \sum_{uv} \delta(x - R_{uv}^x) \sigma(R_{uv}^y), \end{aligned} \quad (7.3.9)$$

qui est bien la densité de nœuds sur la droite. La transformée de Fourier de $P(H(\mathbf{r}))$ est la coupe de la transformée de Fourier de $H(\mathbf{r})$ en $s_y = 0$ (voir 6.5.3).

$$\begin{aligned} TF(P(H(\mathbf{r}))) &= TF\left(\sum_{uv} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uv}) \sigma(\mathbf{r})\right) \Big|_{q_y=0} \\ &= \sum_{hk} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hk}) * \Sigma(\mathbf{q}) \Big|_{q_y=0} \end{aligned} \quad (7.3.10)$$

En choisissant la bande centrée autour de l'origine, de largeur $2d$, on trouve :

$$\Sigma(\mathbf{q}) = \delta(q_x = 0) \frac{\sin(q_y d)}{(q_y d)}. \quad (7.3.11)$$

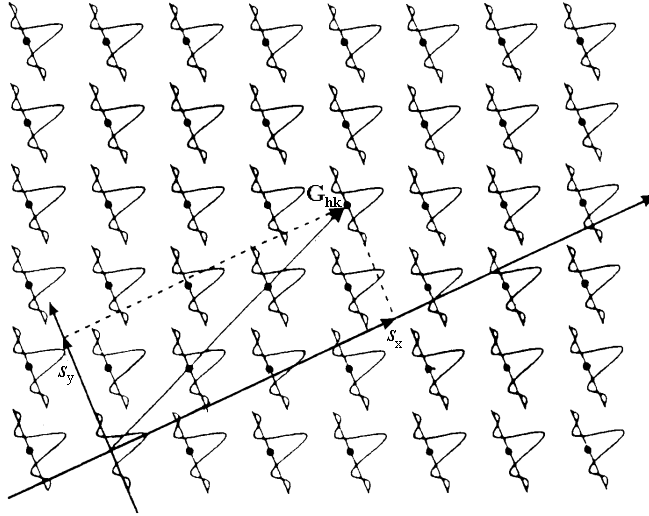


FIGURE 7.10 – Représentation schématique de l'espace réciproque d'un quasi-cristal 1D. à chaque nœud du réseau est associée une droite dont la variation d'intensité est symbolisée par une courbe en sinc.

La transformée de Fourier de $H(\mathbf{r})$ est donc un réseau de fonctions $\Sigma(\mathbf{q})$, coupé par la droite de pente $\tan \alpha$ passant par l'origine (voir fig. 7.10). C'est un ensemble dense de pics dont les positions sont données par $h \cos \alpha + k \sin \alpha$ car $\tan \alpha$ est irrationnel (si les paramètres du réseau réciproque sont pris égaux à l'unité). C'est un Z -module de rang 2.

7.3.4 Propriétés

Cette présentation des cristaux aperiodiques permet de comprendre théoriquement les excitations élémentaires appelées phasons. On les obtient en glissant le super-espace dans la direction perpendiculaire à la coupe. Pour le cristal, ceci revient à translater les nœuds du réseau sans dépenser d'énergie (mode acoustique de centre de zone). Pour le cristal composite, les deux sous-réseaux glissent l'un par rapport à l'autre. Cette translation coûte peu d'énergie car les deux réseaux n'ont pas de positions relatives privilégiées. Ce mode d'excitation peut s'observer par diffusion de neutrons. Dans un cristal modulé incommensurable, le déplacement du super-espace fait glisser la modulation par rapport au réseau. Ce mode de phasons est également mesurable par diffusion inélastique de neutrons. Dans ce cas, on a observé que les impuretés du cristal peuvent bloquer le déplacement de la modulation et l'accrocher à une valeur particulière (accrochage des ondes de densité de charge dans les cristaux de basse dimension). Enfin, pour les quasi-cristaux, l'équivalent de ces modes de phasons sont des sauts atomiques (sauts de phasons), plus difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Dans tous les cas, ce sont des modes de basse énergie, appelés parfois modes de Goldstone.

Il y actuellement plusieurs méthodes pour étudier la structure des quasi-cristaux :

- En décorant des pavages de Penrose par des agrégats (icosaédriques).
- En utilisant les méthodes de cristallographie classique sur des cristaux approximants.
- En affinant directement la densité électronique dans le super-espace.

Les approches sont différentes sur le plan pratique, mais sont fondamentalement reliées par le formalisme du super-espace. Toutes ces méthodes sont utilisées en pratique et donnent des résultats similaires.

Le problème de la stabilité des quasi-cristaux s'est posé dès leur découverte car ils n'étaient obtenus que par trempe rapide d'alliages métalliques. Ces quasi-cristaux sont métastables. Cependant, on sait maintenant faire croître des quasi-cristaux et on observe des transitions de phase quasi-cristal/cristal.

7.3.5 Définition du cristal

La découverte des cristaux incommensurables puis celle des quasi-cristaux a amené la communauté scientifique à redéfinir la notion de cristal. L'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) a ainsi proposé la définition suivante en 1991 :

"By 'Crystal', we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by 'Aperiodic crystal' we mean any crystal in which three-dimensional lattice periodicity can be considered to be absent."

Ce qui peut se traduire en français par :

« Par *cristal*, on désigne un solide dont le diagramme de diffraction est essentiellement discret et par *cristal aperiodique*, un cristal dans lequel la périodicité tridimensionnelle peut être considérée absente ».

Cette définition demande quelques explications. Tout d'abord elle renvoie à celle de *solide*, dont on rappellera la définition de J.P. Mathieu, A. Kastler et P.Fleury [35] : « État de la matière dans lequel les molécules sont fortement liées les unes aux autres, et caractérisé à l'échelle macroscopique par un volume et une forme déterminés, constants en l'absence de toute force extérieure ».

Le cristal est ensuite défini non pas dans notre espace, mais dans l'espace de Fourier, par l'intermédiaire du diagramme de diffraction. Le mot *essentiellement* indique que pour les cristaux réels, le spectre de Fourier est toujours composé de pics de diffraction *et* d'une diffusion supplémentaire, appelée *diffusion diffuse*, qui est due au désordre dans la structure. Il en sera question au chapitre 14.

Enfin, la proposition « la périodicité 3D peut-être considérée absente », fait référence aux difficultés expérimentales pour mesurer un nombre irrationnel ou, comme l'a montré l'histoire de la découverte des quasi-cristaux, aux difficultés à montrer qu'une symétrie interdite par la translation existait à l'échelle macroscopique.

Cette définition est correcte pour le physicien, qui connaît la diffraction et ses subtilités, mais elle a été critiquée car elle n'est pas accessible à tous. De plus, elle ne permet pas de construire directement un cristal, même en pensée. En 2002, d'autres définitions du cristal ont été proposées comme : Un solide ayant une structure atomique ordonnée à grande distance (qui requiert une connaissance de la fonction de corrélation de paire), ou Un solide ayant une structure atomique pouvant être obtenue par la coupe d'une structure périodique d'un espace à n dimensions... Cette dernière définition, plus opérationnelle, demande cependant des connaissances assez avancées en géométrie.

On peut alors revenir à une définition du même type que celle de l'ordre géométrique que nous avons proposé au début de ce cours : un cristal est une structure dont la donnée des positions de quelques atomes permet de calculer celle de tous les atomes.

Il existe une autre manière de décrire toutes les formes de cristaux par la notion plus intuitive bien que formellement difficile de *presque périodicité*.

7.4 Presque-périodicité

Les cristaux apériodiques sont des cas particulier de systèmes « presque-périodiques ». Il existe une définition mathématique de la presque-périodicité reliée au grand théorème de Bohr (1924).

Soit une fonction continue $S(\mathbf{r})$. Le vecteur non nul \mathbf{t} est appelé ε -pseudo-période de S si :

$$\forall \varepsilon \exists \mathbf{t} \sup_{\mathbf{r}} |S(\mathbf{r} + \mathbf{t}) - S(\mathbf{r})| < \varepsilon. \quad (7.4.1)$$

S est dite presque périodique si l'ensemble des ε -pseudo-périodes est bien réparti ou relativement dense, *i.e.* si :

$$\exists \mathbf{R} \forall \mathbf{t} \exists \mathbf{t}' \quad |\mathbf{t} - \mathbf{t}'| < \mathbf{R}. \quad (7.4.2)$$

Plus simplement, la première condition exprime le fait qu'il existe une translation \mathbf{t} qui amène la fonction en coïncidence avec elle-même à ε près. La deuxième condition exprime que l'ensemble des ε -pseudo-périodes contient une infinité de points, au plus séparés de \mathbf{R} .

Le grand théorème de Bohr dit alors (pour une fonction à une variable) :

$$S(x) \text{ est presque-périodique} \Leftrightarrow S(x) \text{ est limite uniforme de la série } \sum_i c_i e^{-i\lambda_i x},$$

où les $\{\lambda_i\}$ forment un ensemble dénombrable de réels. Si $S(x)$ s'écrit sous la forme ci-dessus, sa transformée de Fourier s'écrira :

$$\begin{aligned} F(q) &= \int S(x) e^{-iqx} dx = \sum_i c_i \int e^{-i(\lambda_i - q)x} dx \\ &= \sum_i c_i \int e^{-i(\lambda_i - q)x} dx = \sum_i c_i \delta(q - \lambda_i). \end{aligned} \quad (7.4.3)$$

Ainsi, le spectre d'une fonction presque-périodique est formé d'un ensemble dénombrable de points de coordonnées quelconques $\{\lambda_i\}$. Un Z -module de rang fini est un cas particulier d'un tel ensemble, ce qui prouve que les cristaux apériodiques sont presque-périodiques.

Ceci se voit clairement pour les incommensurables et les composites. Considérons par exemple une modulation incommensurable unidimensionnelle du type :

$$u_n = na + u_0 \sin(kna) \quad (7.4.4)$$

Comme tout nombre irrationnel peut s'approcher par une suite de rationnels, on peut approximer le vecteur de modulation k par :

$$k = \frac{p}{q} a^*. \quad (7.4.5)$$

Une translation de qa du cristal modulé donnera un déplacement :

$$\begin{aligned} u_0 \sin(k(n+q)a) &= u_0 \sin(kna + kqa) \\ &\simeq u_0 \sin(kna + 2\pi p) \\ &\simeq u_0 \sin kna. \end{aligned} \quad (7.4.6)$$

l'approximation est d'autant meilleure que q est grand.

Les cristaux incommensurables peuvent être décrits par des fonctions continues, mais pour les quasi-cristaux il faut considérer des fonctions discrètes. On peut alors étendre la définition ci-dessus en définissant une pseudo-période \mathbf{t} à ε près, telle que le nombre relatif de points, où un quasi-cristal et le même quasi-cristal translaté de \mathbf{t} ne coïncident pas, est inférieur à un nombre ε quelconque (voir [15]).

Le théorème de Bohr montre qu'il n'est pas nécessaire qu'un cristal soit périodique pour que son spectre de Fourier soit composé de points ; la presque-périodicité est suffisante.

Chapitre 8

Principe de Curie et matière condensée.

8.1 Le principe de Curie.

Une discussion très complète de ce principe se trouve dans [16].

Le principe de Curie a été énoncé par Pierre Curie et son frère Jacques en 1894, lorsqu'ils étudiaient la piézoélectricité (apparition d'une polarisation électrique sous contrainte). Ce principe permet d'obtenir des résultats qualitatifs sur la physique d'un système. Ces résultats permettent de simplifier la mise en équation d'un phénomène ou la conception d'une expérience.

On considère un système physique (atome, molécule, cristal ou expérience) et son environnement (champ dans lequel il est placé, électrique, magnétique, gravitationnel, ou force appliquée) formant ce qu'on appelle la *cause*. Une propriété physique particulière de ce système sera appelée l'*effet*. Le principe de Curie dit que¹ :

« *Les symétries des causes sont incluses dans celles des effets* »
ou
« *L'effet est plus symétrique que la cause* ».

En termes plus mathématiques, si G est le groupe de symétrie de l'effet et K celui de la cause.

K est un sous-groupe de G ($K \subset G$).

Ce principe faisait suite au principe de Neumann (1833) selon lequel toutes les propriétés macroscopiques d'un cristal ont la même symétrie ponctuelle que ce cristal. Minnigerode en 1884 comprit que le groupe du cristal est en fait un sous-groupe des propriétés physiques. Curie généralisa ces notions à la physique. Considérons quelques exemples simples :

- Moment dipolaire d'une molécule d'eau (fig. 8.1 a)). Le groupe ponctuel d'une molécule d'eau (la cause) est $K = 2mm$ et celui d'un moment dipolaire (l'effet) $G = \infty m$. L'axe de

1. La formulation exacte de Curie (1884) était : « *Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.* » Curie ajoutait : « *Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance.* »

symétrie du moment dipolaire créé par la molécule est parallèle à l'axe d'ordre deux de la molécule. On a bien dans ce cas la stricte inclusion : $2mm \subset \infty m$.

- Un objet tombant dans de l'eau possède une symétrie $K = \infty m$. Les ondes circulaires créées par l'impact de l'objet ont aussi la symétrie $G = \infty m$. Dans ce cas les deux groupes de symétrie de la cause et de l'effet sont égaux.

- Symétrie d'une figure de diffraction. Considérons un cristal tétragonal de symétrie $4/m$ aligné selon son axe d'ordre 4 dans un faisceau de rayons X polychromatique (fig. 8.1 b)). La cause est l'ensemble formé par le cristal et le faisceau de rayons X. Le groupe de symétrie de cet ensemble est l'intersection des groupes ponctuels du cristal ($4/m$) et du faisceau (∞m) dans leur orientation particulière, soit $K = 4/m \cap \infty m = 4$. L'effet est l'ensemble des rayons diffusés par le cristal dont le groupe est également 4. On a encore l'égalité de G et K . Cependant comme nous le verrons au chapitre 13, la diffraction rajoute un centre de symétrie. Mais cet effet ne peut pas se voir dans la géométrie de l'expérience indiquée ci-dessus.

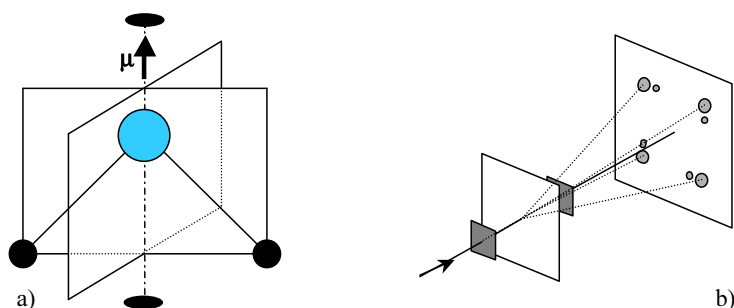


FIGURE 8.1 – a) Symétries d'une molécule d'eau et moment dipolaire associé. b) Représentation schématique d'une expérience de diffraction sur un objet de symétrie $4/m$. La figure de diffraction a une symétrie 4.

Il existe d'autres formulations du principe de Curie, « les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes », ou « il n'y a pas de génération spontanée de dissymétrie », due à Y Bouligand. Pierre Curie disait aussi « la dissymétrie crée le phénomène ». Cette phrase apparemment énigmatique se comprend à partir de quelques exemples. Un système ne possède de moment dipolaire que s'il n'est pas centrosymétrique. Un fil droit possède une symétrie miroir (orthogonal au fil), un courant brise cette symétrie. Plus un système est symétrique plus il impose de contraintes au phénomène. Si un phénomène est dissymétrique, alors sa dissymétrie existe dans la cause qui lui a donné naissance.

Le principe de Curie, dans sa forme la plus simple, est utilisé sans toujours être explicitement nommé. Dans les problèmes d'électrostatique, de magnétisme, la symétrie est utilisée pour simplifier des calculs qui seraient fastidieux sans son recours. Les calculs élémentaires d'électromagnétisme utilisant les théorèmes de Gauss ou d'Ampère utilisent toujours implicitement la symétrie du système.

Le principe de Curie nous est intuitif pour beaucoup de situations de la vie quotidienne comme le montre l'exemple de la pierre lancée verticalement dans l'eau. Observer des ronds dans l'eau qui ne soient pas... circulaires nous oblige à imaginer une cause à l'origine de cette dissymétrie, comme des courants, du vent, une chute elle-même asymétrique, etc.

8.1.1 Le principe de Curie généralisé

Il y a cependant un grand nombre de cas dans lesquels le principe de Curie semble violé [16, 17, 33]. On parle alors de brisure de symétrie. Dans le monde biologique ces brisures de symétrie sont nombreuses. L'exemple le plus simple est celui des êtres humains, dont la grande majorité possède le cœur à gauche (certains hommes ont le cœur à droite !). Un exemple amusant est celui des poissons plats comme les flétans qui ont les deux yeux situés du même côté du corps. Cette dissymétrie apparaît pendant leur développement et constitue donc une brisure de la symétrie droite/gauche.

Dans le monde de la physique, les brisures de symétrie sont également nombreuses :

- Le flambage. Lorsqu'on applique une pression sur une poutre élastique cylindrique verticale, celle-ci s'incurve subitement dans un certain plan lorsque la pression excède une valeur critique. La symétrie de la cause, constituée de la force et de la poutre est ∞/mm , est brisée.

- Deux ballons communiquant par un tuyau se gonflent de la même manière jusqu'à ce que la quantité de gaz dépasse une valeur critique. Les deux ballons ont alors des volumes inégaux.

L'hydrodynamique recèle beaucoup d'exemples de brisures de symétrie :

- Un ferrofluide est un liquide magnétique constitué d'une suspension de particules magnétiques. Quand on applique un champ magnétique supérieur à une valeur critique, la surface se hérissé de pics formant un réseau hexagonal.

- Lorsque l'on fait vibrer un tambour, sur lequel du sable est posé, on voit se former des figures de symétrie inférieure à la symétrie du tambour ∞/mm (par exemple des figures en forme de croix). Ce sont les figures de Chladni.

Les transitions de phases sont l'exemple le plus frappant de brisure spontanée de symétrie. L'eau possède la symétrie de la sphère et la glace la symétrie discontinue d'un cristal. La cristallisation est donc une brisure de symétrie.

Dans la majorité des exemples cités précédemment, le principe de Curie, qui semble pris en défaut, peut s'appliquer à condition de le généraliser. Ces exemples ont tous en communs le fait d'avoir plusieurs effets (ou solutions). Ainsi pour ce type de problèmes physiques, l'effet doit être compris comme l'ensemble de toutes les solutions possibles. Le principe de Curie généralisé s'exprime alors :

Si on a une cause de symétrie K ,

- soit il n'y a qu'un effet et sa symétrie est au moins celle de K
- soit il y a plus d'un effet : il y a brisure de symétrie. Tous les effets forment alors un ensemble (ou orbite) de symétrie K .

Lorsqu'on ne considère qu'un effet on brise la symétrie. Le principe de Curie est restauré en considérant toutes les solutions du problème. Dans l'exemple du flambage, l'ensemble de toutes les positions de la poutre courbée aura la symétrie ∞/mm de la cause. La cristallisation ne brise plus la symétrie initiale si on considère tous les domaines cristallisés dans toutes les orientations possibles. Ceci sera discuté au chapitre suivant. En physique de la matière condensée, le concept de symétrie est relié à celui d'ordre. *La diminution des symétries correspond à une croissance de l'ordre.*

Ainsi, l'eau ou un matériau amorphe sont très désordonnés. Ils ont les symétries du groupe ponctuel de la sphère $\frac{\infty}{m} \frac{\infty}{m}$. Un cristal est plus ordonné, mais aussi moins symétrique. Ce concept est fondamental mais aussi contre-intuitif. En effet, le langage commun associe plutôt l'idée de symétrie à celles d'harmonie et d'ordre. Nous disons des temples grecs ou d'une

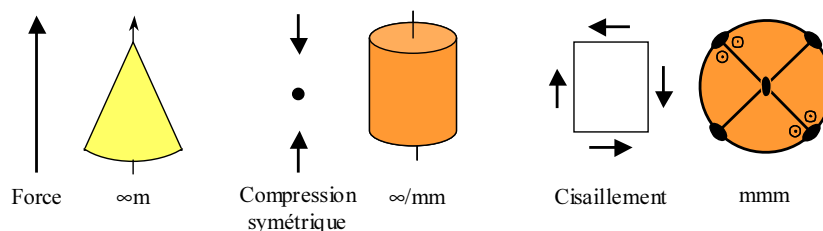
mosaïque qu'ils sont symétriques, mais au sens mathématique, ces objets sont *peu* symétriques. Nous remarquons les symétries lorsqu'elles sont peu nombreuses. Ainsi le chaos est très symétrique et un temple grec l'est peu (il n'a en général que la symétrie droite/gauche).

Le principe de Curie, dans sa première formulation, signifiait que l'effet est autant ou plus « désordonné » que la cause, ce qui est manifestement faux. La généralisation du principe était donc nécessaire. Malgré cette généralisation, certains phénomènes restent difficilement compréhensibles. Ainsi, les molécules de la vie sont toutes chirales, chez toutes les espèces et partout sur le globe : les acides aminés sont gauches et l'ADN est une hélice droite (fig. 13.14). Cette dissymétrie fondamentale ne se retrouve que chez les êtres vivants et pas dans le monde inerte. Des synthèses chimiques prochirales (favorisant une espèce de chiralité donnée) ont été réalisées dans un fluide tournant ou sous lumière polarisée. Mais le problème de l'asymétrie de la vie n'est toujours pas résolu.

Nous sommes tellement attachés au principe de symétrie que nous considérons les dissymétries observées dans la nature comme des anomalies. C'est par exemple le cas de l'asymétrie du vivant, de l'asymétrie matière-antimatière dans l'univers connu ou du problème de la symétrie des lois physiques (invariance CPT/conjugaison de charge, parité, renversement du temps).

8.2 Symétrie de quelques grandeurs physiques.

- Les grandeurs électriques, E , D , P , sont des vecteurs polaires ayant la symétrie du cône ∞m .
- Les grandeurs magnétiques, H , B , M , sont des vecteurs axiaux, ayant la symétrie du cylindre tournant $\frac{\infty}{m}$.
- Grandeurs mécaniques : une force a la symétrie du cône ∞m . Une compression symétrique la symétrie du cylindre $\frac{\infty}{m}$. Un cisaillement la symétrie mmm .



8.3 Application à la ferroélectricité.

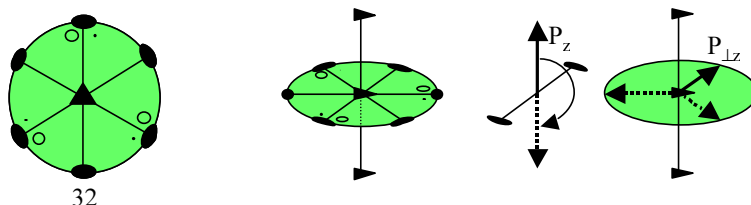
Quels sont les arrangements cristallins compatibles avec une polarisation \mathbf{P} ? \mathbf{P} , l'effet, a la symétrie ponctuelle du cône $G = \infty m$. Les classes de symétries K telles que $K \subset \infty m$ sont au nombre de 10 :

$$1, 2, 3, 4, 6, 2mm, 3m, 4mm, 6mm, m$$

En étendant la notion aux quasi-cristaux, la ferroélectricité est aussi compatible avec les groupes, $5m$, 5 , 8 , $8mm$, etc. Aucun de ces groupes n'est centrosymétrique. On obtient de

plus un renseignement sur la direction de la polarisation qui doit être le long de l'axe de rotation de la classe de symétrie.

Ainsi, le groupe d'espace de la phase α du quartz est $P3_12$ et son groupe ponctuel est 32. On peut comprendre simplement sur la figure ci-dessous que dans ce groupe, si une polarisation existait, elle serait nulle.



En effet, la composante P_z suivant l'axe d'ordre 3 serait transformée en son opposé par une des symétries d'ordre 2 et la composante $P_{\perp z}$ orthogonale à l'axe d'ordre 3 se transformerait en deux autres vecteurs de somme opposée à $P_{\perp z}$. La somme de tous ces vecteurs est bien nulle. Il ne peut y avoir de polarisation dans un cristal appartenant au groupe 32. Cet exemple montre qu'un raisonnement à partir du principe de Curie est très simple.

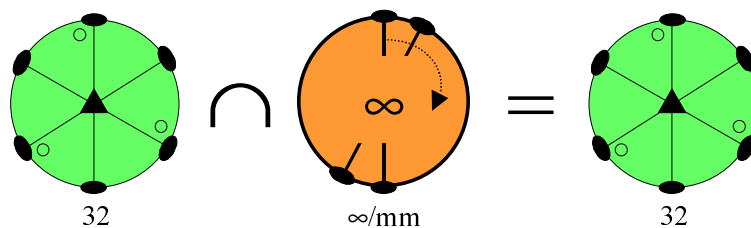
8.4 Application à la piézoélectricité.

La piézoélectricité a été prévue et découverte par les frères Curie en 1880. La piézoélectricité est la propriété qu'ont certains corps de présenter une polarisation électrique sous contrainte. La cause du phénomène est l'ensemble du cristal et de la contrainte. L'effet est la polarisation électrique. L'intersection du groupe G du cristal et de celui de la contrainte ($\frac{\infty}{m}$) doit donc être inclus dans celui de la polarisation électrique :

$$G \cap \frac{\infty}{m} \subset \infty m \tag{8.4.1}$$

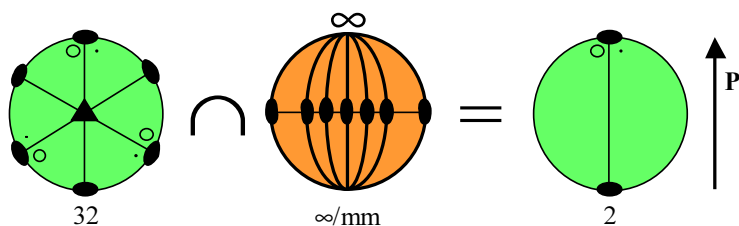
Comme une contrainte est toujours centrosymétrique, le cristal ne doit pas être centrosymétrique. Il y a 21 classes non-centrosymétriques qui peuvent présenter la piézoélectricité. Cette condition, comme la condition d'existence de la ferroélectricité, est nécessaire mais pas suffisante.

Exemple du quartz. Considérons une compression symétrique selon :
 - l'axe d'ordre 3 du cristal :



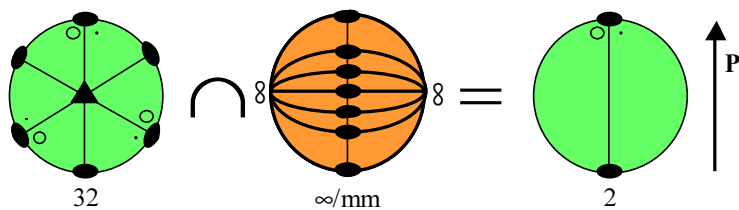
Dans cette géométrie l'intersection du groupe $\frac{\infty}{m}$ et du groupe 32 est le groupe 32 car $\frac{\infty}{m}$ possède une infinité d'axes d'ordre 2 orthogonalement à l'axe de révolution (voir ci-dessus). Il n'apparaît donc pas de polarisation.

- un des axes d'ordre 2 :



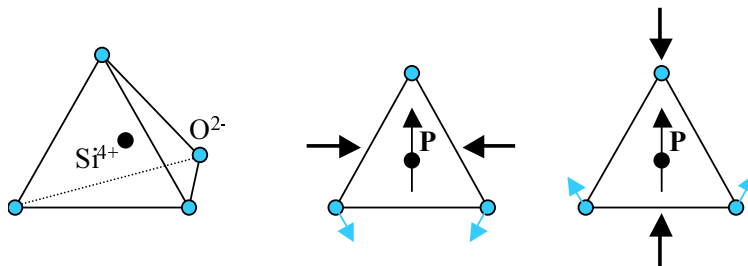
Le seul élément de symétrie commun aux deux groupes est la rotation d'ordre deux parallèle à la contrainte (voir ci-dessus). Le groupe intersection est le groupe 2 qui est compatible avec la ferroélectricité. Une polarisation \mathbf{P} peut apparaître dans la direction de la contrainte.

- orthogonalement à un axe d'ordre 2 :



De même que dans le cas précédent, le groupe intersection est le groupe 2 (voir ci-dessus). Une polarisation peut également apparaître, mais orthogonalement à la contrainte.

Au début du XX^e siècle (1927), une origine microscopique de cette polarisation a été proposée par Meissner. Dans le quartz, les atomes d'oxygène forment des tétraèdres dont les centres sont occupés par un atome de silicium. À l'équilibre, le barycentre des ions Si^{4+} est confondu avec celui des ions O^{2-} . Une contrainte déforme le tétraèdre et dissocie les deux barycentres, créant ainsi une polarisation \mathbf{P} . Un exemple simple à deux dimensions est donnée sur la figure ci-dessous.



Cette explication, qui a le mérite de la simplicité, n'est cependant pas correcte. Des mesures du tenseur piézoélectrique inverse par diffraction des rayons X montrent que les déformations induites par le champ électrique ne sont pas celles de Meissner, mais correspondent plutôt à des rotations des tétraèdres SiO_4 . De plus le déplacement des charges négatives par rapport aux charges négatives seraient plutôt dues à un déplacement des électrons des liaisons vers le silicium.

Chapitre 9

Les transitions de phases : brisure de symétrie.

On considère un cristal (ou un matériau quelconque) subissant une transition de phases à la température T_c . Soit G_1 le groupe de symétrie de la phase basse température et G_2 le groupe de la phase haute température. La théorie de Landau permet de classer les transitions de phases selon les relations entre les deux groupes G_1 et G_2 .

- S'il n'existe pas de relation entre les deux groupes, la transition est discontinue et donc du premier ordre. C'est le cas de transitions polymorphiques comme la transition allotropique entre le soufre α et le soufre β .
- Si un des deux groupes est sous-groupe de l'autre (dans la majorité des cas ¹ $G_1 \subset G_2$), la transition est caractérisée par un paramètre d'ordre, grandeur nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans l'autre. Si le paramètre d'ordre est continu au passage de la transition, la transition est du second ordre. Si le paramètre d'ordre est discontinu, la transition est du premier ordre.

D'après le raisonnement de Landau, si une transition est continue, les deux phases coïncident au point critique. En ce point, elles ont donc des symétries compatibles : leur groupes ont une relation groupe/sous-groupe. Une symétrie est brisée à la transition et le paramètre d'ordre va caractériser la symétrie perdue.

9.1 Exemple de transition liquide isotrope nématique.

Un liquide isotrope a la symétrie de la sphère $\frac{\infty}{m} \frac{\infty}{m}$ et un nématique a la symétrie du groupe du cylindre ∞/mm , qui est un sous groupe de $\frac{\infty}{m} \frac{\infty}{m}$. Dans cette transition, les symétries brisées sont les symétries de révolution, sauf une. Comme nous l'avons vu, cette transition semble en totale contradiction avec le principe de Curie, qui dit qu'on ne peut créer de la dissymétrie, et donc qu'on ne peut « briser la symétrie ». Cette contradiction n'est qu'apparente si on utilise le principe de Curie généralisé.

En effet, si on refroidit une phase liquide isotrope, on obtient un nématique formé de domaines ayant leurs directeurs orientés dans toutes les directions. On retrouve en moyenne la symétrie de la sphère. L'effet est « l'ensemble des domaines nématiques. » Si on veut

1. Il existe des transitions où la symétrie augmente quand on baisse la température. On parle alors de transition « réentrante », dans la quelle une phase présente à haute température disparaît puis réapparaît à plus basse température. C'est le cas de certaines transitions supraconductrices .

étudier un seul domaine, on doit orienter les domaines nématiques. On utilise en général un champ magnétique. Ce champ a la symétrie du cylindre tournant ∞/m . L'ensemble liquide isotrope / champ magnétique, la cause, a donc la symétrie ∞/m . L'effet « le nématique » sera donc un domaine nématique orienté selon le champ magnétique. On vérifie bien : $\infty/m \subset \infty/mm$.

Expérimentalement, ceci a une grande importance car les relations groupe/sous-groupe servent à prévoir l'orientation des domaines de la phase basse température les uns par rapport aux autres.

9.2 BaTiO₃

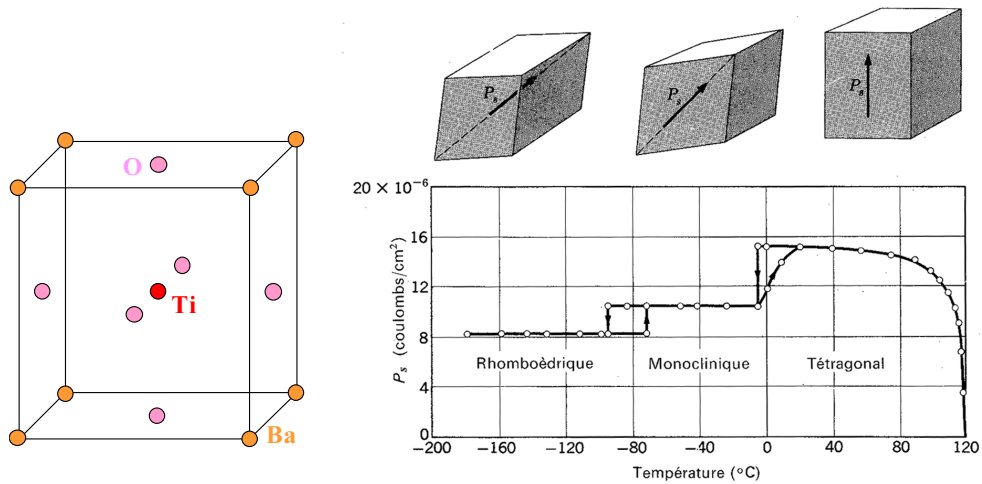


FIGURE 9.1 – à gauche, structure de type pérovskite ($BaTiO_3$). À droite, comportement de la polarisation électrique P_s en fonction de la température et orientation de P_s dans la maille élémentaire dans les trois phase ferroélectriques.

Beaucoup de matériaux possédant une structure pérovskite, comme $BaTiO_3$, sont ferroélectriques.

1. À haute température, $BaTiO_3$ est dans une phase dite paraélectrique. La structure est cubique simple, de paramètre de maille 4 \AA . Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$. La symétrie $m\bar{3}m$ de la phase haute température interdit la présence d'une polarisation spontanée. Autrement dit, le barycentre des charges positives Ba^{2+} et Ti^{4+} est le même que celui des charge négatives O^{2-} .

2. Entre $120^\circ C$ et $0^\circ C$, $BaTiO_3$ est dans une phase tétragonale, de groupe d'espace $P4mm$, dont la classe de symétrie $4mm$ est compatible avec la ferroélectricité. On observe un déplacement des atomes selon les directions $[001]$. Ces déplacements valent respectivement, Ba : 0.09 \AA , Ti : 0.15 \AA , O : -0.03 \AA . Le barycentre des charges positives et négatives n'est plus le même et on observe une polarisation spontanée dans la direction $[001]$: le cristal est ferroélectrique. Le groupe d'espace $P4mm$ est un sous-groupe de $Pm\bar{3}m$, la transition de phase peut être du second ordre, ce qui est observé. Le paramètre d'ordre de la transition est la

polarisation électrique. La symétrie $\bar{3}$ est brisée à la transition, mais d'après le principe de Curie, on s'attend à trouver six domaines orientationnels différents ayant des polarisations orientées dans des directions symétriques par l'opération de symétrie perdue.

3. Entre 0°C et -90°C $BaTiO_3$ est dans une phase orthorhombique de groupe d'espace $Cmm2$. La classe de symétrie $2mm$ est également compatible avec la ferroélectricité. Le déplacement le plus important est celui du Ti, suivant $[110]$. Il donne naissance à une polarisation dans la même direction. Ce groupe $Cmm2$ n'est pas un sous-groupe de $P4mm$, la transition est forcément du premier ordre.

4. En-dessous de $T < 90^\circ\text{C}$, $BaTiO_3$ est dans une phase rhomboédrique de groupe d'espace $R3m$. $3m$ est une des classes compatibles avec la ferroélectricité. Le Ti se déplace suivant $[111]$, la polarisation est dans cette direction. $R3m$ n'est pas un sous-groupe de $Cmm2$, la transition est du premier ordre.

Il n'y a pas de relation groupe/sous-groupe entre les groupes de symétrie des trois phases basse T : les transitions sont donc du premier ordre, comme le prouve la variation discontinue de la polarisation à ces transitions de phases (voir fig. 9.2). La transition à 120°C est continue, comme l'autorise l'analyse de symétrie.

Deuxième partie

Interaction matière-quanton

Chapitre 10

Processus d'interaction

10.1 Caractéristiques des quantons utilisés

Pour étudier la matière condensée, on utilise des objets physiques qui sont soit des particules de matière, comme des électrons ou des neutrons, soit des ondes comme les rayons X. À la suite des auteurs de la réf. [19], nous dénommerons « quantons » ces objets qui se comportent comme des particules et des ondes. Leur côté « particule » permet de comprendre des phénomènes comme l'effet photo-électrique ou l'effet Compton, alors que leur côté « onde » est fondamental pour expliquer la diffraction.

10.1.1 Comparaison entre quantons

Les principales propriétés de ces quantons sont indiquées dans le tableau ci-dessous ¹.

	Photon X	Neutron	électron
Description	Champ $E_0 \mathbf{e} \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$ \mathbf{e} : polarisation	Particule Fonction d'onde $\Psi \sim \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))$	Particule Fonction d'onde $\Psi \sim \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))$
énergie	$E = \hbar\omega = hc/\lambda$	$E = p^2/2m$	$E = p^2/2m$
Longueur d'onde λ (Å) = $\lambda = 1$ Å	12,4/E(keV) $E=12,4$ keV	0,286/ $\sqrt{E(eV)}$ $E=81,8$ meV	12,265/ $\sqrt{E(eV)}$ $E=150$ eV
Impulsion	$p = \hbar k = h\nu/c$	$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} (=m\mathbf{v})$	$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} (=m\mathbf{v})$
300 K/E(1 Å)	$3 \cdot 10^{-6}$	0.7	$4 \cdot 10^{-5}$
Interaction	- électromagnétique (électrons, spins)	- Nucléaire forte (noyaux) - électromagnétique (spin)	- électrostatique
Section efficace de diffusion	$\sigma_{th} \sim Z^2$ barn $\sigma_{mag} \sim 10^{-6} \sigma_{th}$	$\sigma_{nucl} \sim 5$ barn $\sigma_{mag} \sim 3$ barn	$\sigma_{mag} \sim 10^8$ barn
Absorption	-	$\sigma_{typ.} \sim 0,1-1$ barn	-

Les photons interagissent avec les électrons par la force électromagnétique. Les neutrons interagissent avec le noyau des atomes par l'interaction nucléaire forte et avec les spins

1. On rappelle à cette occasion que : 300 K ($k_B T$) = 26 meV = 6.3 THz ($h\nu$) = 210 cm⁻¹.

électroniques par l'interaction électromagnétique. Pour les photons X et les neutrons ces interactions mènent à une diffusion de faible amplitude, c'est-à-dire qui a peu de chance de se produire. La diffusion est alors observée du fait du flux gigantesque de quanta disponibles dans un faisceau. Les électrons, quant-à-eux, interagissent fortement avec le potentiel électrostatique dû aux charges. Les quanta utilisés en diffraction ont une longueur d'onde ($\lambda = 2\pi/k$) de l'ordre de l'ångström.

Dans la suite, nous nous attacherons à montrer les similitudes entre les différents quanta. Par exemple la célèbre relation de Bragg est valable pour tous les quanta, car seule leur longueur d'onde est pertinente dans le phénomène de diffraction. Par contre, dans certains cas (absorption des rayons X, diffusion magnétique des neutrons), un formalisme particulier sera développé.

10.1.2 Processus d'interaction

Pour l'étude de la matière condensée, on ne considère que deux phénomènes de base d'interaction matière-quanton : l'absorption (fig. 10.1 a)) et la diffusion (fig. 10.1 b)).

- L'**absorption** se réfère au processus par lequel l'énergie d'un quanton est prise par une autre entité. Le quanton est détruit lors du processus.
- La **diffusion** est le processus par lequel un faisceau de quanton est dévié dans de multiples directions par une cible. La diffusion peut-être inélastique ou élastique selon que la cible change ou ne change pas d'état lors du processus.

Ces deux processus d'interaction donnent lieu à un ensemble très riche de techniques expérimentales, permettant de sonder les structures et les états électroniques. Nous allons les considérer plus en détail dans les chapitres suivants.

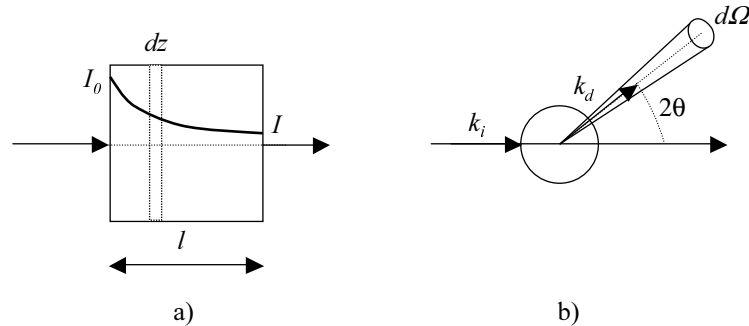


FIGURE 10.1 – Définition des grandeurs utilisées pour décrire les processus a) d'absorption et b) de diffusion. En a), la courbe en gras symbolise la diminution exponentielle de l'intensité.

10.2 Absorption

10.2.1 Section efficace d'absorption.

On constate que pour des intensités suffisamment faibles, la matière absorbe de manière exponentielle les quanta incidents : c'est la loi de Beer-Lambert. Ainsi, lorsque qu'un faisceau de quanta d'intensité I (proportionnelle au nombre de quanta incidents par

unité de temps N_q) traverse une épaisseur dz de matière, il varie de la quantité dI (dN_q pour le nombre de quantons), telle que :

$$dI/I = dN_q/N_q = -\mu dz, \quad (10.2.1)$$

où μ est le coefficient linéique d'absorption, homogène à l'inverse d'une longueur. En intégrant cette équation sur une épaisseur l on obtient, si on note I_0 l'intensité incidente :

$$I = I_0 e^{-\mu l}. \quad (10.2.2)$$

On peut exprimer μ , grandeur macroscopique mesurable, en fonction d'une grandeur microscopique σ_a appelée **section efficace d'absorption** définie par la relation :

$$dN_q = -\Phi_i dN_a \sigma_a, \quad (10.2.3)$$

où dN_q , définie plus haut, est la variation par unité de temps (négative, c'est une diminution) du nombre de quantons incidents après traversée d'un petit volume cylindrique de matériau absorbant, de surface S et d'épaisseur dz . $\Phi_i = N_q/S$ est le flux incident sur ce volume (nombre de quantons par unité de surface et de temps) et dN_a le nombre de centres absorbeurs dans ce volume.

Dans le cas où le matériau n'est constitué que de ces centres absorbeurs en densité ρ_a , on a

$$dN_a = \rho_a S dz. \quad (10.2.4)$$

On déduit des relations précédentes que $dN_q/N_q = -\sigma_a \rho_a dz$ et en comparant à l'équation 10.2.1 on trouve

$$\mu = \sigma_a \rho_a. \quad (10.2.5)$$

Si ρ est la masse volumique du matériau considéré et m la masse d'un centre absorbeur ($m = A/\mathcal{N}$ où A est la masse molaire moléculaire ou atomique du diffuseur \mathcal{N} le nombre d'Avogadro), on trouve finalement, en regroupant les quantités microscopiques (A et σ_a) d'un côté et macroscopique (μ et ρ) de l'autre :

$$\frac{\mu}{\rho} = \mathcal{N} \frac{\sigma_a}{A}. \quad (10.2.6)$$

μ/ρ est le coefficient massique d'absorption, que l'on trouve dans des tables, ainsi que σ_a [52].

Comme le montre une analyse dimensionnelle simple, la section efficace a la dimension d'une surface et son unité usuelle est le barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). Elle dépend principalement de la nature de l'atome considéré mais également de son environnement². Tout se passe comme si, pour un atome donné, seule une surface σ_a pouvait intercepter les quantons incidents. Par exemple, pour une cible formée d'un réseau bidimensionnel de maille typique 3 \AA , la surface par atome est : 9.10^{-20} m^2 . Une section efficace de l'ordre du barn traduit donc une faible probabilité d'absorption.

2. Pour les rayons X, la section efficace d'absorption d'un atome dépend (quelques %) de son état chimique et de son environnement au sein d'un matériau (Voir § XANES et EXAFS).

La relation 10.2.6 permet de calculer le coefficient massique d'absorption pour un composé de formule chimique $X_x Y_y$

$$\frac{\mu_{tot}}{\rho_{tot}} = g_X \frac{\mu_X}{\rho_X} + g_Y \frac{\mu_Y}{\rho_Y}, \quad (10.2.7)$$

ou g_X et g_Y sont les proportions massiques des corps X et Y ($g_X = \frac{x A_X}{x A_X + y A_Y}$).

10.2.2 Origine de l'absorption : neutrons.

En général, les neutrons sont très faiblement absorbés par la matière : ils le sont par l'intermédiaire de réactions nucléaires (par exemple ${}^3\text{He} + n \rightarrow {}^3\text{H} + p$). Peu d'éléments donnent de telles réactions nucléaires. On peut citer le lithium (${}^6\text{Li}$), le bore (${}^{10}\text{B}$), le gadolinium (Gd), pour lesquels les sections efficaces d'absorption σ_a valent 520, 2 100 et 74 000 barn respectivement. Ces éléments sont utilisés pour faire des détecteurs de neutrons ou des écrans protecteurs dans le cas du cadmium ou du bore. Pour les autres éléments, σ_a varie entre 0,1 et 10 barns ($\sigma_a(Ni) = 4,6$ et $\sigma_a(Pb) = 0,17$). Les sections efficaces d'absorption dépendent de l'énergie du neutron comme $\sigma_a(k) = \sigma_a k_0/k$, k_0 étant conventionnellement pris égal à 3.4947 \AA^{-1} (ce qui correspond à une longueur d'onde de $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ et une vitesse de $v = 2\,200 \text{ m/s}$).

10.2.3 Origine de l'absorption : rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un matériau, plusieurs mécanismes contribuent à la diminution de son intensité : la création de photoélectrons, la diffusion élastique et inélastique et éventuellement la création d'une paire électron-positron. La section efficace totale d'absorption du carbone est représentée figure 10.2 en fonction de l'énergie des photons incidents. À basse énergie ($\sim 1 \text{ keV}$), la principale origine de l'absorption est la création d'un photoélectron (effet photoélectrique : σ_{PE}). À des énergies supérieures à l'énergie au repos de l'électron ($E_0 = mc^2 = 511 \text{ keV}$), le photon peut se désintégrer en une paire électron-positron (σ_{PP}). Aux énergies utilisées en diffraction ($\sim 10 \text{ keV}$) l'effet photo-électrique est l'effet dominant : tous les éléments absorbent plus qu'ils ne diffusent.

Ce processus de photoémission est schématisé sur les diagrammes énergie-impulsion de la figure 10.3. L'énergie d'un électron libre, donnée par la formule $E_e(p) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, est représentée par la courbe rouge dont les asymptotes $E = pc$ sont indiquées en pointillés. L'énergie d'un photon suit la loi $E_{ph} = pc$. Le point vert correspond à l'énergie et l'impulsion totale d'un système constitué d'un électron et d'un photon. On voit sur le schéma de gauche qu'un processus d'absorption par un électron au repos est impossible, car il n'y a pas d'état électronique correspondant au point vert. Même si l'électron n'est pas au repos ce processus est impossible, car la droite $E_{ph} = pc$ et les asymptotes à $E_e(p)$ sont parallèles.

Par contre, le processus d'absorption devient possible lorsque l'électron est lié, à condition que l'énergie du photon soit supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome E_L . Du fait du confinement de l'électron dans l'atome et de l'incertitude sur l'impulsion qui en résulte, l'absorption est également possible pour des énergies de photon supérieures, ce qui se traduit sur le graphique par un « recouvrement » entre le trait orange et la courbe rouge. On voit que ce recouvrement est d'autant plus faible que l'énergie du photon est grande, ce qui traduit le fait que l'absorption est plus probable si l'énergie du photon légèrement supérieure à l'énergie de seuil, c'est-à-dire proche de la résonance.

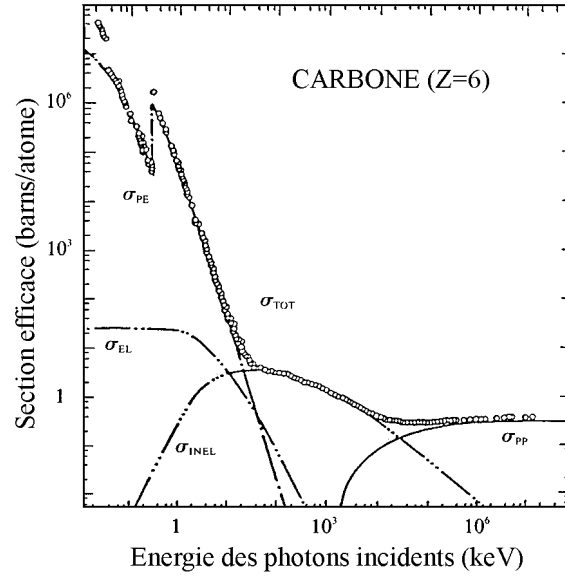


FIGURE 10.2 – Section efficace totale d’absorption (σ_{TOT}) pour le carbone entre 30 eV et 10 GeV, montrant les contributions des sections efficaces d’absorption par effet photoélectrique (σ_{PE}), production de paires électron-positron (σ_{PP}) et des sections efficaces de diffusion élastique Thomson (σ_{EL}) et inélastique Compton (σ_{INEL}). Les ronds correspondent aux points expérimentaux et les lignes à des ajustements par des calculs théoriques. La discontinuité au seuil d’absorption K du carbone est nettement visible à 0,28 keV. D’après [26].

Un photon est donc absorbé par un atome si son énergie $\hbar\omega$ est supérieure à E_L . Un photoélectron d’énergie cinétique $\hbar\omega - E_L - \phi$ est créé³. L’atome est alors dans un état excité et se désexcite par deux processus (voir figure 10.4) :

- L’émission d’un photon de fluorescence (désexcitation radiative) dont l’énergie correspond à la différence d’énergie entre deux niveaux de l’atome.
- L’émission d’un électron Auger, dont l’énergie cinétique vaut $E_I - E_{II} - E_{III}$. E_I est l’énergie du trou créé, E_{II} l’énergie du niveau intermédiaire et E_{III} l’énergie du niveau de départ de l’électron Auger.

Ce mécanisme d’absorption est responsable de l’existence de discontinuités dans la variation de la section efficace d’absorption en fonction de l’énergie, comme le montre la figure 10.2 dans le cas du carbone ($E_K=284$ eV). Entre deux seuils d’absorption, la section efficace suit la loi :

$$\sigma_a(k, Z) = \sigma_a(k_0/k)^3 Z^4. \quad (10.2.8)$$

Cette expression montre que, l’absorption est importante à faible énergie (k petits) et pour les éléments lourds (Z grand). À titre d’exemple, pour des rayons X de longueur d’onde 1,542 Å (raie CuK_α), $\sigma_a(Ni) = 4\,760$ barns, $\sigma_a(Pb) = 79\,800$ barn et $\sigma_a(Li) = 5,7$ barn.

3. ϕ est appelé travail de sortie, c’est la différence d’énergie entre le potentiel chimique (énergie de Fermi) et le niveau du vide. Ce travail est de l’ordre de l’eV.

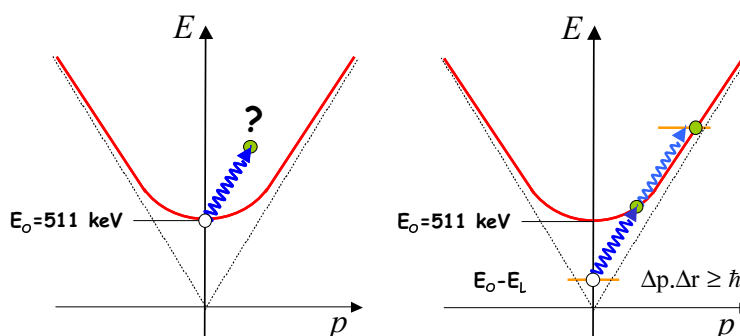


FIGURE 10.3 – Représentation schématisée du processus d'absorption d'un photon X. À gauche, le cas d'un électron libre où le processus est impossible, à droite le cas d'un électron lié dans un atome. L'énergie $E_0 = mc^2$ est l'énergie au repos de l'électron. L'énergie de liaison de l'électron est exagérément basse par souci de clarté.

10.2.4 Les oscillations d'absorption : EXAFS et XANES

Voir ref. [11, 25] volume I.

Au voisinage d'un seuil d'absorption, on constate expérimentalement que le coefficient d'absorption μ présente des oscillations en fonction de l'énergie (voir figs. 10.5 et 10.6). Ces oscillations sont dues au fait que le processus d'absorption fait passer l'atome absorbeur dans un état excité : l'électron éjecté va sonder les premiers états vides au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations du coefficient d'absorption au niveau du seuil et juste au-dessus sont donc très liées à la structure électronique de l'atome considéré et sont difficiles à interpréter. Cette région est appelée XANES pour « X-ray Absorption Near Edge Structure. »

Lorsque l'énergie augmente le photoélectron est éjecté hors de l'atome. À partir de 50 eV au-dessus du seuil, on estime que l'énergie cinétique du photoélectron est suffisamment importante pour le considérer comme libre. Dans cette zone du spectre, on note des oscillations qui ne sont pas présentes dans les gaz. Elles correspondent aux interactions du photoélectron émis avec le cortège électronique des atomes voisins. Ces oscillations d'absorption sont appelées EXAFS pour « Extended X-ray Absorption Fine Structure. » Les oscillations EXAFS sont reliées à la structure atomique **locale** autour de l'atome excité. Elle permettent donc de remonter à l'environnement local d'un type d'atome par des méthodes de transformées de Fourier.

Les oscillations EXAFS peuvent également s'observer en mesurant l'intensité des photoélectrons émis en fonction de l'énergie. Cette intensité oscille également. Ces techniques de spectroscopie de photo-électrons peuvent en principe donner les mêmes renseignements que l'EXAFS sur la structure locale d'un atome.

10.3 Diffusion

La diffusion est le phénomène par lequel un faisceau de quantons (particule, lumière) est dévié dans de multiples directions. Le mot anglais est *scattering*, qui rend compte de l'effet d'éparpillement associé à la diffusion. En français, il ne faut pas confondre ce phénomène avec celui de diffusion dans un milieu, qui correspond à la migration d'espèces chimiques. Dans la suite du cours, nous distinguerons le processus élémentaire de diffusion de celui de

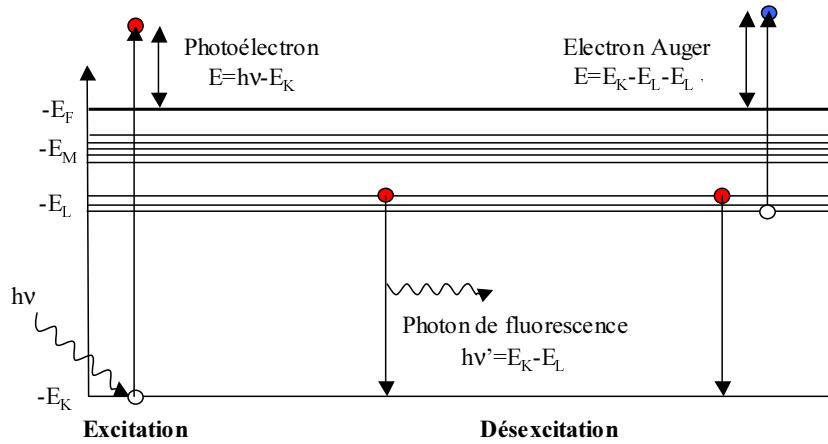


FIGURE 10.4 – Représentation schématique des processus d'excitation et de désexcitation d'un atome.

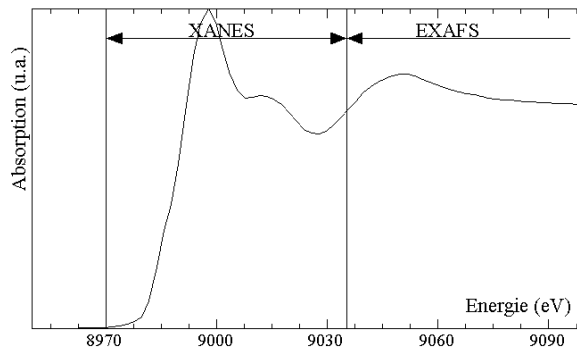


FIGURE 10.5 – Spectre d'absorption de CuO au seuil K du cuivre. Les domaines d'extension des oscillations XANES et EXAFS sont indiqués.

diffraction. Dans ce mot, on reconnaît le terme fraction, qui indique le fait que le faisceau de quanton se divise en des directions bien précises. On parlera donc de diffusion pour désigner le processus d'interaction élémentaire entre un quanton et une cible, et de diffraction comme un cas particulier de diffusion dans des directions particulières, comme dans le cas de la diffusion sur un cristal. La diffusion d'un quanton est dû à l'interaction entre un quanton et une cible : nous appellerons $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ le potentiel d'interaction correspondant.

10.3.1 Section efficace de diffusion

Soit un flux de quantons incidents Φ_i de vecteur d'onde \mathbf{k}_i et soit \mathbf{k}_d le vecteur d'onde des quantons diffusés par la cible. On définit le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i (= 2\pi\mathbf{s})$, ainsi que l'angle de diffusion, θ tel que 2θ est l'angle entre \mathbf{k}_d et \mathbf{k}_i (voir fig. 10.1b)). Le nombre de quantons dN_d diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ s'écrit :

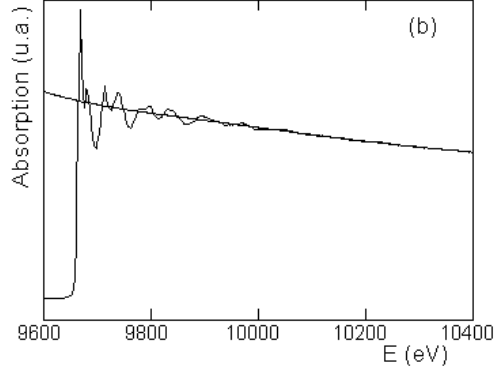


FIGURE 10.6 – Courbe d'absorption de ZnO au seuil K du zinc montrant les oscillations EXAFS ainsi que la partie non oscillante de la courbe : l'absorption atomique.

$$dN_d = \Phi_i \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d d\Omega \quad (10.3.1)$$

$(d\sigma/d\Omega)_d$ est la **section efficace différentielle de diffusion** de la cible. C'est une grandeur mesurable dans une expérience de diffusion.

Dans le cas d'une particule, elle peut être reliée simplement à une grandeur caractérisant le processus de diffusion : la longueur de diffusion. Une démonstration plus générale valable pour les photons est donnée dans l'appendice C. On considère un seul centre diffuseur. L'onde incidente est une onde plane, décrite par la fonction d'onde normalisée sur un volume Y :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}, \quad (10.3.2)$$

avec $A = 1/\sqrt{Y}$. La fonction d'onde de la particule diffusée $\varphi_d(\mathbf{r})$ s'écrit, si $k_d r \gg 1$,

$$\varphi_d(\mathbf{r}) = -A \frac{b(\mathbf{q})}{r} e^{ik_d r}. \quad (10.3.3)$$

Cette expression représente une onde sphérique, ce qui ne veut pas dire à symétrie sphérique car la fonction $b(\mathbf{q})$ dépend *a priori* de l'angle de diffusion. Si $b(\mathbf{q}) = b$ est une constante réelle (cas des neutrons), on parle de **longueur de diffusion**. Quant au signe négatif, il est dû à une convention telle que pour $b > 0$ le quanton subisse un déphasage de π , ce qui est bien adaptée à la diffusion des rayons X et à la majorité des diffusions de neutrons (voir Fig. 15.1).

Pour relier la section efficace de diffusion et la longueur de diffusion b , le flux de particule doit être exprimé en fonction de la fonction d'onde (voir [8] page 904). Soit \mathbf{v} la vitesse de la particule, comme $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = m\mathbf{v}$, le flux s'exprime :

$$\Phi_i = \rho v = |\varphi_i|^2 \frac{\hbar k_i}{m} = \frac{1}{Y} \frac{\hbar k_i}{m} \quad (10.3.4)$$

En utilisant 10.3.3, on peut exprimer le nombre de particules diffusées par seconde dans

l'élément de surface $r^2 d\Omega = dS$ par :

$$\begin{aligned} dN_d &= \Phi_d dS = \frac{\hbar k_d}{m} |\varphi_d|^2 r^2 d\Omega \\ &= \frac{1}{Y} \frac{\hbar k_d}{m} |b|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (10.3.5)$$

L'égalité de 10.3.1 et de 10.3.5 permet alors d'obtenir l'expression de la section efficace de diffusion :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d = \frac{k_d}{k_i} |b|^2. \quad (10.3.6)$$

Cette relation se simplifie encore dans le cas d'une diffusion sans changement de longueur d'onde :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d = |b|^2 \quad (10.3.7)$$

La section efficace de diffusion **totale** σ_d est l'intégrale angulaire de b^2 . Dans le cas des neutrons, pour lesquels la longueur de diffusion ne dépend pas de l'angle de diffusion, la section efficace totale vaut alors : $\sigma_d = 4\pi b^2$. Notons qu'on ne peut pas mesurer le signe de b en mesurant le nombre de particules diffusées (voir la réfraction).

Pour les neutrons, les sections efficaces totales de diffusion varient beaucoup d'un élément à l'autre mais sont de l'ordre du barn (voir § 15). Pour les rayons X, $\sigma_d \sim Z^2$, ou Z est le numéro atomique de l'élément considéré (§ 11.3).

Il est utile d'estimer très grossièrement l'intensité diffusée élastiquement par un cristal (voir § 12). Pour un cristal irradié dans un volume V , recevant sur une surface S un rayonnement pénétrant de l , l'intensité reçue est $I_0 \sim \Phi_i S$. L'intensité diffusée, en supposant que les intensités s'ajoutent, ce qui n'est vrai que pour un système désordonné, est donnée par l'intégrale angulaire du flux diffusé. En considérant que b varie peu avec l'angle de diffusion, $I_d \sim 4\pi b^2 \Phi_i N_d$, où N_d est le nombre de diffuseurs. Si $\rho_d = N_d/V$ est la densité de diffuseurs, le rapport des intensités vaut :

$$I_d/I_0 = 4\pi b^2 \rho_d V/S = 4\pi b^2 \rho_d l \sim Z^2 \rho_d l. \quad (10.3.8)$$

Pour un cristal de cuivre, qui contient 4 atomes de 29 électrons dans une maille de volume 3,61 Å, on trouve pour les rayons X :

$$I_d/I_0 \sim 29^2 10^{-28} 10^{30} l \sim 8\,400 l(m) \quad (10.3.9)$$

Malgré les approximations, on voit que si la longueur l dépasse quelques dizaines de microns (10^{-5} m) l'intensité diffusée n'est plus négligeable devant l'intensité du faisceau incident. La perte d'intensité du faisceau incident n'est plus négligeable et une seconde diffusion peut être considérée. Lorsque l'on néglige ces phénomènes, on fait l'approximation cinématique, que l'on justifiera plus en détail au § 12.1.

10.3.2 Réfraction

Le processus de réfraction n'est pas un processus fondamental d'interaction, car il est une conséquence de la diffusion, néanmoins il donne naissance à des expériences qualitativement

différentes des expériences d'absorption et de diffusion. On considère un quanton incident sur une surface, de vecteur d'onde \mathbf{k}_i faisant un angle α avec la surface. \mathbf{k}_r est le vecteur d'onde de l'onde réfléchie et \mathbf{k}_t le vecteur d'onde de l'onde transmise, faisant l'angle α' avec la surface.

On peut montrer [25] que l'indice de réfraction n s'écrit $n = 1 - \delta$, ou

$$\delta = \frac{2\pi}{k^2} \rho_d b(0). \quad (10.3.10)$$

ρ_d est la densité de centres diffuseurs et $b(0)$ la valeur de $b(\mathbf{q})$ au voisinage de $q = 0$. δ est une quantité très faible (de l'ordre de 10^{-5}) pour les neutrons et les rayons X. La loi de Snell-Descartes $\cos\alpha = n\cos\alpha'$ indique que l'angle de réfraction α' est très voisin de l'angle incident α : la réfraction est donc négligeable pour les rayons X et les neutrons.

Par contre, le résultat ci-dessus montre qu'une expérience de réflectivité est très sensible au signe de $b(0)$. En effet, si $b > 0$ n est plus petit que 1 et il existe un angle critique α_c en deçà duquel on a une réflexion totale. Ce n'est pas le cas si $b < 0$. Le phénomène de réflexion totale est toujours observé pour les rayons X, et c'est le cas général pour les neutrons. Ceci justifie le choix particulier de l'onde diffusée (voir équ. 10.3.3) que nous avons fait précédemment. L'angle de réflexion totale est généralement de l'ordre de 0.3° . L'étude de la réflectivité des matériaux permet donc de mesurer b et son signe, ce qui n'est pas possible par une expérience de diffusion, qui ne donne accès qu'au carré de b . De manière générale, les études de réflectivité permettent d'étudier les structures et les rugosité des surfaces et interfaces

La quantité $b(0)$ étant *a priori* complexe, on peut en fait décomposer l'indice de réfraction en ses composantes complexes et imaginaire :

$$n = n_r + in_i \quad (10.3.11)$$

La composante réelle de n correspond à celle discutée précédemment alors que la composante imaginaire est reliée à l'absorption du milieu réfractant. En effet, l'amplitude de l'onde à l'intérieur d'un matériau d'indice n s'écrit, si \mathbf{z} est la direction de propagation :

$$e^{inkz} = e^{in_r kz} e^{-n_i kz} \quad (10.3.12)$$

En comparant les expressions 10.2.2 et 10.3.12, il apparaît que la partie imaginaire n_i est reliée au coefficient linéaire d'absorption par l'expression $n_i = \mu/2k$.

La section efficace d'absorption σ_a est proportionnelle au coefficient d'absorption ($\mu = \sigma_a \rho_a$, formule 10.2.5). Comme ici la densité de diffuseurs est égale à la densité d'absorbateurs ($\rho_d = \rho_a$), on déduit de la formule 10.3.10 que :

$$\sigma_a = -\frac{4\pi}{k} \text{Im}(b(0)) \quad (10.3.13)$$

Cette équation est un cas particulier du théorème optique, discuté au chapitre suivant.

10.4 Traitement quantique de la diffusion

Les différents traitements quantiques de la diffusion sont tous basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger d'un quanton en présence d'un potentiel d'interaction $\mathcal{V}(\mathbf{r})$. Plusieurs approches sont possibles, dont certaines sont plus adaptées que d'autres au calcul de la diffusion des neutrons ou des rayons X. Pour une approche simple de la théorie de la diffusion on pourra lire la ref. [7]. Plus de détails sont disponibles dans le Chapitre VIII de [8] et une approche plus complète du problème se trouve dans [9].

10.4.1 États stationnaires de diffusion

Une première méthode consiste à calculer les états stationnaires d'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2M$ à partir de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (10.4.1)$$

Cette équation peut en fait se mettre sous la forme générale :

$$[\Delta + k^2 - U(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.4.2)$$

obtenue en normalisant le potentiel d'interaction $U(\mathbf{r}) = -(2M/\hbar^2)\mathcal{V}(\mathbf{r})$. C'est aussi l'équation régissant le comportement d'un champ électromagnétique scalaire en présence d'un potentiel d'interaction $U(\mathbf{r})$ [10, page 696]. On démontre que cette approche permet bien de décrire les particules comme étant des paquets d'ondes superposition des états stationnaires de 10.4.1. À partir de cette équation on peut définir rigoureusement un courant d'énergie (pour le champ) ou de probabilité (pour des particules) et définir comme précédemment des sections efficaces de diffusion et d'absorption (voir appendice B).

Dans l'**approximation de Born**, qui considère le potentiel d'interaction suffisamment petit pour qu'un seul processus de diffusion s'opère dans la cible, on trouve que les solutions de l'équation 10.4.2 peuvent s'écrire⁴, pour $kr \rightarrow \infty$:

$$\varphi(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + b(\mathbf{q}) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (10.4.3)$$

Cette expression contient une onde plane incidente et une onde sphérique diffusée, ondes identiques à celles introduites précédemment. Si on se place en champ lointain, on peut faire l'**approximation de Fraunhofer** et la fonction de diffusion s'exprime simplement comme la transformée de Fourier du potentiel normalisé $U(\mathbf{r})$:

$$b(\mathbf{q}) = -\frac{1}{4\pi} \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (10.4.4)$$

Nous retrouverons cette formule tout au long de ce cours.

10.4.2 Déphasages

Si le potentiel d'interaction est central, c'est-à-dire s'il ne dépend que de la distance r à l'origine $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}(r)$, le moment cinétique de la particule est une constante de mouvement. Cette méthode de calcul permet d'introduire formellement la notion de **déphasage** entre l'onde entrante et l'onde incidente. On donnera ici très brièvement le résultat de ce type de calcul.

La fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ peut se développer sur les états stationnaires de moment cinétique bien défini, qui sont des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_l^m(2\theta, \varphi)$. Dans ce formalisme, la fonction de diffusion s'écrit :

$$b(2\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_l^0(2\theta) \quad (10.4.5)$$

4. Nous revenons, dans ce paragraphe **uniquement**, à la définition quantique de $b(\mathbf{q})$, pour laquelle le signe devant de terme représentant l'onde sphérique est positif.

En substituant cette expression dans la formule 10.4.3, on voit que l'onde diffusée subit des déphasages donnés par les constantes δ_l . Ces constantes sont nulles si le potentiel d'interaction est nul. Elles peuvent se calculer numériquement à partir de l'équation aux valeurs propres 10.4.1.

Physiquement, on peut approcher le problème en calculant le moment cinétique de la particule par rapport à la cible. Si \mathcal{D} est la portée du potentiel d'interaction, le moment cinétique maximal du quanton incident est $\mathcal{L} = \hbar k\mathcal{D}$. Cette valeur est à comparer à $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ qui est la valeur quantifiée du moment cinétique orbital. La valeur l_M à laquelle il faut pousser le développement 10.4.5 est telle que $\sqrt{l_M(l_M+1)} \sim k\mathcal{D}$.

Il apparaît ainsi que si l'énergie du quanton est suffisamment petite, où si la portée du potentiel est faible, seul le terme $l = 0$ contribuera dans la somme 10.4.5. Comme l'harmonique sphérique $Y_0^0(2\theta)$ est une constante, on retrouve ainsi simplement que la fonction de diffusion est isotrope. C'est la cas de la diffusion des neutrons thermiques pour lesquels les vecteurs d'onde des neutrons sont de l'ordre du nm^{-1} et les portées d'interaction de l'ordre du Fermi ($10^{-15} m$). En fait, la méthode des déphasages n'est pas utilisée pour la diffusion des neutrons, car le potentiel d'interaction n'est pas connu.

Elle ne s'applique pas bien non plus au cas des photons, en particulier pour traiter les phénomènes d'absorption des photons par les atomes et les effets résonants (si l'énergie du photon est égal à une énergie de liaison d'un électron). La méthode la plus générale est la méthode des perturbations dépendantes du temps.

10.4.3 Règle d'or de Fermi

Dans le cas de l'interaction entre un photon et un atome, il apparaît clairement que l'interaction est dépendante du temps, car les champs varient dans le temps. Pour une particule on considère que le potentiel croît lorsque la particule se rapproche de la cible. On dit qu'on « branche » le potentiel. Pour calculer la section efficace de diffusion du quanton dans ce cas on utilise la théorie des perturbations dépendantes du temps. Il faut donc connaître l'Hamiltonien H d'interaction quanton-cible. On considère que l'état initial du système cible-quanton, d'énergie ϵ_i est décrit par la fonction d'onde $|\psi_i\rangle$ et l'état final, d'énergie ϵ_f , par la fonction d'onde $|\psi_f\rangle$. L'état initial du quanton sera toujours décrit par une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k}_i .

Les sections efficaces à l'approximation de Born peuvent être obtenues par la règle d'or de Fermi, qui donne la probabilité par unité de temps pour que le système passe de l'état $|\psi_i\rangle$ à l'état $|\psi_f\rangle$:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f). \quad (10.4.6)$$

La suite du calcul dépend de la forme du Hamiltonien d'interaction et donc du type de quanton incident : photon (§ 11.4) ou neutron (§ 15). Ces calculs sont regroupés dans l'appendice C.

10.4.4 Théorème optique

Nous avons vu qu'un quanton interagît avec la matière principalement par deux processus. De manière évidente, ces deux processus provoquent la diminution d'intensité du faisceau de quantons dans la direction incidente, c'est le phénomène d'ombre. Une partie de l'énergie du faisceau incident a été soit absorbée, soit « dispersée » par la diffusion. Ce phénomène d'ombre est dû à l'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffusée dans la direction incidente. Lorsqu'on calcule de terme d'interférence, on trouve une relation fondamentale entre la section efficace d'absorption totale et la partie imaginaire de la fonction de

diffusion du quanton dans la direction incidente $b(0)$. Cette relation constitue le théorème optique, démontré dans l'appendice B. En revenant à la définition 10.3.3 de $b(\mathbf{q})$ utilisée pour la diffusion des rayons X et neutron, le théorème optique s'exprime :

$$\sigma_{Tot} = \sigma_a + \sigma_d = -\frac{4\pi}{k} \text{Im}(b(0)) \quad (10.4.7)$$

Le théorème optique ne permet pas de calculer la longueur de diffusion en général car il n'en exprime que la partie imaginaire dans la direction incidente. On peut l'utiliser pour retrouver l'expression générale de la longueur de diffusion de neutron. Ayant montré que pour des particules de basse énergie la longueur de diffusion est une constante b , on utilise le théorème optique pour montrer que sa partie imaginaire tend vers 0, si k donc l'énergie tend vers 0. b est donc une longueur constante : la longueur de diffusion.

Lorsqu'on néglige la partie imaginaire de la fonction de diffusion, le théorème optique nous dit que l'on néglige également l'atténuation du faisceau dû à la diffusion. C'est l'approximation cinématique, à la base de la théorie de la diffraction des rayons X et des neutrons par les cristaux imparfaits. Nous l'utiliserons cependant pour relier le coefficient d'absorption μ et la partie imaginaire du facteur de diffusion dit « anomal » .

10.5 Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales pour étudier la structure de la matière peuvent être classées selon ces différents processus d'interaction. La figure 10.7 donne un aperçu des techniques les plus utilisées. Quelle que soit la technique employée, le problème à résoudre est toujours le même. La structure - ou la structure locale - donne naissance à des interférences qui modulent l'intensité des ondes absorbées, diffusées ou réfractées. Le problème consiste à déterminer la structure connaissant la modulation d'intensité due aux interférences.

On peut affirmer que pour les cristaux périodiques le problème est résolu à condition que les mailles ne contiennent pas trop d'atomes. Les difficultés théoriques et pratiques existent encore pour les cristaux de macromolécules et pour les cristaux aperiodiques comme les quasicristaux et les incommensurables. La résolution des structures des surfaces est également un sujet de recherche actif qui a connu des progrès ces dernières années (LEED quantitatif, diffraction rasante des rayons X). Enfin, on peut citer le développement d'expériences dans des environnements complexe (pression, très basses température, champ magnétique), qui permettent d'étudier des diagrammes de phases.

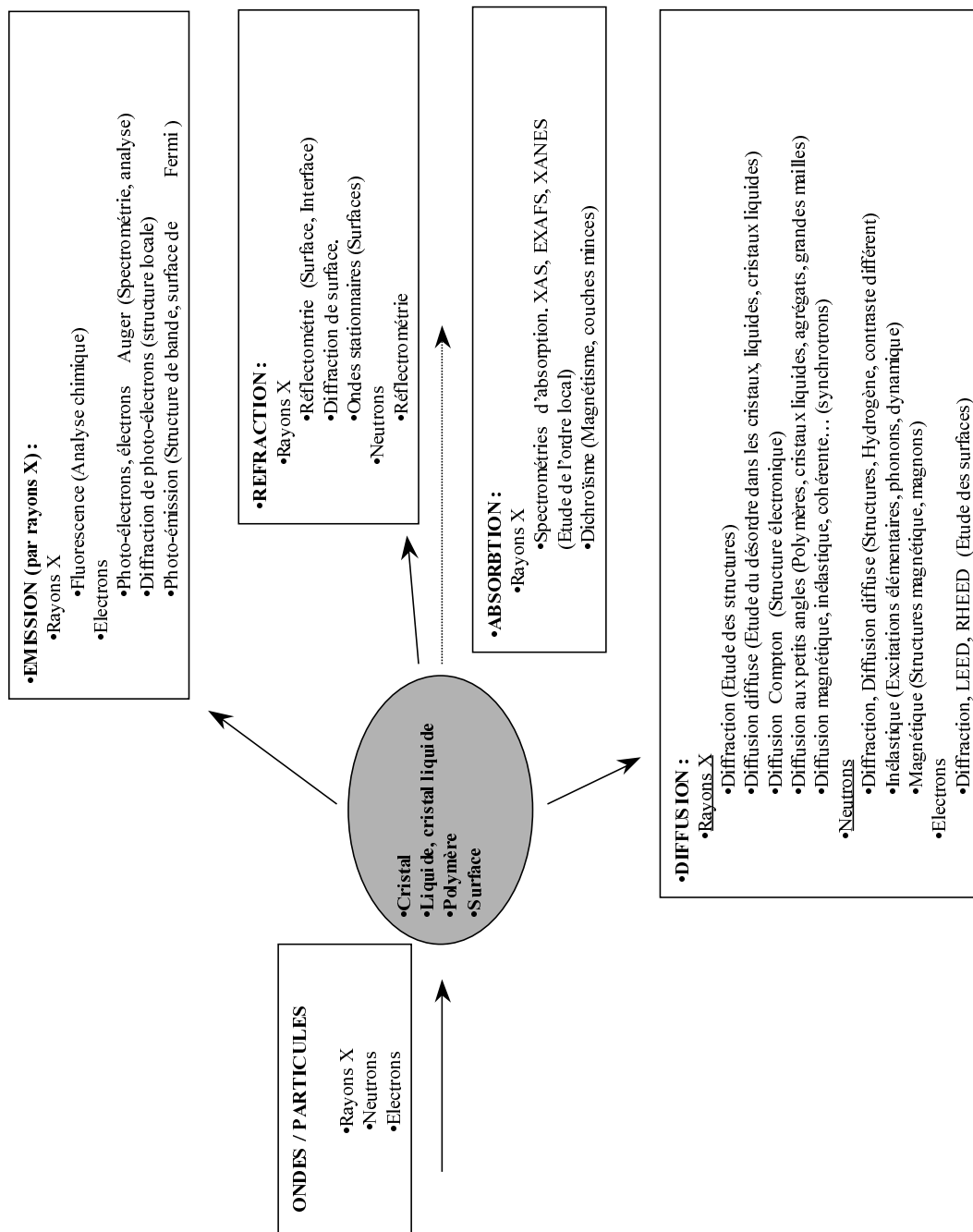


FIGURE 10.7 – Techniques expérimentales les plus utilisées pour étudier la structure de la matière condensée.

Chapitre 11

Interaction rayons X matière.

11.1 Production des rayons X

11.1.1 Le tube à rayons x et l'anode tournante

Lorsqu'il découvrit les rayons X, Röntgen utilisait un système complexe pour les produire. Ce n'est qu'en 1912 que Coolidge, des laboratoires de recherche de General Electric, développa un nouveau tube, dans lequel les électrons sont produits par un filament chauffé, puis accélérés vers une anode refroidie à l'eau ou à l'huile. Ce type de source de rayons X, encore utilisé de nos jours dans les laboratoires, fonctionne à des tensions typiques de 40 kV et des courants électroniques de 30 mA, ce qui en fait une « ampoule » d'une puissance d'environ 1 kW, dont la puissance n'est limitée que par l'efficacité du refroidissement. Ainsi, dans les années 1960, est né le générateur à « anode tournante », dont l'anode est un cylindre métallique tournant sur son axe, ce qui permet un refroidissement plus efficace. Les puissances atteintes sont de l'ordre de 10 kW. Dans ces systèmes, la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons est dissipée sous forme de chaleur et environ 1% de cette énergie est convertie en rayons X.

Le spectre de rayons X produit par des électrons heurtant un métal a deux composantes. Une partie continue, dont l'origine est la décélération des électrons quand ils atteignent l'anode : on le nomme rayonnement de freinage ou *bremstrahlung* (de l'allemand *bremsen*, freiner). Ce spectre continu est limité aux grandes énergies par l'énergie cinétique maximale eV_{AC} des électrons ou V_{AC} est la tension entre l'anode et la cathode. Le spectre est aussi composé de raies fines, dont l'origine est similaire à l'effet photoélectrique, les électrons jouant le rôle des photons excitateurs. Le rayonnement de fluorescence ainsi produit est caractéristique du métal constituant l'anode. L'intensité de ces raies est plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du *bremstrahlung*. Cependant, ce rayonnement est émis dans toutes les directions et seule une petite partie peut être utilisée pour des expériences. De plus, ces sources ne sont pas accordables car c'est la nature de l'anode qui fixe la valeur de l'énergie. Les rayons X générés par des sources synchrotrons n'ont pas ces inconvénients.

11.1.2 Le rayonnement synchrotron

Le nom de rayonnement synchrotron vient d'un type particulier d'accélérateur, mais il décrit également le rayonnement émis par des particules chargées se déplaçant à des **vitesse relativistes** dans des champs magnétiques courbant leur trajectoires. Le rayonnement synchrotron est produit dans des anneaux de stockage de taille variable (de 50 m à 300 m



FIGURE 11.1 – L'ESRF à Grenoble.



FIGURE 11.2 – Le synchrotron SOLEIL à St Aubin.

de diamètre) autour desquels sont installées tangentiellement des expériences ou *lignes de lumière*. Les anneaux de stockage sont constitués de combinaisons complexes de champs magnétiques et électriques, les premiers servant à produire le rayonnement et les seconds à réaccélérer les particules ayant perdu leur énergie en rayonnant.

Il y a environ 30 centres de rayonnement synchrotron dans le monde. Les plus importants sont l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (figure 11.1), Spring8 au Japon et l'APS (Advanced Photon Source) à Argonne, Illinois (U.S.A). Ce sont des centres de troisième génération car le rayonnement y est produit de deux manières. Le synchrotron Français, SOLEIL, est situé à Saint Aubin (figure 11.2).

- Lorsque la trajectoire des électrons est courbée par un champ magnétique produit par un *aimant de courbure*, les électrons émettent un spectre continu de rayons X. Pour un synchrotron de 6 GeV, comme l'ESRF, avec un aimant de 0.8 T, l'énergie de ce spectre est centrée à 19.2 keV. Le faisceau de rayons X a alors une divergence verticale égale à mc^2/E , où E est l'énergie des particules et m leur masse au repos. Pour l'ESRF, cet angle est de 0.08 mrad. L'énergie est donc beaucoup plus concentrée que dans le cas d'un tube.
- Entre les aimants de courbure sont insérés des « éléments d'insertion » appelés *onduleurs* ou *wiggler*. Ces éléments sont constitués de multipôles magnétiques qui donnent aux électrons une trajectoire sinusoïdale. Cette manière de faire osciller les électrons renforce l'intensité du rayonnement émis de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, la brillance (exprimée en Photons par seconde par mm^2 de taille de source, par milliradian carré de divergence et par 0.1% de largeur de bande) d'un faisceau sortant d'un onduleur de l'ESRF peut atteindre 10^{20} ph/s/ $\text{mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\%$ largeur de bande soit 10^{14} fois plus que la brillance d'un tube.

Le rayonnement synchrotron est donc caractérisé par :

- une très grande brillance (10^{20} ph/s/ $\text{mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\%$ largeur de bande).
- un spectre blanc dans un large domaine de fréquence.
- une polarisation linéaire dans le plan de l'orbite des électrons.
- une structure temporelle (typiquement des impulsions de ~ 10 ps tous les ~ 10 ns).

11.2 Cohérence d'un faisceau

Outre les caractéristiques qui viennent d'être décrites, il est bon de définir la cohérence d'un faisceau de lumière. En effet, le développement de sources de rayonnement toujours plus brillantes rend nécessaire de maîtriser cette cohérence. Dans les calculs traitant de l'interaction quanton-matière, il est toujours implicite que l'onde incidente est plane. Ce n'est pas correct pour deux raisons, le rayonnement n'est pas monochromatique, et il ne se propage pas dans une direction parfaitement définie. Pour une présentation plus détaillée des concepts de cohérence, on se reportera aux livres de de Born et Wolf [36], Mandel et Wolf [37] et Goodman [38].

Nous considérons dans ce chapitre un *faisceau* de lumière quasi-monochromatique, c'est-à-dire une onde limitée dans l'espace, se propageant dans une direction donnée (Oz), ayant des angles de divergence faibles (de l'ordre du degré pour fixer les idées) et une longueur d'onde λ bien définie. Ce faisceau est issu d'une source située dans le plan (Ox, Oy), de taille σ_x et σ_y en valeur quadratiques moyennes (ou efficaces) et les angles de divergence du faisceau valent σ'_x et σ'_y . La direction de propagation est fixée par le vecteur d'onde \mathbf{k}_i et sa dispersion par les composantes Δk_{ix} et Δk_{iy} . La longueur d'onde du faisceau, son énergie E , sa fréquence ν ou sa pulsation ω sont déterminés à $\Delta\lambda$, ΔE , $\Delta\nu$, et $\Delta\omega$ près, ou de manière équivalente par la dispersion de \mathbf{k}_i dans la direction Oz : Δk_{iz} . L'onde sera définie en tout point \mathbf{r} et à tout instant t par la valeur du champ $U(\mathbf{r}, t)$, que nous considérerons comme scalaire sans perdre de généralité.

Dans la suite, nous allons définir les notions de longueur de cohérence longitudinale et transverses de l'onde qui sont, en substance, les longueurs sur lesquelles on peut considérer cette onde comme plane et monochromatique. Les longueurs de cohérence transverses ξ_{tx} et ξ_{ty} sont reliées à la dispersion du vecteur d'onde (Δk_{ix} et Δk_{iy}), alors que la longueur de cohérence longitudinale ξ_l dépend de sa dispersion en énergie (Δk_{iz}).

La meilleure manière de définir ces notions est d'introduire la *fonction de corrélation mutuelle* du champ en deux points quelconques P_1 et P_2 du faisceau repérés par les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , aux temps t et $t + \tau$ respectivement :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle U(\mathbf{r}_1, t)U^*(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle_t \quad (11.2.1)$$

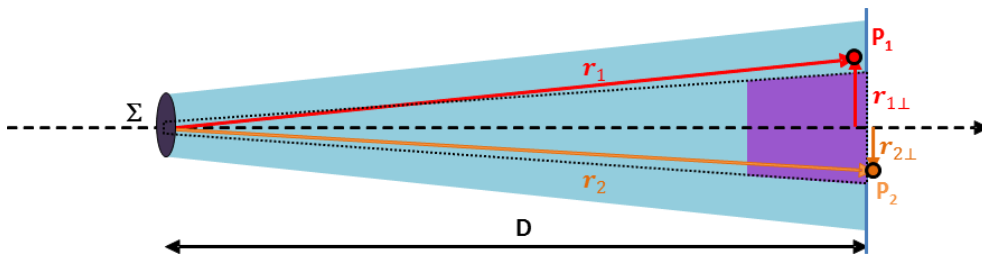


FIGURE 11.3 – Représentation schématique d'un faisceau de rayons X partiellement cohérent issu d'une source de taille σ . La zone de couleur violette représente un volume de cohérence du faisceau.

En supposant le champ stationnaire, la valeur moyenne est prise sur un temps supérieur au temps de cohérence de l'onde, qui sera précisé par la suite. Avant de discuter des propriétés de cette fonction, remarquons simplement que l'intensité en un point P situé en \mathbf{r} est donnée par $I(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}, 0)$.

La fonction de cohérence mutuelle a une dépendance spatiale et une dépendance temporelle. Pour les caractériser, la première démarche consiste à normaliser $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ en définissant la *fonction de cohérence* $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ par :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \sqrt{I(\mathbf{r}_1)}\sqrt{I(\mathbf{r}_2)}\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau), \quad (11.2.2)$$

de façon à ce que son module vérifie $|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)| < 1$.¹

Pour simplifier, on suppose ensuite que la source est homogène afin que $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ ne dépendent que de $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$: c'est l'approximation de Schell. Enfin on sépare les dépendances spatiale et temporelle en introduisant le *facteur complexe de cohérence* $\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et la *fonction de cohérence temporelle* $g_t(\tau)$:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \sqrt{I(\mathbf{r}_1)}\sqrt{I(\mathbf{r}_2)}\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g_t(\tau). \quad (11.2.3)$$

On peut montrer que cette factorisation, ou *réductibilité* n'est possible que si la source a la propriété de pureté spectrale croisée [37, p. 196], [38, p. 189] ce que l'on admettra par la suite. Ceci va permettre de définir les longueurs de cohérence longitudinale grâce à la fonction $g_t(\tau)$ et transverses par le facteur de cohérence $\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Avec ces définitions un faisceau complètement cohérent vérifie $|\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)| = |g_t(\tau)| = 1$

Cohérence longitudinale

Pour notre faisceau quasi-monochromatique, on choisit généralement pour $g(\tau)$ la forme exponentielle suivante :

$$g_t(\tau) = e^{-i\omega\tau} e^{-c|\tau|/\xi_l}. \quad (11.2.4)$$

Le premier terme traduit la simple propagation de l'onde pendant le temps τ , alors que le second traduit la perte de cohérence du faisceau en fonction du temps (la perte de cohérence est la même aux temps négatifs, d'où la valeur absolue). Cette expression vient du fait que le spectre en fréquence de la source est souvent bien représenté par une fonction Lorentzienne, qui en est la transformée de Fourier. La longueur de cohérence temporelle ou longitudinale $\xi_l = c/\tau_l$ est ainsi reliée au temps de cohérence de l'onde τ_l . Afin de bien prendre en compte les propriétés temporelles de l'onde, la moyenne temporelle de l'équation 11.2.1 doit donc être réalisée sur un temps bien plus grand que τ_l .

Ainsi définie, la longueur de cohérence longitudinale est la longueur sur laquelle l'onde peut être considérée comme monochromatique. Par simple transformée de Fourier, ξ_l est reliée à la largeur spectrale du faisceau par les relations :

$$\xi_l = \frac{c}{\Delta\nu} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi}{\Delta k_{iz}}. \quad (11.2.5)$$

On optique, la longueur de cohérence longitudinale peut-être mesurée par un interféromètre de Michelson.

Cohérence transverse

Le facteur de cohérence $\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ peut se calculer à partir du principe d'Huygens-Fresnel,

1. Cette inéquation, qui n'est pas évidente à démontrer, n'est rien d'autre que l'inégalité de Cauchy-Schwarz $|\langle u|v \rangle|^2 < \langle u|u \rangle \langle v|v \rangle$ avec $u = U(\mathbf{r}_1, t)$ et $v = U(\mathbf{r}_2, t + \tau)$.

en utilisant deux hypothèses raisonnables : la source est incohérente spatialement et faiblement divergente. Ce calcul est détaillé dans l'annexe D. Pour deux points situés loin de la source ($r_{1,2} \gg \sigma$) le facteur de cohérence s'exprime :

$$\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \frac{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) e^{-ik_i \left(\frac{r_2}{r_2} - \frac{r_1}{r_1} \right) \cdot \mathbf{s}} d^2\mathbf{s}}{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) ds} \quad (11.2.6)$$

où l'intégrale porte sur la surface de la source Σ . Cette équation constitue le théorème de van Cittert-Zernike.

Le premier terme est dû au simple déphasage entre l'onde en \mathbf{r}_2 et l'onde en \mathbf{r}_1 . Le deuxième terme est la transformée de Fourier normalisée de l'intensité au point source $I(\mathbf{r})$, prise en $k_i(\mathbf{r}_{2\perp}/r_2 - \mathbf{r}_{1\perp}/r_1)$, où \mathbf{r}_{\perp} est la composante normale au faisceau. Ce terme traduit la perte de cohérence due à la taille finie de la source.

Si l'on est en présence d'une source isotrope telle que $I(\mathbf{r}) \sim e^{-(r^2/2\sigma^2)}$ (modèle gaussien de Schell), $\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est alors une fonction gaussienne :

$$\mu(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_{2\perp} - \mathbf{r}_{1\perp}|}{\xi_t^G} \right)^2} \quad (11.2.7)$$

où ξ_t^G est la longueur de cohérence transverse, définie par :

$$\xi_t^G = \frac{\lambda D}{2\pi\sigma}. \quad (11.2.8)$$

Une analyse géométrique permet de voir que $\sigma/D = \Delta k_{ix}/k_{ix}$ ce qui donne $\xi_t^G = \frac{1}{\Delta k_{ix}}$.

La longueur de cohérence transverse ξ_t^G est d'autant plus grande que la source est petite et qu'on la regarde de loin. Une petite source incohérente peut donc, par simple propagation, développer une cohérence spatiale partielle : c'est le cas des sources synchrotrons de troisième génération.

Des formules 11.2.8 et 11.2.5 on déduit la forme générale de la fonction de corrélation mutuelle d'un faisceau partiellement cohérent, dans l'approximation gaussienne de Shell :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \sqrt{I(\mathbf{r}_1)} \sqrt{I(\mathbf{r}_2)} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \omega\tau)} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_{2\perp} - \mathbf{r}_{1\perp}|}{\xi_t^G} \right)^2} e^{-c\tau/\xi_l} \quad (11.2.9)$$

Pour une onde totalement cohérente ($\xi_l, \xi_t \rightarrow \infty$), la fonction de cohérence mutuelle prend la forme attendue pour une onde plane :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) \sim e^{i(\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \omega\tau)} \quad (11.2.10)$$

Comme nous le verrons au chapitre suivant, il n'y a pas toujours besoin d'une grande cohérence pour faire des expériences de diffraction (voir par exemple la diffraction de Laue § 13.5.1), cependant il est impossible de mesurer des distances plus grandes que les longueurs de cohérence.

11.3 Diffusion classique de Thomson

11.3.1 Section efficace de Thomson

Historiquement, les expériences de diffusion des rayons X ont été interprétées grâce au formalisme de J. J. Thomson, permettant de calculer la diffusion par un électron presque

libre. Dans ce modèle, on considère une onde plane incidente polarisée linéairement arrivant sur un électron libre (ou presque libre, c'est-à-dire faiblement lié), dont le champ électrique est donné par la partie réelle de l'expression complexe :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (11.3.1)$$

(\mathbf{e} est un vecteur unitaire orthogonal à \mathbf{k}).² L'électron, placé en $\mathbf{r} = 0$ est soumis à une force \mathbf{F} due au champ électrique de l'onde :

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (11.3.2)$$

C'est une charge oscillante qui réémet une onde sphérique. Le champ électrique de l'onde diffusée s'écrit, pour $rk \gg 1$ (voir cours d'électromagnétisme) :

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} (\mathbf{a}(t - r/c) \cdot \mathbf{e}') \mathbf{e}', \quad (11.3.3)$$

ou $\mathbf{a}(t - r/c) \cdot \mathbf{e}'$ est la projection de l'accélération retardée sur le plan orthogonal à la direction du vecteur d'onde de l'onde diffusée (voir fig. 11.4).

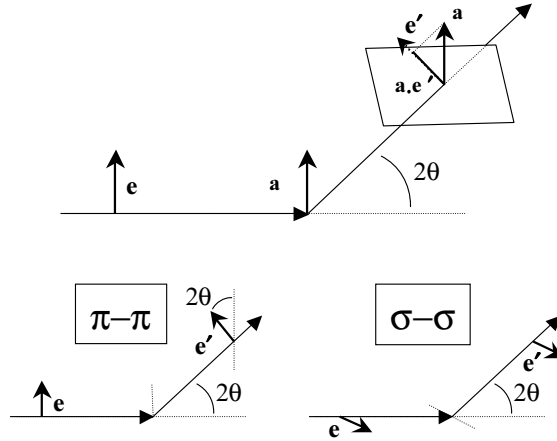


FIGURE 11.4 – Représentation schématique de la diffusion d'une onde plane de polarisation \mathbf{e} . En bas à gauche, diffusion $\pi - \pi$, à droite diffusion $\sigma - \sigma$.

On trouve donc :

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'}{r} E_0 \mathbf{e}' e^{-i\omega(t-r/c)}, \quad (11.3.4)$$

qui peut s'écrire, en utilisant la relation $k_d = \omega/c$:

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = -\frac{b_{th}}{r} E_0 \mathbf{e}' e^{i(k_d r - \omega t)}. \quad (11.3.5)$$

La longueur de diffusion b_{th} (voir § 10.3) vaut ici :

2. On rappelle que $E_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ est un vecteur du plan complexe tournant à la pulsation ω . L'amplitude de ce vecteur est $E_0 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ et son intensité le carré du module de l'amplitude, soit $|E_0|^2$. Cette notation simplifie considérablement les calculs concernant les interférences. En effet, l'amplitude de la somme de deux ondes $E_1 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1 - \omega t) + E_2 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_2 - \omega t)$ est donnée simplement par l'expression $E_1 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1} + E_2 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_2}$.

$$b_{th} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}' \quad (11.3.6)$$

C'est une quantité positive, ce qui traduit le fait que le rayonnement diffusé est en opposition de phase avec le rayonnement incident. La grandeur

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m} = r_e \quad (11.3.7)$$

est appelée le rayon classique de l'électron et vaut $r_e = 2.818 \text{ fm}$ ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$). Elle donne l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion b_{th} .

La section efficace différentielle de diffusion se calcule de la même manière qu'au § 10.3. Comme le flux d'énergie d'une onde traversant par seconde l'unité de surface est proportionnel au carré du champ électrique, l'intensité dI_d diffusée dans l'angle solide $d\Omega$ sera donnée par :

$$dI_d = E_0^2 d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} . \quad (11.3.8)$$

En utilisant 11.3.5, on trouve (§ 10.3) que la section efficace différentielle *Thomson* s'exprime :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} = |b_{th}|^2 . \quad (11.3.9)$$

Numériquement, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} \simeq 0.08 \text{ barn}$. Comme b_{th} est inversement proportionnelle à la masse du diffuseur, il est clair que les rayons X interagissent peu avec les noyaux car ceux-ci sont au moins 1836 fois plus lourd (pour un seul proton) qu'un électron. La section efficace d'un noyau est donc négligeable par rapport à celle d'un électron :

$$\sigma_{proton} < 3.10^{-7} \sigma_{th} . \quad (11.3.10)$$

Le facteur $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'$ dans la formule 11.3.6 est le facteur de polarisation. Pour une onde dont le champ électrique est dans le plan de diffusion (polarisation de type π), ce facteur vaut $\cos 2\theta$ (voir fig. 11.4). Pour une onde dont le champ est orthogonal au plan de diffusion (polarisation de type σ) il vaut 1 : il y a un effet « polarisant » de la diffusion. Dans le cas d'un rayonnement non polarisé, on trouve :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} = r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (11.3.11)$$

Le facteur $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ est appelé facteur de polarisation. Pour obtenir cette formule, nous avons supposé que seuls les processus de diffusion $\sigma - \sigma$ et $\pi - \pi$ indiqués figure 11.4 sont possibles. Il n'en est rien, des processus $\pi - \sigma$ et $\sigma - \pi$ existent également lorsque l'énergie des rayons X est proche d'un seuil d'absorption.

Le calcul précédent prévoit que l'onde diffusée a la même fréquence que l'onde incidente, ce qui est faux dans le cas de l'électron libre. Dans ce cas en effet, seule la diffusion Compton est possible comme le schéma de la figure 11.5 permet de la voir. Pour comprendre les phénomènes de diffusion il faut faire un calcul quantique, brièvement décrits dans la suite et détaillés dans l'annexe C.

11.4 Diffusion par un atome

11.4.1 Généralités

La seule manière de traiter correctement l'interaction rayons X - atomes est d'étudier quantiquement comment une onde électromagnétique perturbe le cortège électronique d'un atome. On considère le système (cible et onde) dans un état initial avant diffusion $|\psi_i\rangle$, d'énergie ϵ_i et dans un état $|\psi_f\rangle$, d'énergie ϵ_f après la diffusion.

Pour utiliser la Règle d'or de Fermi introduite au § 10.4 on doit exprimer l'hamiltonien d'interaction \mathcal{H} entre l'onde électromagnétique et l'atome. En jauge de Coulomb, pour un atome de Z électrons d'impulsions et de positions donnés par les opérateurs \mathbf{p}_j et \mathbf{r}_j , respectivement,

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^Z \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_j - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 + V(\mathbf{r}), \quad (11.4.1)$$

ou $V(\mathbf{r})$ est le potentiel d'attraction du noyau et $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ le potentiel vecteur de l'onde incidente en \mathbf{r}_j . La partie perturbative H de cet hamiltonien est donc :

$$H = \sum_{j=1}^Z \left(-\frac{e}{2m} (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j) + \frac{e^2}{2m} A^2(\mathbf{r}_j) \right) \quad (11.4.2)$$

La règle d'or de Fermi donne la probabilité par unité de temps pour que le système passe de l'état $|\psi_i\rangle$ à l'état $|\psi_f\rangle$. Cette probabilité permet de calculer la section efficace de diffusion (voir équation C.0.6 dans l'annexe C).

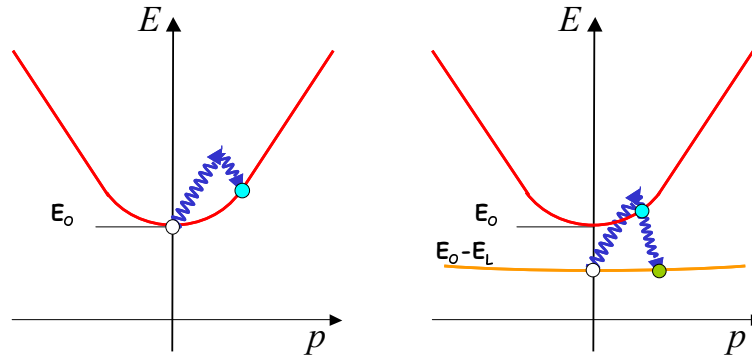


FIGURE 11.5 – Représentation schématique du bilan en énergie et en impulsion des processus de diffusion d'une électron libre (à gauche) et d'un électron lié (à droite). Pour l'électron libre seule la diffusion Compton est possible. Pour l'électron lié, les deux processus, Thomson et Compton existent.

Le terme $(e/m)\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ rend compte de l'effet photoélectrique et permet de calculer la section efficace d'absorption σ_a . Le terme quadratique en \mathbf{A} , $(e^2/2m)\mathbf{A}^2$, donne la section efficace de diffusion σ_d .

On trouve comme prévu deux types de processus de diffusion³ :

3. On rappellera ici qu'une diffusion est dite élastique si elle ne change ni la nature ni l'état interne de la particule et de la cible [9].

- Un processus élastique, la diffusion Thomson, dans lequel l'atome reste dans son état initial : c'est un processus **cohérent**. Les photons diffusés par les différents atomes de la cible vont interférer.
- Un processus inélastique, la diffusion Compton, dans lequel l'état final de l'atome est différent : c'est un processus **incohérent**. Les photons diffusés par effet Compton ne peuvent interférer. De plus, ils subissent une perte d'énergie mesurable.

11.4.2 Diffusion élastique des rayons X : diffusion Thomson

Nous ne donnerons ici que les résultats que l'on obtient à partir du formalisme *quantique* précédent (voir annexe C). Pour un atome, la longueur de diffusion est donnée par la formule :

$$b_{at} = b_{th} \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (11.4.3)$$

ou $\rho_e(\mathbf{r})$ est la densité électronique de l'atome et \mathbf{q} le vecteur de diffusion défini en 10.3.1. La grandeur

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (11.4.4)$$

est appelée facteur de diffusion atomique. C'est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_e(\mathbf{r})$. Les atomes ayant une symétrie sphérique ($\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e(r)$), le facteur de diffusion atomique ne dépend que du module du vecteur de diffusion $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$. $f(\mathbf{q})$ est donc parfois exprimé en fonction de la densité électronique radiale de l'atome $U(r) = 4\pi r^2 \rho_e(r)$. En intégrant sur les variables angulaires on obtient :

$$f(q) = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (11.4.5)$$

Ces expressions peuvent s'interpréter classiquement de la manière suivante. On considère que chaque élément de densité électronique $d\rho(\mathbf{r})$ du nuage électronique diffuse l'onde incidente par le processus de Thomson et que les ondes s'ajoutent de manière cohérente. D'après la figure 11.6, la différence de chemin optique $\Delta\delta$ entre l'onde diffusée en 0 et celle diffusée en \mathbf{r} est :

$$\Delta\delta = \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}_i}{k_i} - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}_d}{k_d}. \quad (11.4.6)$$

La différence de phase entre ces deux trajets $\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta\delta$ vaut donc :

$$\Delta\Phi = -\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \quad (11.4.7)$$

Quelques exemples de facteurs de diffusion atomiques sont montrés figure 11.7. En $\mathbf{q} = 0$, le facteur de diffusion atomique vaut

$$f(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = \int \rho_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = Z, \quad (11.4.8)$$

le nombre d'électrons de l'atome. Comme $f(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique, les facteurs de diffusion atomiques décroissent quand le vecteur de diffusion augmente. La largeur de la courbe donnant $f(\mathbf{q})$ est donc reliée à l'inverse de la largeur

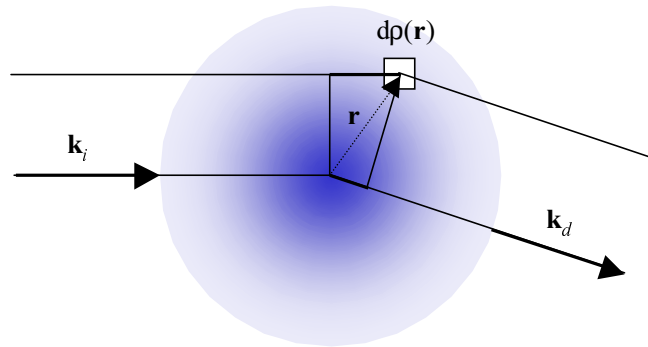


FIGURE 11.6 – Représentation schématique des chemins optiques de deux ondes diffusant sur la densité électronique atomique.

de la densité électronique. Cette largeur est cependant difficile à estimer car toutes les orbitales atomiques, qui ont des dépendances radiales très différentes, contribuent au facteur de diffusion atomique. Les facteurs de diffusion atomiques se calculent à partir des densités électroniques. Ils ont été calculés et tabulés [26] pour tous les atomes.

La définition du facteur de diffusion atomique comme la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome appelle quelques remarques. $f(\mathbf{q})$ est un nombre réel, ce qui est manifestement en contradiction avec le théorème optique B.0.1. Comme nous l'avons déjà signalé, c'est une conséquence de l'approximation cinématique, qui néglige l'intensité diffusée devant l'intensité incidente et donc la diminution de celle-ci.

Si Δr est l'incertitude sur la position du centre diffuseur (le centre diffuseur est le noyau pour un neutron, l'atome pour les rayons X et les électrons), la diffusion élastique ne sera importante que si :

$$q < 1/\Delta r \quad (11.4.9)$$

Cette inégalité explique qualitativement l'allure du facteur de diffusion atomique pour les rayons X :

- Pour un atome donné (Δr donné) on aura *a priori* plus de diffusion élastique aux petits angles qu'aux grands angles.
- Pour un atome et un type de quanton donnés, la diffusion élastique aux grands angles sera d'autant plus grande que l'énergie des particules incidentes est faible. En effet, comme $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, le domaine angulaire où la diffusion élastique est importante augmente avec λ et donc diminue avec l'énergie. Par exemple, les électrons de haute énergie ne subissent presque pas de diffusion vers l'arrière. Lors d'une expérience de LEED (Low Energy Electron Diffraction) on observe l'image de diffraction « en retour », c'est-à-dire aux grands angles de diffusion, mais pour une expérience de diffraction d'électrons rapides (RHEED), l'observation doit être faite aux petits angles de diffusion.
- En ce qui concerne la diffusion des neutrons, on montrera au § que 15.1.2 l'expression 11.4.4 est encore valable à condition remplacer la densité électronique par un potentiel d'interaction *ad hoc* : le pseudo-potential de Fermi. Ce potentiel traduit le fait que les neutrons interagissent avec les noyaux dont l'extension spatiale est très faible ($\Delta r \sim 10^{-15} m$). La section efficace de diffusion des neutrons est donc constante.

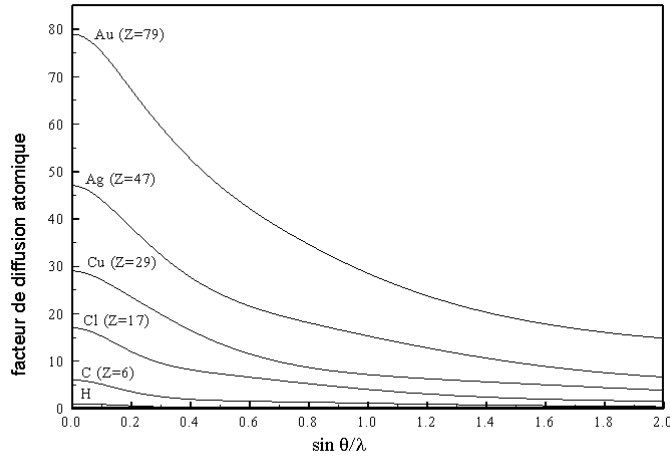


FIGURE 11.7 – Facteur de diffusion atomique pour quelques atomes. L'unité des abscisses est l'Ångström⁻¹.

11.4.3 Diffusion inélastique des rayons X : effet Compton

Vérifier la formule de Thomson (11.3.11) sur un électron libre était impossible, aussi a-t-on réalisé des expériences de diffusion sur des atomes légers comme le béryllium, contenant des électrons faiblement liés. Contrairement à la prévision du calcul de Thomson, on observe que la diffusion se produit principalement avec augmentation de longueur d'onde. De plus, aucun effet de diffraction n'étant visible, le phénomène est *incohérent*. Cette diffusion des rayons X, dénommée effet Compton, fut découverte en 1926 par Arthur Compton sur le graphite. La figure 11.8 montre l'intensité diffusée par le béryllium en fonction de l'énergie des photons diffusés. La diffusion Compton (pic large) est beaucoup plus intense que la diffusion élastique. Cette diffusion contient la contribution des électrons de cœur $1s$ (courbe en pointillé) et des électrons de conduction $2s$, plus faiblement liés.

L'explication théorique de l'effet Compton repose sur la notion de *photon*. C'est d'ailleurs Compton qui baptisa ainsi le quantum d'énergie lumineuse. L'énergie du photon diffusé est calculée en considérant le photon comme une particule d'énergie et d'impulsion donnée, subissant un choc sur un centre diffuseur (voir fig. 11.5). L'impulsion initiale, l'impulsion finale, l'énergie initiale et finale de la particule et de la cible sont respectivement $\hbar\mathbf{k}_i$, $\hbar\mathbf{k}_d$, $\hbar\omega_i$, $\hbar\omega_d$ et \mathbf{p}_i , \mathbf{p}_d , E_i , E_d . La conservation de l'impulsion et de l'énergie donne⁴ :

$$\begin{aligned}\hbar\mathbf{k}_i + \mathbf{p}_i &= \hbar\mathbf{k}_d + \mathbf{p}_d \\ \hbar\omega_i + E_i &= \hbar\omega_d + E_d.\end{aligned}\tag{11.4.10}$$

L'impulsion transférée à la particule est $\hbar\mathbf{q}$ et celle reçue par le diffuseur est $-\hbar\mathbf{q}$ (voir fig. 11.9). Le diffuseur absorbe donc une partie de l'énergie du photon et recule. Après la

4. La dénomination « diffusion inélastique Compton » requiert une explication. Le calcul de la diffusion d'un photon sur un électron libre est fondé sur la loi des chocs *élastiques* (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement). Par contre lorsque l'électron est lié, la diffusion Compton ne peut se produire que si l'électron est d'abord éjecté de l'atome. Dans ce processus de diffusion, l'état interne de la cible a changé : le choc est inélastique.

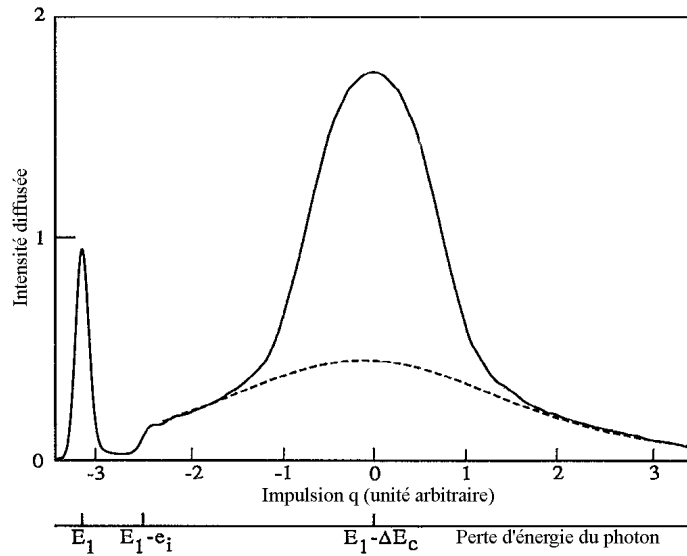


FIGURE 11.8 – Profil Compton du beryllium mesuré à un angle de diffusion de 137° et une énergie incidente $E_1=12,86$ keV. e_i est l'énergie de liaison des électrons de cœur 1s. Le pic fin est l'intensité diffusée élastiquement. La ligne en pointillé est le résultat du calcul du profil Compton des électrons de cœur seuls. (D'après [39])

collision, l'énergie du photon est plus faible : sa longueur d'onde augmente d'une quantité donnée par la formule (dans l'approximation, $\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i < \lambda_i$) :

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta + \frac{2\lambda_i}{mc} p_{iz} \sin \theta \quad (11.4.11)$$

ou p_{iz} est la composante de l'impulsion initiale de l'électron le long du vecteur de diffusion \mathbf{q} et $\lambda_c = h/mc$ ($= 0.02426$ Å) la longueur d'onde de Compton. Cette formule permet de voir que les longueurs d'onde des rayons X diffusés seront centrées sur la valeur $\lambda_i + 2\lambda_c \sin^2 \theta$, caractéristique de la géométrie de l'expérience et que le pic correspondant sera élargi par la distribution d'impulsion p_i des électrons dans l'atome. C'est ce que confirme le spectre de diffusion de la figure 11.8. La largeur du pic - et donc la distribution d'impulsion - est d'autant plus large que l'électron est fortement lié. Ainsi sur la figure, la partie large du pic de diffusion Compton est due aux électrons de cœur 1s. Une expérience de diffusion Compton permet donc en principe de remonter à la *densité d'impulsion électronique* d'un atome. Il apparaît également sur la fig. 11.5 que la perte d'énergie des photons ne peut-être inférieure au seuil d'ionisation de l'atome : pour qu'un électron subisse un choc inélastique il faut qu'il soit éjecté de l'atome.

Historiquement la diffusion pouvait très bien être expliquée classiquement par la théorie de Thomson et c'est la découverte de l'effet Compton qui a confirmé la nécessité de quantifier le rayonnement. En reconsidérant la diffusion Thomson à partir du raisonnement ci-dessus, basé sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion, on arrive bien-sûr à la conclusion qu'un atome, *pris isolément*, doit légèrement reculer après une diffusion élastique. L'application de la formule 11.4.11, qui reste valable à condition de remplacer la masse de l'électron m par la

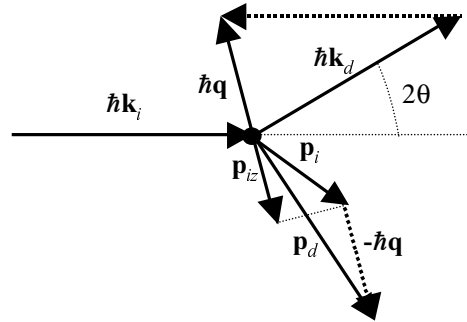


FIGURE 11.9 – Définition géométrique des impulsions lors d'un choc entre un photon et une particule.

masse de l'atome donne, pour un photon de 12,4 keV, une variation d'énergie de l'ordre de 1 à 100 meV suivant la masse de l'atome. La diffusion des rayons X sur des atomes isolés est ainsi dite « quasi-élastique » car le transfert d'énergie est faible devant l'énergie du photon. Cette énergie est toujours négligée dans le formalisme que nous utiliserons, car elle est très difficile à mesurer en pratique.

Dans le cas du phénomène de diffraction, qui est une diffusion par le cristal *dans son ensemble*, le cristal recule et subit des variations d'impulsion et d'énergie extrêmement faibles car sa masse est énorme. Si le cristal a un très faible recul c'est aussi le cas des atomes individuels. C'est pour cette raison que pour définir la section efficace de diffusion élastique d'un atome isolé - ou son facteur de diffusion -, on le considère « infiniment » lourd pour négliger son recul.

Le photon ou le neutron peuvent également subir des diffusions dites inélastiques, de diverses natures, en cédant par exemple leur énergie au cristal sous forme d'un phonon, le quantum élémentaire de vibration de réseau. Le formalisme adapté pour calculer correctement l'ensemble des processus de diffusion en matière condensée est détaillé dans les annexes C et E.

11.4.4 Corrections près d'un seuil

Lorsque l'énergie des photons incidents est voisine de l'énergie de liaison d'un électron de l'atome, il se produit un phénomène de résonance qui modifie la valeur du facteur de diffusion atomique. Le modèle physique de l'oscillateur amorti permet d'avoir une idée des changements du facteur de diffusion. Reprenons le modèle de Thomson, mais en ne négligeant plus la fréquence propre d'oscillation de l'électron lié ω_0 et en y incluant une force de friction $k\mathbf{v}$ proportionnelle à la vitesse d'oscillation de l'électron. L'équation de mouvement est alors :

$$m\mathbf{a} = -e\mathbf{E} + k\mathbf{v} - m\omega_0^2\mathbf{r} \quad (11.4.12)$$

Ce qui donne, tout calcul fait :

$$f = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega\left(\frac{k}{m}\right)} \quad (11.4.13)$$

On retrouve le fait que $f = 1$ pour un électron libre ($\omega_0 = 0$, $k = 0$). Près de la résonance (seuil d'absorption), on a une modification de f , auquel on doit ajouter une composante

réelle et une composante complexe (voir Annexe F). Cette dernière traduit le fait qu'une partie de l'onde incidente est absorbée par l'atome. Ce phénomène s'appelle la diffusion résonante⁵. Les termes de correction se calculent par un développement au deuxième ordre en perturbation de l'hamiltonien d'interaction 11.4.2. La diffusion résonante se décrit en ajoutant au facteur de diffusion f_0 des correction f' et f'' :

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (11.4.14)$$

Ces corrections sont faibles mais non négligeables et dépendent de l'énergie des rayons X incidents (fig. 11.10). Par contre, f' et f'' dépendent peu de l'angle de diffusion.

En utilisant le théorème optique dans l'approximation cinématique, on a :

$$\sigma_a(\omega) = -\frac{4\pi}{k} b_{th} f''(\omega) = -\frac{4\pi c r_e f''(\omega)}{\omega}. \quad (11.4.15)$$

Ceci montre que le terme f'' est proportionnel à la section efficace d'absorption et peut donc être directement obtenu de l'expérience. Sa dépendance en énergie présentera un saut au seuil d'absorption de l'atome considéré. De manière cohérente avec la définition des longueurs de diffusion, f'' est une quantité négative. Cette convention n'est pas toujours respectée, comme par exemple figure 11.10a).

Les variations typiques des coefficients f' et f'' sont représentées figure 11.10 pour l'or ($f_0 = 79$) au voisinage des seuils L . Le coefficient f'' a été obtenu à partir de mesures d'absorption sur de l'or liquide. Les oscillations EXAFS sont visibles au voisinage de ces seuils. Le coefficient f' a été calculé à partir de f'' par les relations de Kramers-Kronig (voir annexe F). Aux seuils L , les anomalies de l'ordre de 5% à 10% sont clairement visibles.

La diffusion résonante permet de mettre en évidence un élément particulier d'une structure en étudiant l'intensité diffusée au voisinage d'un de ses seuils. De plus, comme on le verra au § 13.8.1, la composante complexe du facteur de diffusion atomique brise la symétrie $I(\mathbf{q})$, $I(-\mathbf{q})$ de la diffusion pour les structures non-centrosymétriques et permet ainsi leur détermination.

5. L'expression historique de diffusion *anomale* est de moins en moins utilisée.

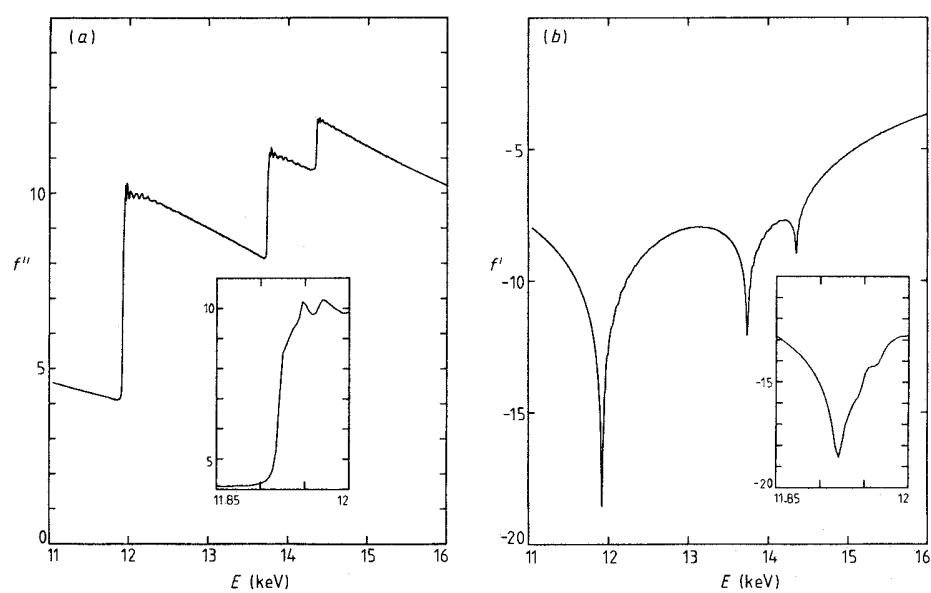


FIGURE 11.10 – Corrections au facteur de diffusion atomique de l'or f'' a) et f' b) au voisinage de l'énergie des seuils L . f'' vient d'une mesure de l'absorption sur de l'or liquide et f' est le résultat d'un calcul. (D'après ref. [40]).

Chapitre 12

Diffusion des rayons X par la matière.

12.1 Approximation cinématique

Les sections efficaces de diffusion des rayons X et des neutrons sont faibles et permettent de faire une approximation dans les calculs de diffraction que l'on appelle approximation cinématique : c'est l'équivalent de l'approximation de Born pour un atome. Dans cette approximation, l'intensité du faisceau diffracté est négligée devant celle du faisceau incident.

Ainsi :

- Les éventuelles diffusions multiples sont négligées : un rayon n'est diffusé qu'une seule fois dans le composé illuminé.
- L'intensité de l'onde incidente n'est pas diminuée de sa partie diffractée lors de sa propagation dans le corps (mais elle peut l'être par absorption photoélectrique).

Cette dernière condition montre que l'approximation cinématique ne conserve pas l'énergie !

La formule 10.3.8 permet de justifier plus quantitativement cette approximation. Cette expression montre que si l'épaisseur de matière diffusante est de l'ordre de quelques dizaines de microns, l'intensité diffusée représente quelques pourcents de l'intensité incidente. Cependant, nous verrons au § 13 que dans certaines circonstances l'approximation cinématique est mise en défaut dans les cristaux.

12.2 Effet de la cohérence

Après avoir introduit l'approximation cinématique, il faut maintenant réfléchir à l'influence de la cohérence du faisceau sur la diffraction. Ceci peut s'expliquer simplement à partir de l'expérience des fentes d'Young.

Considérons la figure 12.1, qui représente schématiquement un faisceau de rayons X issu d'une source de taille σ , diffracté par une paire de fentes d'Young séparées de a et située à une distance D de la source. Comme précédemment on considère cette source comme incohérente. Le faisceau issu de son centre donne naissance par diffraction en une série de franges (dites *d'Young*), séparées angulairement de λ/a . Le faisceau issu de l'extrémité de la source, à une distance $\sigma/2$ du centre, donne également naissance à une série de franges d'Young, mais décalées de l'angle entre les deux faisceaux : $\sigma/2D$. Si les franges claires de la première série correspondent aux franges sombres de la seconde, ces franges ne sont

effectivement plus visibles. Elles le restent donc si la condition suivante est réalisée :

$$a < \frac{\lambda D}{\sigma} \quad (12.2.1)$$

À une constante multiplicative près sans importance ici, on reconnaît au membre de droite de cette inéquation la définition 11.2.8 de la longueur de cohérence de la source ξ_t . Cette condition très générale peut s'exprimer simplement : *tant qu'un objet est plus petit que la longueur de cohérence transverse d'un faisceau, les franges d'interférences dues à sa taille restent visibles.*

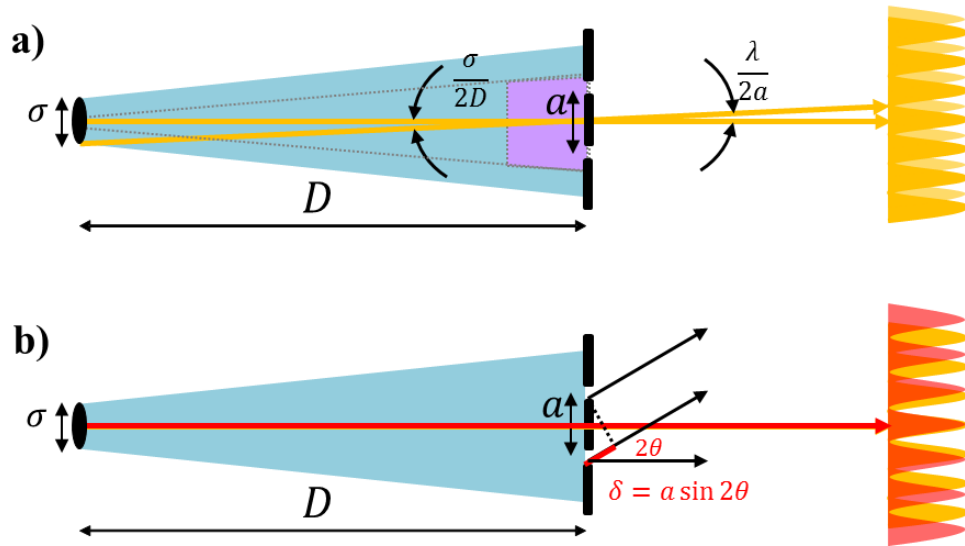


FIGURE 12.1 – Représentation schématique d'un faisceau de rayons X partiellement cohérent issu d'une source de taille σ . La zone de couleur violette représente un volume de cohérence du faisceau. a) Effet de la taille de la source sur les franges d'Young : les franges dues au centre de la source sont en orange, celles issues de son extrémité en jaune. b) Effet de la largeur spectrale : les franges dues au faisceau de longueur d'onde $\lambda - \Delta\lambda$ sont en rouge.

Un raisonnement similaire (mais pas identique) peut être fait pour la cohérence longitudinale. En effet, si la longueur d'onde du faisceau est diminuée de la quantité $\Delta\lambda$, la série de franges d'interférence est étendue et les franges d'Young disparaissent à partir d'un certain angle, comme on le voit sur la figure 12.1.

Cet effet se quantifie en remarquant que la différence de phase $2\pi\delta/\lambda$ entre les faisceaux issus des deux fentes, ou $\delta = a \sin 2\theta$ est la différence de marche, varie de $\Delta(2\pi\delta/\lambda) = 2\pi\delta\Delta\lambda/\lambda^2$ quand la longueur d'onde diminue de $\Delta\lambda$. Aux angles tels que cette variation est supérieure à π , les franges disparaissent. La condition de visibilité s'écrit donc :

$$\delta < \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda}, \quad (12.2.2)$$

ou l'on reconnaît à droite l'expression 11.2.5 de la longueur de cohérence longitudinale à un facteur 2 près.

On peut également généraliser cette condition en écrivant que : *tant que la différence de marche entre deux faisceaux diffusés est plus petite que la longueur de cohérence longitudinale d'un faisceau, les franges d'interférences entre ces faisceaux restent visibles.*

Comme une frange ne peut apparaître que si $\delta > \lambda$, aucune frange n'est visible si $\Delta\lambda > \lambda^2$, c'est-à-dire si le faisceau est blanc ! Cependant, la condition sur la cohérence longitudinale est moins contraignante que celle sur la cohérence transverse car elle dépend de l'angle de diffraction. On peut donc toujours espérer voir des interférences à des angles suffisamment petits. En revanche, l'absence d'une bonne cohérence transverse est rédhibitoire.

Les conditions ci-dessus peuvent être obtenues de manière plus quantitative à partir des fonctions de corrélations introduites au §11.2. On montre en annexe D.2, que l'intensité $I(\mathbf{r})$ du faisceau diffracté au point \mathbf{r} du détecteur s'exprime en fonction des intensités diffractées par les fentes 1 et 2 seules $I_1(\mathbf{r})$ et $I_2(\mathbf{r})$, et de la fonction de cohérence $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$:

$$I(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) + 2\sqrt{I_1(\mathbf{r})I_2(\mathbf{r})} \operatorname{Re}(\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)), \quad (12.2.3)$$

où \mathbf{r}_1 et $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{a}$ repèrent les positions des fentes et δ est la différence de marche définie précédemment. La visibilité des franges d'interférences peut être quantifiée par la grandeur :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (12.2.4)$$

qui dépend de \mathbf{r} dans le cas général. En utilisant les approximations du §11.2 et en particulier la formule 11.2.9, le caractère sinusoïdal de la partie réelle de la fonction de cohérence permet de trouver les extréma de $I(\mathbf{r})$. La visibilité s'exprime alors :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = |\gamma(\mathbf{a}, \delta/c)| = e^{-\frac{1}{2}(\frac{a}{\xi_t})^2} e^{-|\delta|/\xi_l}. \quad (12.2.5)$$

On retrouve les résultats précédents sous une forme plus quantitative : les franges d'interférences ont une visibilité maximum ($\mathcal{V} = 1$) si le faisceau est complètement cohérent. Les franges disparaissent ($\mathcal{V} = 0$) si le faisceau est incohérent ($\gamma = 0$). Dans le cas d'un faisceau partiellement cohérent ($0 < |\gamma| < 1$), les conditions de visibilité des franges sont $a < \xi_t$ et $\delta < \xi_l$. La visibilité dépend de la position \mathbf{r} par l'intermédiaire de l'angle de diffraction θ .

Ces conditions doivent être modifiées si l'on considère un objet tridimensionnel et non plus une simple paire de fentes. Le calcul, plus compliqué, et ses conséquences sont présentés dans l'annexe D.2 et sont discutés au paragraphe suivant. Néanmoins les deux conditions énoncées précédemment restent grossièrement valables : *les franges d'interférence ne sont visibles que si l'objet diffractant est plus petit que la longueur de cohérence transverse (dans le plan orthogonal au faisceau) et si toutes les différences de marche sont plus faibles que la longueur de cohérence longitudinale.*

Enfin, remarquons que pour observer de la diffraction par un corps quelconque il suffit que le faisceau ait des longueurs de cohérence plus grandes que quelques distances interatomiques, ce qui est assez facile à obtenir. C'est pour cette raison que la diffraction par les cristaux a été découverte, car la cohérence du faisceau des premières expériences était très mauvaise : pas de collimation du faisceau (mauvaise cohérence transverse) et utilisation de faisceau blanc (pas de cohérence longitudinale) ! Pourtant les taches de Bragg sont clairement visibles sur le cliché présenté figure 16.3...

Par contre comme nous le verrons dans ce chapitre, les franges d'interférence dues à la taille d'un micro-cristal ne peuvent être visibles qu'avec des faisceaux de rayons X ayant des longueurs de cohérence de l'ordre du micron (voir fig. 13.3). De manière étonnante, ceci n'est possible que depuis une dizaine d'années auprès des sources de rayonnement synchrotron et depuis 2009 avec le premier laser à électrons libres X. Dans la suite, nous considérerons que de telles conditions de cohérence ne sont réalisées qu'exceptionnellement et nous le mentionnerons alors explicitement.

12.3 Calcul de la diffusion par un corps de structure quelconque

Soit un matériau de densité électronique totale $\rho_{tot}(\mathbf{r})$, éclairé par un flux *uniforme* de rayons X, dont on néglige l'absorption par effet photoélectrique¹. Il est montré dans l'appendice C.5 que la section efficace différentielle de diffusion élastique est donnée par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} \left| \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (12.3.1)$$

l'intégrale étant faite sur le volume du système, noté V dans la suite (et de taille caractéristique L). Cette formule peut se voir comme une généralisation de la formule 11.4.3 valable pour un atome. Le terme

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (12.3.2)$$

est appelé l'amplitude complexe de diffusion et s'exprime en nombre d'électrons. Nous appellerons **intensité diffusée** le module au carré de l'amplitude complexe.

Dans cette formule, nous n'avons pas pris en compte l'aspect dynamique de la matière : nous avons considéré les positions instantanées de tous les atomes. Ceci n'est justifié que parce que les fréquences des rayons X ($\sim 10^{18}$ Hz) sont bien supérieures aux vibrations des atomes dans la matière condensée (de l'ordre de quelques 10^{12} Hz). Ainsi, la légère modulation de fréquence (ou de manière équivalente le faible transfert d'énergie) de l'ordre de 10^{-6} ne peut être mesurée que dans des installations expérimentales dédiées² ce qui n'est pas le cas général (voir §15.2.2). Ceci n'est pas le cas de la diffusion des neutrons ; nous le discuterons plus en détail au §15.2.3. Pendant le temps T d'une expérience (et ce temps peut-être de l'ordre de la fs si on utilise des sources du type XFEL), c'est la moyenne *temporelle* de l'intensité instantanée qui est mesurée. Dans un premier temps nous allons donc calculer l'intensité diffusée instantanée, qui est égale au module au carré de l'amplitude complexe instantanée $A(\mathbf{q})$:

$$I(\mathbf{q}, t) = |A(\mathbf{q})|^2 \quad (12.3.3)$$

Dans la suite, l'expression $A(\mathbf{q})$, sans indication explicite du temps, représentera toujours l'amplitude complexe diffusée instantanée, le densité électronique $\rho(\mathbf{r}(t))$ étant prise au temps t .

Dans un premier temps, nous simplifierons le calcul de la densité électronique totale. Celle-ci peut s'écrire comme la somme des densités électroniques des atomes n du corps :

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (12.3.4)$$

ce qui revient à négliger les éventuels électrons des liaisons, en quantité faible devant le nombre total d'électrons. L'amplitude complexe vaut alors :

$$A(\mathbf{q}) = \sum_n \int \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \sum_n \int \rho_n(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} = \sum_n f_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (12.3.5)$$

1. Le calcul tenant compte de l'absorption n'est pas difficile, mais il dépend de la géométrie exacte de l'expérience.

2. Comme la ligne de diffusion inélastique des rayons X ID28 à l'ESRF

Cette formule s'interprète simplement comme une somme d'ondes diffusées par chaque atome, d'amplitude f_n . Comme nous l'avons déjà montré, le déphasage entre deux ondes diffusées en 0 et en \mathbf{r}_n est égal à $-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n$.

Nous considérerons ensuite une assemblée de N atomes *identiques*³ dans un état quelconque (gaz, liquide, amorphe, cristal) de densité $N/V = v_a$. Le calcul que nous allons faire tient explicitement compte de la forme de l'échantillon, ce qui alourdit son exposé mais permet d'obtenir un résultat exact. Avec les hypothèses précédentes, la densité électronique totale 12.3.4 s'écrit :

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \int \sum_n \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n) \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d^3\mathbf{u} = \rho_a(\mathbf{r}) * \rho(\mathbf{r})$$

ou l'on a introduit la densité atomique (voir annexe A)

$$\rho_a(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n). \quad (12.3.6)$$

L'introduction de cette densité atomique nous permettra d'utiliser la fonction de corrélation de paire atome-atome définie par l'équation 2.1.

Calcul de l'intensité diffusée. En utilisant les propriétés de la transformée de Fourier l'amplitude diffusée s'exprime :

$$A(\mathbf{q}) = f \int \rho_a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (12.3.7)$$

Afin de tenir compte de la forme de l'échantillon, nous utiliserons la fonction forme $\sigma(\mathbf{r})$, qui vaut 1 si l'extrémité du vecteur \mathbf{r} est dans le volume du matériau et 0 s'il est à l'extérieur. Avec ces définitions, le carré de l'amplitude complexe, c'est-à-dire l'intensité instantanée $I(\mathbf{q}, t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, t) &= f^2 \int \int \rho_a(\mathbf{u}) \rho_a(\mathbf{u}') e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{u}')} d^3\mathbf{u} d^3\mathbf{u}' \\ &= f^2 \int \int \rho_a(\mathbf{u}) \rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{u}) \sigma(\mathbf{u} + \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{u} d^3\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (12.3.8)$$

la dernière expression étant obtenue en faisant le changement de variable $\mathbf{u}' = \mathbf{u} + \mathbf{r}$.

L'intégrale sera non-nulle si $\sigma(\mathbf{u})\sigma(\mathbf{u} + \mathbf{r}) = 1$, c'est-à-dire si \mathbf{u} appartient au volume V et au volume V translaté de $-\mathbf{r}$ ($\mathbf{u} + \mathbf{r} \in V$). On appelle $V(\mathbf{r})$ ce volume intersection (voir fig. 12.2). Il vaut :

$$V(\mathbf{r}) = \int \sigma(\mathbf{u}) \sigma(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d^3\mathbf{u} = \sigma(\mathbf{u}) * \sigma(-\mathbf{u}) \quad (12.3.9)$$

L'introduction du volume $V(\mathbf{r})$ permet de définir explicitement le volume d'intégration des intégrales précédentes. L'expression de l'intensité diffusée prend alors la forme suivante, dans laquelle on voit apparaître le produit de la densité atomique en \mathbf{u} par celle en $\mathbf{r} + \mathbf{u}$.

$$I(\mathbf{q}, t) = f^2 \int \left(\int_{V(\mathbf{r})} \rho_a(\mathbf{u}) \rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d^3\mathbf{u} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = f^2 \int C(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (12.3.10)$$

3. Le cas plus général d'un corps de structure quelconque contenant des atomes de type différents est plus complexe à traiter. Nous verrons l'exemple du désordre chimique dans le cas des cristaux au chapitre 14.3.

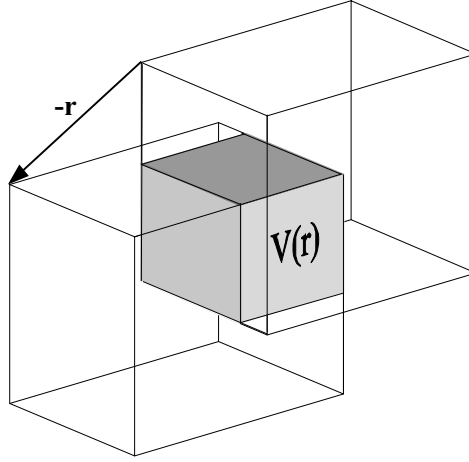


FIGURE 12.2 – Définition géométrique de la fonction $V(\mathbf{r})$, volume intersection du cristal et du cristal translaté de $-\mathbf{r}$.

Pour que le terme $C(\mathbf{r}) = \int_{V(\mathbf{r})} \rho_a(\mathbf{u})\rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r})$ se rapporte à la *corrélation* densité-densité, il faut introduire une moyenne. Dans un premier temps on introduit la moyenne *spatiale* de $C(\mathbf{r})$ sur le volume $V(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{V(\mathbf{r})} \int_{V(\mathbf{r})} \rho_a(\mathbf{u})\rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r})d^3\mathbf{u}. \quad (12.3.11)$$

D'après la loi des grands nombres, cette moyenne spatiale tend vers la moyenne statistique $P(\mathbf{r})$ quand le volume $V(\mathbf{r})$ tend vers l'infini. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{V(\mathbf{r})} \int_{V(\mathbf{r})} \rho_a(\mathbf{u})\rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r})d^3\mathbf{u} = P(\mathbf{r}) + \Delta(\mathbf{r}). \quad (12.3.12)$$

où $\Delta(\mathbf{r})$ est le terme de fluctuation, tel que $\lim_{V(\mathbf{r}) \rightarrow \infty} \Delta(\mathbf{r}) = 0$.

L'intensité est alors la somme de deux termes :

$$I(\mathbf{q}, t) = f^2 \int V(\mathbf{r})P(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} + f^2 \int V(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}. \quad (12.3.13)$$

Le deuxième terme de cette somme est dû à la répartition exacte des atomes dans l'échantillon. Il est responsable des *tavelures* ou *speckles* dans les diagrammes de diffraction par des systèmes désordonnés. Un exemple de tels speckles est présenté figure 12.3. L'intensité de ces tavelures varie rapidement à l'échelle de la première zone de Brillouin (de l'ordre de $2\pi/L$) et ne sont visibles qu'en utilisant des techniques de diffraction cohérente. Nous y reviendrons.

Afin de continuer ce calcul, nous ne tiendrons pas compte de ce terme qui n'est pas calculable analytiquement pour un système désordonné. Cette situation est effectivement rencontrée dans deux cas.

1. Si le cristal a le temps d'explorer un grand nombre de configurations pendant la durée T de la mesure, la moyenne de ce terme est nulle : $\langle \Delta(\mathbf{r}) = 0 \rangle_T$. Cette hypothèse est en fait une hypothèse ergodique, on l'on assimile la moyenne temporelle à la moyenne statistique.

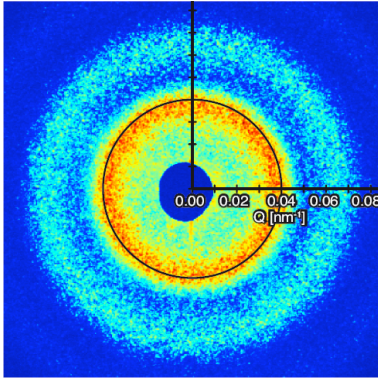


FIGURE 12.3 – Diagramme de diffusion cohérente d'un verre colloïdal de PMMA (Polyméthylmethacrylate) à $E=8$ keV. Les tavelures sont clairement visibles [54].

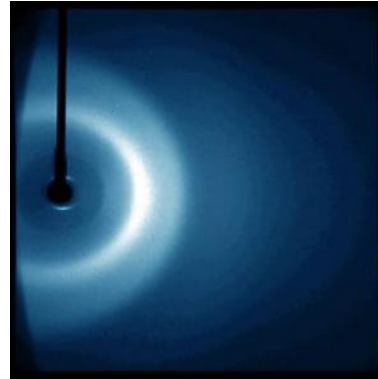


FIGURE 12.4 – Diagramme de diffusion de l'eau. On observe des anneaux de diffusion diffuse, sans réflexions de Bragg ni tavelures. D'après [53]

2. Lorsque le faisceau n'est pas assez cohérent. Les tavelures sont alors lissées, même dans le cas où le désordre varie lentement. Ceci est formellement équivalent à annuler le terme $\Delta(\mathbf{r})$ et à obtenir une 'moyenne statistique de la densité électronique.

La première situation est bien illustrée par l'exemple des figures 12.5 et 12.6. Dans les phases vitreuses (Fig. 12.6a) et c) d'une suspension de sphères de verre dans un mélange eau-lutidine, les tavelures sont clairement visibles, alors que dans la phase fluide, celles-ci sont moyennées par les mouvements des sphères (Fig. 12.6b).

Pour continuer le calcul, nous négligerons le terme de tavelure en faisant la moyenne statistique de l'intensité diffusée. On obtient alors :

$$I(\mathbf{q}) = \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle = f^2 \int V(\mathbf{r})P(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}, \quad (12.3.14)$$

où $P(\mathbf{r})$ est la moyenne *statistique* $\langle \rho_a(0)\rho_a(\mathbf{r}) \rangle$. C'est de cette manière que sont effectués les calculs de diffusion des rayons X par des systèmes désordonnés dans la littérature [13]. Ils sont donc incorrects dans le cas général car ils négligent les tavelures.

Ces précautions étant prises, l'intensité diffusée s'écrit, en utilisant les propriétés du produit de convolution :

$$I(\mathbf{q}) = (2\pi)^{-3} f^2 \int V(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} * \int P(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} \quad (12.3.15)$$

Le problème du calcul de l'intensité se ramène donc au calcul de la transformée de Fourier de la fonction volume $V(\mathbf{r})$ et de la fonction de corrélation $P(\mathbf{r})$. L'effet de la forme du cristal et de sa structure ont été **séparés** et toutes les moyennes à prendre sont statistiques.

Calcul de la transformée de Fourier de $V(\mathbf{r})$. Nous définirons $\Sigma(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier de $\sigma(\mathbf{r})$:

$$\Sigma(\mathbf{q}) = \int \sigma(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} \quad (12.3.16)$$

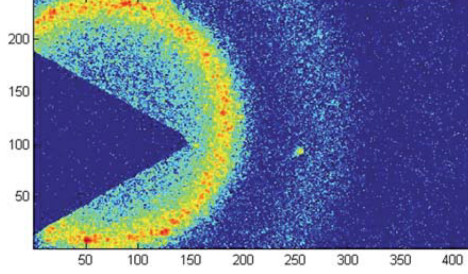


FIGURE 12.5 – Diagramme de diffusion cohérente à 7,35 keV d'une suspension de sphères de silicium de 390 nm, dans un mélange eau-lutidine [55]. Les pixels du détecteur, placé à 3.5 m font $15 \mu\text{m}$. Le triangle sombre est l'ombre du puits à rayons X.

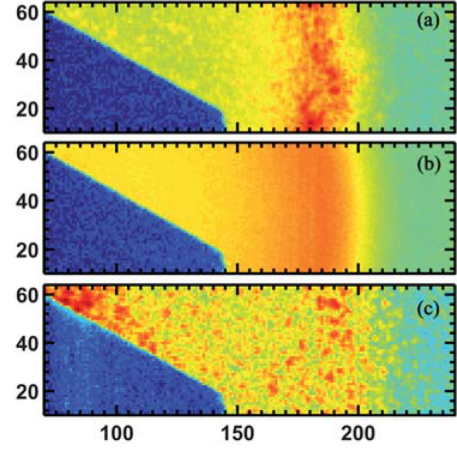


FIGURE 12.6 – Portion du diagramme précédent dans a) la phase dite « répulsive » à 33°C (dans laquelle les sphères se repoussent), b) la phase liquide à $33,39^\circ\text{C}$ et la phase dite « attractive » à $33,39^\circ\text{C}$ [55].

Comme l'intégrale de la fonction $\sigma(\mathbf{r})$ est égale à V , $\Sigma(0) = V$. D'après l'équation 12.3.9, qui exprime la fonction volume sous forme d'une convolution, on obtient la transformée de Fourier de $V(\mathbf{r})$

$$\int V(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} = |\Sigma(\mathbf{q})|^2 \quad (12.3.17)$$

ou l'on a utilisé le fait que $\Sigma(\mathbf{q}) = TF(\sigma(-\mathbf{r}))$. En inversant cette expression, on tire la relation importante :

$$\int |\Sigma(\mathbf{q})|^2 d^3\mathbf{q} = (2\pi)^3 V(\mathbf{0}) = (2\pi)^3 V \quad (12.3.18)$$

Calculons $\Sigma(\mathbf{q})$ pour un cube d'arête de taille l . Si l'origine est au centre du cube, on trouve :

$$\Sigma(\mathbf{q}) = \left(\frac{\sin(lq_x/2)}{q_x/2} \right) \left(\frac{\sin(lq_y/2)}{q_y/2} \right) \left(\frac{\sin(lq_z/2)}{q_z/2} \right). \quad (12.3.19)$$

La figure 12.7 représente les fonctions $\Sigma(q)$ et $|\Sigma(q)|^2$ pour $l = 40 \text{ \AA}$. Ces fonctions n'ont de valeurs importantes qu'au voisinage de l'origine ou elles valent $V = l^3$ et V^2 respectivement. La demi-largeur Δq de $|\Sigma(q)|^2$ est reliée à l par la formule $\Delta q = 2.79 l^{-1}$.

Notons enfin que les effets de volume sont souvent négligés dans les calculs de diffraction. Dans notre formalisme cela revient à poser que $V(\mathbf{r})$ est une constante : $V(\mathbf{r}) \sim V$ et à prendre

$$|\Sigma(\mathbf{q})|^2 = (2\pi)^3 V \delta(\mathbf{q}). \quad (12.3.20)$$

Calcul de $P(\mathbf{r})$. La fonction $P(\mathbf{r})$ peut-être facilement reliée à la fonction de corrélation de paire que nous avons introduite au chapitre 2.2. Comme $P(\mathbf{r})$ est la moyenne spatiale

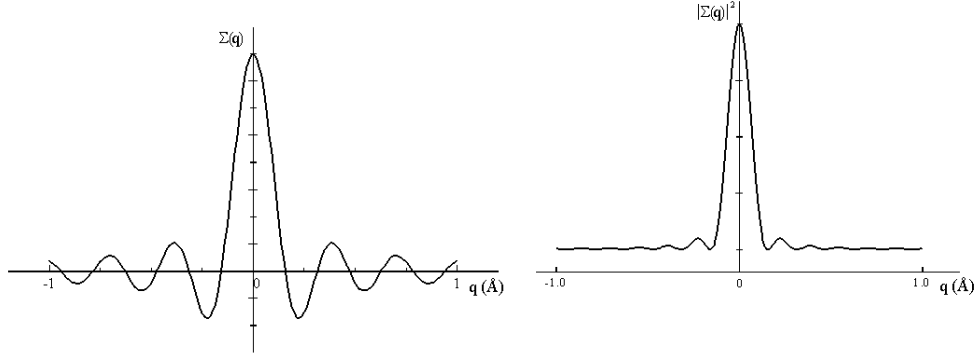


FIGURE 12.7 – Représentation des fonctions $\Sigma(q) = \frac{\sin(40q/2)}{q/2}$ (à gauche) et $|\Sigma(q)|^2$ (à droite).

de la corrélation densité-densité, elle est égale à la densité moyenne $1/v_a$, multipliée par la densité moyenne d'atomes situés à une distance \mathbf{r} d'un atome l'origine $\frac{dn(\mathbf{r})}{d^3\mathbf{r}}$:

$$P(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = \frac{1}{v_a}dn(\mathbf{r})$$

Cette densité peut être exprimée à partir de la formule 2.1, dans laquelle on rappelle que $g(\mathbf{r})$ est la fonction de corrélation de paire atome-atome, définie de manière statistique :

$$dn(\mathbf{r}) = \left(\delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r})}{v_a} \right) d^3\mathbf{r}. \quad (12.3.21)$$

Afin de mettre en évidence la partie oscillatoire de $g(\mathbf{r})$, la fonction $P(\mathbf{r})$ s'exprime finalement :

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_a} \left(\delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r}) - 1}{v_a} + \frac{1}{v_a} \right) \quad (12.3.22)$$

De manière plus générale, $P(\mathbf{r})$ peut aussi être reliée à la fonction de corrélation dépendante du temps $G(\mathbf{r}, t)$. Cette méthode est particulièrement utilisée pour les calculs de diffusion de neutrons (voir 15.1.3) et permet de comparer les deux méthodes de diffraction. Le calcul complet est fait dans l'annexe A. On trouve que $P(\mathbf{r})$ ne dépend que de la valeur instantanée de la fonction de corrélation $G(\mathbf{r}, t)$:

$$P(\mathbf{r}) = \frac{G(\mathbf{r}, 0)}{v_a} \quad (12.3.23)$$

Calcul de l'intensité totale De ces deux calculs intermédiaires, on déduit l'expression générale de l'intensité diffusée :

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{(2\pi)^3 v_a} * \int G(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (12.3.24)$$

En négligeant les effets de volume ($|\Sigma(\mathbf{q})|^2 = (2\pi)^3 V \delta(\mathbf{q})$), cette formule s'écrit simplement :

$$I(\mathbf{q}) = N f^2 \int G(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (12.3.25)$$

Nous retrouverons par une autre méthode cette formule au § 15.2.2.

Sans faire d'approximation le calcul se continue de la manière suivante,

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{(2\pi)^3 v_a} * \int (\delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r}) - 1}{v_a} + \frac{1}{v_a}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (12.3.26)$$

soit, en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier et de la fonctions δ ,

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{(2\pi)^3 v_a} * \left(\frac{(2\pi)^3 \delta(\mathbf{q})}{v_a} + 1 + \frac{1}{v_a} \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right) \\ &= f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v_a^2} + f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{(2\pi)^3 v_a} * \left(1 + \frac{1}{v_a} \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right) \end{aligned} \quad (12.3.27)$$

C'est l'expression la plus générale de l'intensité diffusée par un système contenant un seul type d'atome. Bien qu'elle puisse s'appliquer à la diffusion par des cristaux ou par des corps désordonnés, c'est dans ce dernier cas qu'elle est directement utilisable.

12.4 Application aux corps désordonnés (désordre de deuxième espèce)

Si l'ordre est à courte portée, le calcul de l'intensité diffusée se fait plus facilement à partir de l'équation 12.3.14. Elle s'écrit :

$$\langle I(\mathbf{q}, t) \rangle = f^2 \int \frac{V(\mathbf{r})}{v_a} (\delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r}) - 1}{v_a} + \frac{1}{v_a}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (12.4.1)$$

En effet, comme $g(\mathbf{r}) - 1$ ne prend de valeurs significatives que sur quelques distances interatomiques, on peut utiliser l'approximation $V(\mathbf{r}) \sim V$ pour le calcul du deuxième terme de l'intégrale. On trouve alors, en utilisant les résultats du § précédent et $V/v_a = N$:

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v_a^2} + N f^2 \left(1 + \frac{1}{v_a} \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right). \quad (12.4.2)$$

Le premier terme donne une *diffusion aux petits angles*, caractéristique de la forme de l'objet. Cette diffusion est en général inobservable sauf pour de très petits objets (bien inférieur à $1 \mu m$). Nous ne retiendrons que le deuxième terme :

$$I_D(\mathbf{q}) = N f^2 \left(1 + \frac{1}{v_a} \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right), \quad (12.4.3)$$

qui traduit une diffusion due au désordre appelée diffusion diffuse. Il est utile d'introduire la fonction de diffusion $S(\mathbf{q}) \equiv I_D(\mathbf{q})/Nf^2$. L'expression 12.4.3 montre que $S(\mathbf{q}) - 1$ et $g(\mathbf{r}) - 1$ sont reliées par une transformée de Fourier :

$$S(\mathbf{q}) - 1 = \frac{1}{v_a} \int (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (12.4.4)$$

La mesure de $I_D(\mathbf{q})$ donne donc simplement accès à la fonction de corrélation de paire. Cette diffusion est proportionnelle à N , le nombre d'atomes diffuseurs. Dans un gaz par exemple, ou $g(\mathbf{r}) = 1$, la fonction de diffusion est constante car le désordre « tue » les interférences. L'intensité est proportionnelle à N car elle est la somme des intensités diffusées individuellement par chaque atome. L'existence de faibles corrélations dans les amorphes ou les liquides, qui se traduit par des oscillations de $g(\mathbf{r})$, a pour résultat de moduler cette diffusion. L'expression donnant $S(\mathbf{q})$ est souvent écrite :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + 4\pi\rho_a \int (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

pour des corps où la fonction de corrélation de paire $g(\mathbf{r})$ est isotrope.

$S(\mathbf{q})$ peut-être mesurée par diffusion des rayons X ou par diffusion de neutrons (voir § 15.2.2). Les figures 12.9 et 12.8 montrent les résultats d'une expérience de diffusion de neutrons ($\lambda = 0.9782 \text{ \AA}$) sur de l'Argon liquide à 85 K [42]. L'intensité aux petits angles a été supprimée pour ne faire apparaître que la partie oscillante $S(\mathbf{q})$ de l'intensité diffusée. La fonction $g(\mathbf{r})$ a été obtenue par la méthode décrite précédemment. Sur la fig. 12.8 la courbe en trait plein est l'ajustement de la fonction $S(\mathbf{q})$ par le résultat d'un calcul de dynamique moléculaire réalisé à partir d'un potentiel d'interaction interatomique de type Lennard-Jones.

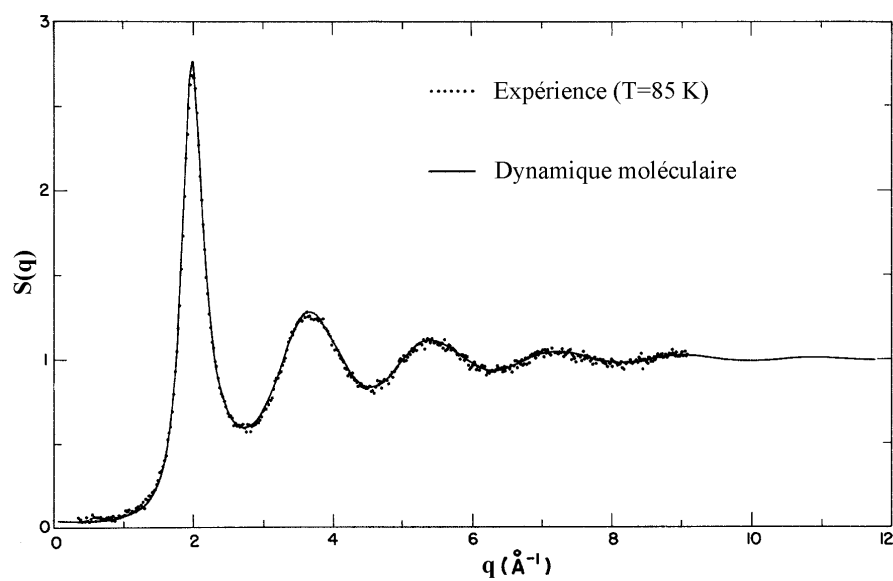


FIGURE 12.8 – Fonction de diffusion $S(q)$ de ^{36}Ar mesurée par diffusion de neutrons à 85 K (d'après ref. [42])

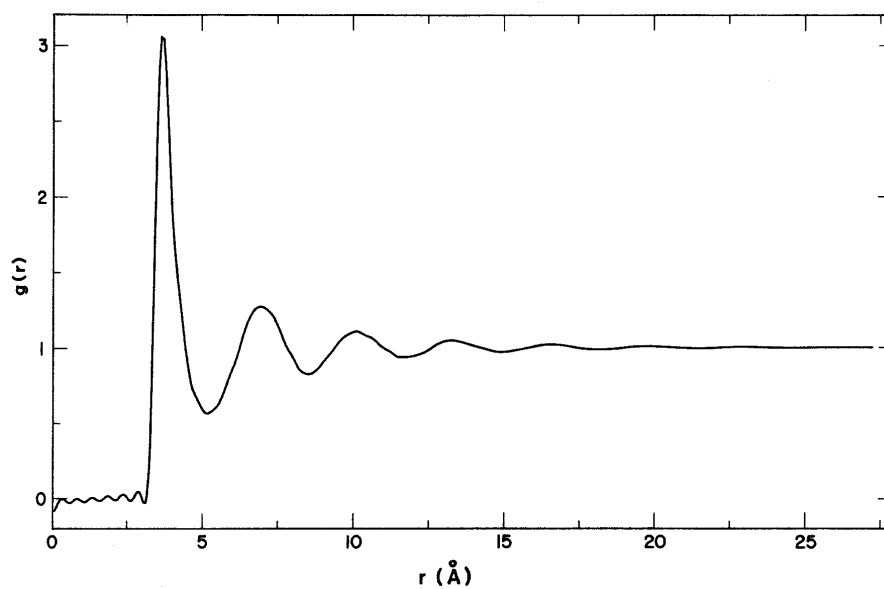


FIGURE 12.9 – Fonction de corrélation de paire de ^{36}Ar obtenue par transformée de Fourier de $S(q)$. (d'après ref. [42])

Chapitre 13

Diffusion par un cristal périodique

13.1 Introduction

Considérons dans un premier temps le cas simple d'un cristal de $N * N * N$ mailles contenant chacune un atome de facteur de diffusion f et de position \mathbf{R}_{uvw} . Comme au paragraphe précédent, nous supposons que le faisceau de rayons X est une onde plane parfaitement définie en longueur d'onde et en vecteur d'onde, c'est-à-dire une onde cohérente longitudinalement et transversalement. L'amplitude diffusée au vecteur de diffusion $\mathbf{q} = q_x \mathbf{a}^* + q_y \mathbf{b}^* + q_z \mathbf{c}^*$ est :

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \sum_{u=1}^N \sum_{v=1}^N \sum_{w=1}^N f e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} \\ &= f \sum_{u=1}^N e^{-2i\pi q_x u} \sum_{v=1}^N e^{-2i\pi q_y v} \sum_{w=1}^N e^{-2i\pi q_z w} \end{aligned} \quad (13.1.1)$$

Chaque terme est une somme géométrique du type $\sum_{u=1}^N e^{-2i\pi q_x u} = e^{-i\pi(N+1)q_x} \frac{\sin(N\pi q_x)}{\sin(\pi q_x)}$.

L'intensité s'exprime donc :

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{\sin^2(N\pi q_x)}{\sin^2(\pi q_x)} \frac{\sin^2(N\pi q_y)}{\sin^2(\pi q_y)} \frac{\sin^2(N\pi q_z)}{\sin^2(\pi q_z)}. \quad (13.1.2)$$

Elle atteint sa valeur maximum $N^6 f^2$ quand x , y et z sont entiers, c'est-à-dire quand \mathbf{q} appartient au réseau réciproque (fig. 13.1). Le premier minimum de $I(q_x, 0, 0)$ étant $q_x = 1/N$, la demi-largeur à mi-hauteur de ces courbes est proportionnelle à $1/N$. L'intensité intégrée d'un pic est donc $\sim N^3$, c'est-à-dire au proportionnelle au volume du cristal. Nous retrouverons ce résultat au § 13.6.

13.2 Condition de diffraction de Laue.

Le calcul précédent peut se généraliser aisément à un cristal de forme quelconque. On considère un cristal périodique, c'est-à-dire un réseau auquel on associe un motif d'atomes.

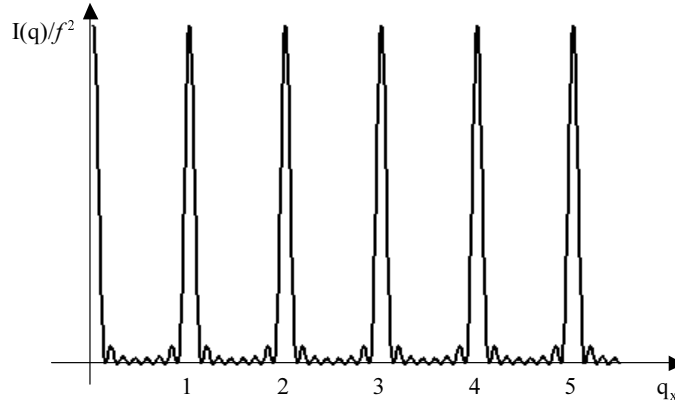


FIGURE 13.1 – Fonction de diffusion $I(q_x, 0, 0)/f^2$ pour un cristal cubique de $N = 8$ mailles.

La densité totale du cristal est :

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_{uvw} \rho_{uvw}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}), \quad (13.2.1)$$

ou $\rho_{uvw}(\mathbf{r})$ est la densité électronique d'une maille. On considérera dans la suite que le motif est formé de n atomes en positions $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ et on supposera que toutes les mailles sont identiques (mêmes atomes et pas de déplacements atomiques). La densité électronique d'une maille s'écrit alors :

$$\rho_{uvw}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (13.2.2)$$

En introduisant la fonction de forme du cristal $\sigma(\mathbf{r})$ on peut écrire :

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw})\sigma(\mathbf{r}) \quad (13.2.3)$$

la somme sur u , v , et w étant maintenant infinie. L'amplitude de diffusion est donnée par :

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= F(\mathbf{q}) \int \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw}) \sigma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= F(\mathbf{q}) \Sigma(\mathbf{q}) * \sum_{uvw} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{uvw}}. \end{aligned} \quad (13.2.4)$$

Dans cette formule $F(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique d'une maille, appelé facteur de structure, qui s'exprime :

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (13.2.5)$$

soit

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (13.2.6)$$

L'amplitude de diffusion, qui s'écrit :

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= F(\mathbf{q}) \frac{\Sigma(\mathbf{q})}{v} * \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \\ &= F(\mathbf{q}) \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}), \end{aligned} \quad (13.2.7)$$

est composée d'une série de pics ayant tous la forme de $\Sigma(\mathbf{q})$. Comme la largeur de $\Sigma(\mathbf{q})$ est donnée par l'inverse de la taille du cristal, elle est bien plus faible que la distance entre pics, qui est donnée par l'inverse des paramètres de maille. Les pics ne se chevauchent donc pas et on peut négliger les termes croisés du type $\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{h'k'l'})$ dans le produit $A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$. Si, de plus, on néglige les variations de $F(\mathbf{q})$ autour de $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl}$ ($F(\mathbf{q}) = F(\mathbf{Q}_{hkl}) = F_{hkl}$), l'intensité est finalement donnée par l'expression :

$$I(\mathbf{q}) = |F_{hkl}|^2 \sum_{hkl} \frac{|\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})|^2}{v^2} \quad (13.2.8)$$

L'intensité diffusée est maximum lorsque le vecteur de diffusion \mathbf{q} appartient au réseau réciproque. Cette condition de diffraction s'appelle la condition de Laue¹.

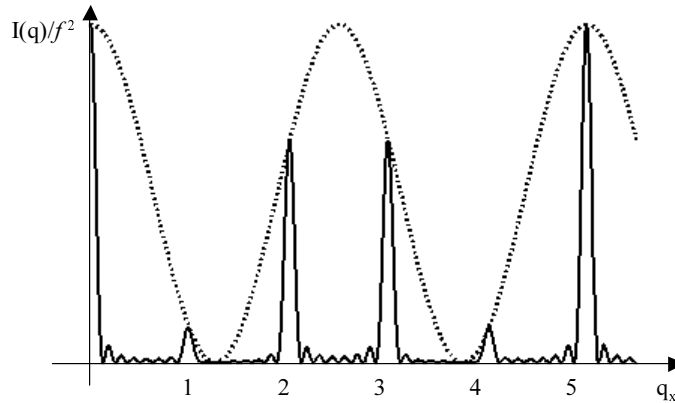


FIGURE 13.2 – Fonction de diffusion $I(q_x, 0, 0)/f^2$ pour un cristal de $N = 8$ mailles contenant deux atomes en $\pm 0, 2\mathbf{a}$. La fonction $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$ (en trait plein) est modulée par le carré du facteur de structure dû au motif (en pointillé) $|F(\mathbf{q})|^2 = \cos^2(2\pi 0, 2q_x)$.

Prenons l'exemple d'un motif constitué de deux atomes situés à $+\mathbf{u}$, $-\mathbf{u}$ dans une maille de paramètre \mathbf{a} . Trois types de longueurs interviennent dans l'allure de l'intensité diffractée. La taille de l'atome, la plus petite, qui est reliée à la largeur du facteur de diffusion, les distances interatomiques dans la maille, qui donnent l'échelle des variations de $F(\mathbf{q})$, et les paramètres de maille qui donnent la distance entre les pics de diffraction. Le facteur de structure s'exprime :

$$F(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) \quad (13.2.9)$$

1. On parle de « conditions » de Laue car von Laue avait écrit trois équations : $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l$. L'écriture de ces conditions se simplifia avec l'utilisation du réseau réciproque.

La figure 13.2 montre comment l'intensité est modulée par le carré du facteur de structure $F(\mathbf{q})$.

Interprétation. Lorsque \mathbf{q} appartient au réseau réciproque, toutes les **mailles** diffusent en phase : les ondes diffusées interfèrent constructivement. La valeur au pic de l'intensité est proportionnelle à V^2 , ce qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion cohérent. On appelle ce phénomène la diffraction.

- La **position** des taches de diffraction permet de trouver le **réseau**, leur **intensité** est reliée au **motif**.
- Tous les nœuds de l'espace réciproque ont la même forme $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$. L'espace réciproque d'un cristal est formé de nœuds en \mathbf{Q}_{hkl} ayant la forme $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$.

Cependant, cette caractéristique n'est observable en pratique que si un faisceau suffisamment cohérent est utilisé, c'est-à-dire tel que ses longueurs de cohérence longitudinale et transverse sont du même ordre de grandeur ou supérieure à la taille du cristal. Ces caractéristiques ne se rencontrent que dans les centres de rayonnements synchrotrons. Dans le cas des sources classiques, les franges d'interférence sont lissées. La figure 13.3 montre les franges d'interférence observées autour d'une réflexion de Bragg (111) d'une petite particule d'or.

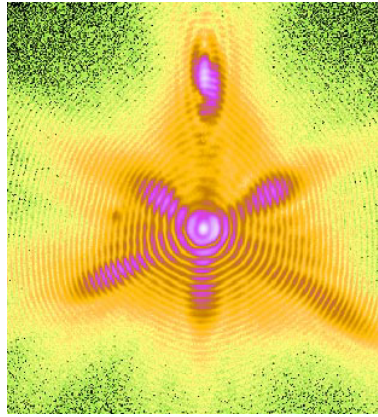


FIGURE 13.3 – Image de la réflexion de Bragg (111) mesurée par diffraction cohérente d'une particule d'or de $1.5 \mu m$ (V. Chamart, ESRF).

L'intensité est donc un produit de trois termes, le premier caractérisant ce qu'il y a dans une maille, le second la forme du cristal, le troisième le réseau.

On peut retrouver ce résultat à partir de la formule du cours précédent :

$$I(\mathbf{q}) = f^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v_a} * \left(\int G(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right), \quad (13.2.10)$$

en choisissant $f = F(\mathbf{q})$, v_a le volume d'une maille v , et $G(\mathbf{r}, 0)$ la densité de mailles : $\sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{uvw})$.

Si l'énergie des rayons X est loin d'un seuil d'absorption d'un atome de la maille, les facteurs de diffusion atomique sont réels. Le facteur de structure de la maille vérifie alors la propriété :

$$F(-\mathbf{q}) = \sum_j f_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} = F^*(\mathbf{q}) \quad (13.2.11)$$

et dans ce cas

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}) = F^*(-\mathbf{q})F(-\mathbf{q}) = I(-\mathbf{q}) \quad (13.2.12)$$

Cette relation exprime la **loi de Friedel**. La diffusion des rayons X est centrosymétrique par rapport au vecteur de diffusion, que le cristal soit ou non centrosymétrique. La structure des cristaux non centrosymétriques est donc difficile à obtenir, car la diffraction « ajoute » un centre de symétrie - ce qui est compatible avec la loi de Curie. On peut noter de plus que si un cristal est centrosymétrique et les facteurs de diffusion réels, les facteurs de structure seront réels :

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} = F^*(\mathbf{q}) \quad (13.2.13)$$

Les résultats ci-dessus ne sont valables que si le faisceau diffracté est négligeable devant le faisceau incident. Dans le cas des rayons X, cette condition n'est vérifiée que si le volume cohérent du cristal n'est pas trop grand, auquel cas la diffraction peut devenir très importante. En pratique, cette condition est vérifiée car les cristaux usuels ont des défauts (dislocations, joints de grain) qui limitent l'extension de l'ordre parfait sur une distance assez courte (de l'ordre du micromètre).

L'approximation qui consiste à considérer le cristal comme un assemblage de grains de petite taille légèrement désorientés s'appelle l'approximation du cristal mosaïque. On parle aussi de « cristal idéalement imparfait ». Il existe cependant des cristaux parfaits, de Si ou de Ge, pour lesquels l'approximation cinématique n'est pas valable. On doit alors utiliser la théorie dynamique de la diffraction. Cette théorie, plus complexe, prévoit des effets qualitativement identiques à ceux obtenus par l'approximation cinématique. En particulier, la diffraction n'est observée que si le vecteur de diffusion appartient au réseau réciproque. Cependant, l'expression donnant l'intensité diffractée est différente et dépend de la géométrie de l'expérience de diffraction.

13.3 La construction d'Ewald

Pour interpréter géométriquement les phénomènes de diffraction des rayons X, on utilise une construction due à P. Ewald. Cette construction s'appuie sur les deux conditions d'existence d'une diffraction élastique :

- Condition de diffusion élastique : les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffusée ont des modules égaux, qui valent $2\pi/\lambda$.
- Condition de diffraction de Laue : Le vecteur de diffusion \mathbf{q} appartient au réseau réciproque.

Le cristal est situé au centre d'une sphère de rayon $2\pi/\lambda$ appelée sphère d'Ewald. Partant du cristal, l'extrémité du vecteur d'onde diffusé est sur cette sphère. L'origine du réseau réciproque O est placée à l'intersection du faisceau incident et de la sphère d'Ewald. Le vecteur de diffusion \mathbf{q} devant appartenir au réseau réciproque, on observe une tache de diffraction lorsqu'un nœud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald.

La construction d'Ewald permet de faire le lien avec la relation de Bragg. Lorsque le vecteur de diffusion \mathbf{q} est égal à un vecteur du réseau réciproque \mathbf{Q}_{hkl} , on voit que $2\pi \sin \theta / \lambda = \mathbf{Q}_{hkl} / 2$, soit

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Cette expression est légèrement différente de la relation de Bragg $2d \sin(\theta) = n\lambda$ calculée au chapitre 6.6. Dans cette dernière relation, la distance d est la distance interréticulaire, c'est à dire l'inverse du module du vecteur réciproque le plus court dans la direction de la normale aux plans. Si (hkl) sont les indices de Miller de cette famille de plans, $d = d_{hkl}$. La

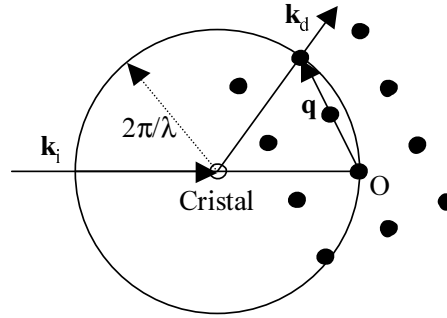


FIGURE 13.4 – Construction d'Ewald

diffraction correspondant à $n = 1$ est due à une interférence du premier ordre. Lorsque n est différent de 1, l'interférence est du n ème ordre mais on peut l'interpréter comme une interférence du premier ordre sur une famille de plans fictifs distants de $d_{nh,nk,nl}$. On a bien en effet : $d_{nh,nk,nl} = d/n$. Cette réflexion se produira lorsque le n ème vecteur réciproque dans la direction considérée ($\mathbf{G}_{nh,nk,nl} = n\mathbf{G}_{hkl}$) sera sur la sphère d'Ewald

Cette construction permet aussi de comprendre que tous les nœuds ne sont pas accessibles. Seuls le sont ceux qui vérifient $G_{hkl} < 2/\lambda$. Cette condition définit une sphère de l'espace réciproque appelée sphère de résolution. Physiquement, cette inégalité signifie qu'une interférence constructive ne peut avoir lieu que si la différence de marche maximale entre deux plans réticulaires, $2d$, est au moins égale à la longueur d'onde λ :

$$2d > \lambda \quad (13.3.1)$$

13.4 Exemples à 1D et 2D

Le formalisme de la sphère d'Ewald permet de comprendre simplement les phénomènes de diffraction. Prenons l'exemple de systèmes uni- ou bi-dimensionnels, dont nous avons déjà calculé les espaces réciproques au 6.5.5.

Exemple unidimensionnel. On considère une chaîne d'atomes distants de a . Si l'on calcule directement le déphasage entre deux ondes diffusées par des atomes voisins, on trouve :

$$a \sin 2\theta = h\lambda \quad (13.4.1)$$

Une analyse de symétrie montre simplement que les faisceaux diffusés se situent sur des cônes dont les demi-angles au sommet se déduisent de 13.4.1.

Le réseau réciproque d'un réseau 1D est une série de plans orthogonaux à la chaîne. La condition de diffraction est donc

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + x\mathbf{b}^* + y\mathbf{c}^* \quad (13.4.2)$$

ou encore $q_x = ha^*$. Ces plans coupent la sphère d'Ewald suivant des cercles, représentés figure 13.6. Les faisceaux diffractés se situent sur des cônes. On retrouve d'après le dessin que la composante suivant \mathbf{a} du vecteur de diffusion h/a doit être égale à :

$$\frac{h}{a} = \frac{\sin 2\theta}{\lambda} \quad (13.4.3)$$

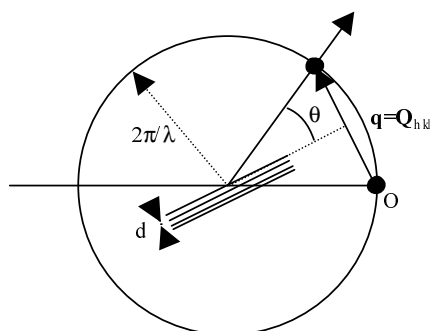
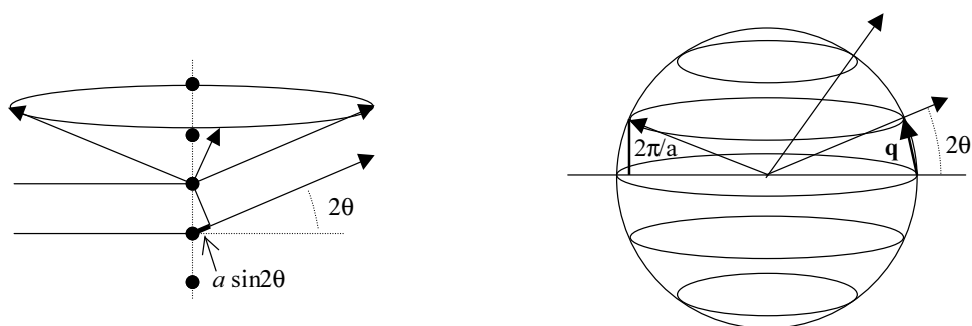
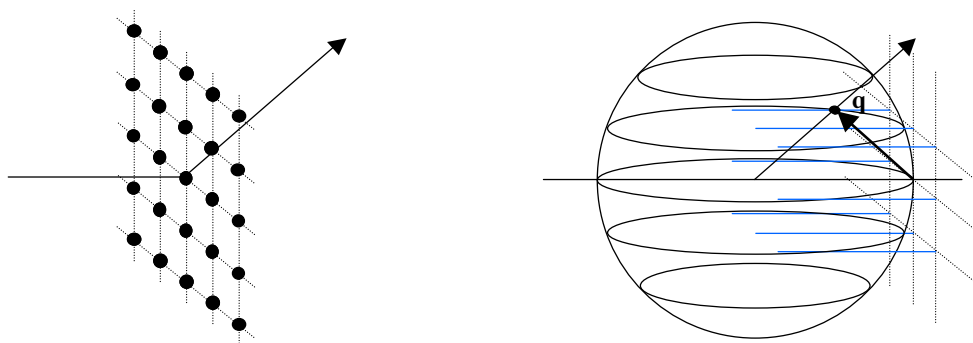


FIGURE 13.5 – Equivalence entre la construction d'Ewald et la relation de Bragg

FIGURE 13.6 – Diffraction par une chaîne d'atomes. Seule la composante de \mathbf{q} suivant la chaîne doit être entière.FIGURE 13.7 – Diffraction par un plan d'atomes. Le réseau réciproque est un réseau de tiges. La composante de \mathbf{q} orthogonale au plan peut être quelconque ce qui facilite les conditions de diffraction.

Exemple bidimensionnel Considérons maintenant un plan d'atomes. Comme la transformée de Fourier d'un réseau 2D est un réseau de tiges, le vecteur de diffusion doit être de la forme :

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + y\mathbf{c}^*. \quad (13.4.4)$$

Les conditions de diffraction - une tige intercepte la sphère d'Ewald - sont facile à réaliser comme le montre la figure. Cet exemple correspond pratiquement au cas d'une surface étudiée par diffusion d'électrons lents (LEED). Ceci explique que dans une expérience de LEED le réseau réciproque est toujours visible.

Les conditions de Laue sont cependant contraignantes à 3D : pour une orientation quelconque du cristal, il y a peu de chance qu'un nœud du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald. Pour y remédier, trois grandes catégories de techniques sont utilisées.

13.5 Méthodes expérimentales (voir TP)

Nous venons de voir que placer un cristal dans un faisceau de rayons X n'est pas la manière la plus efficace d'observer la diffraction des rayons X, car peu de nœuds se trouvent sur la sphère d'Ewald. Il existe trois grands types d'expériences palliant cet inconvénient. Les expériences du type « Laue », où l'on utilise un faisceau polychromatique, les expériences du type « cristal tournant » où le cristal tourne dans le faisceau et les expériences de diffraction sur des poudres où l'on utilise un ensemble de monocristaux. Nous décrirons aussi succinctement le diffractomètre dit « quatre cercles ».

13.5.1 Méthode de Laue

Cette méthode est historiquement la première à avoir été utilisée. Un rayonnement « blanc » - c'est-à-dire contenant un continuum de longueurs d'ondes - est envoyé sur un cristal et le rayonnement diffusé est recueilli sur un détecteur bidimensionnel devant (Laue en transmission) ou derrière l'échantillon (Laue en retour). Si l'on utilise un tube, la longueur d'onde minimum est donnée par la tension du générateur V_g ($\lambda_{max}(\text{Å}) \sim 12,4/V_g(kV)$). Il n'existe pas en théorie de longueur d'onde maximum mais en pratique l'intensité du faisceau aux grandes longueurs d'ondes est très faible et de plus les cristaux absorbent de tels rayonnements.

Pour interpréter l'expérience de Laue, il existe plusieurs manières d'utiliser la construction d'Ewald :

- On représente autant de sphères d'Ewald qu'il y a de longueurs d'ondes dans le faisceau blanc, c'est-à-dire un continuum compris entre deux sphères limites de rayons $2\pi/\lambda_{max}$ et $2\pi/\lambda_{min}$ (voir fig. 13.8 a)). Ces sphères sont toutes tangentes en O, l'origine de l'espace réciproque. Une diffraction se produira lorsqu'un nœud du réseau réciproque sera compris entre les deux sphères limites : pour une famille de plans réticulaires correspondant à un tel nœud, il existera une longueur d'onde qui diffractera.
- Dans une autre approche, on applique une homothétie de rapport λ et de centre O à la sphère d'Ewald et au réseau réciproque (voir fig. 13.8 b)). Les sphères d'Ewald deviennent toutes identiques et de rayon unité alors que le réseau réciproque se transforme en un réseau de tiges passant par les nœuds du réseau réciproque et pointant vers O. Il y a diffraction lorsqu'une tige intercepte la sphère d'Ewald.

Cette technique est surtout utilisée pour orienter des cristaux. En effet, comme on ne mesure pas les longueurs d'onde des rayons diffractés, il est impossible de déterminer les distances interréticulaires du cristal. Ainsi, comme nous l'annoncions au §11.2, la diffraction

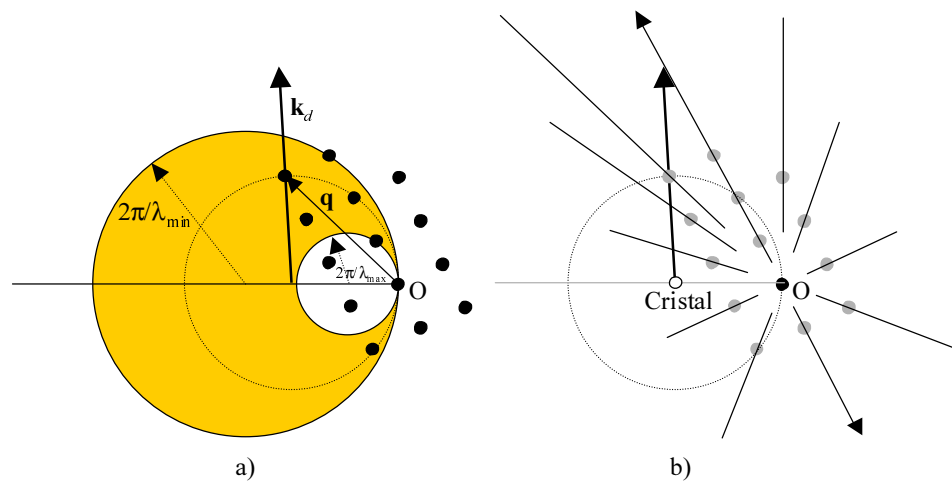


FIGURE 13.8 – Constructions d’Ewald pour l’expérience de Laue. En a), la diffraction se produit lorsqu’un nœud du réseau réciproque appartient à la zone grisée, alors qu’en b) les tiges doivent intercepter la sphère de rayon unité.

est observable même si le faisceau a une longueur de cohérence longitudinale très faible, mais on ne peut en obtenir d’information quantitative.

Seules les propriétés de symétrie du cristal sont ainsi observables. Cependant, si le réseau du cristal est déjà connu, les clichés de Laue peuvent être utilisés pour mesurer rapidement l’intensité d’un grand nombre de taches de Bragg. Ainsi on utilise de nouveau cette technique dans les centres synchrotrons pour faire de la cristallographie des protéines car elle permet d’obtenir beaucoup d’informations en peu de temps. Ce gain de temps est un avantage considérable car les cristaux organiques se détériorent en général sous irradiation X.

13.5.2 Cristal tournant.

Cette expérience consiste à faire tourner un cristal dans le faisceau de rayons X (généralement autour d’un axe de symétrie) et à recueillir le rayonnement diffusé sur un plaque photographique (voir fig. 13.13). Ainsi, toutes les taches accessibles passent au moins une fois sur la sphère d’Ewald. Différentes techniques comme la technique de Weissenberg ou de précession s’inspirent de cette méthode. Cette méthode permet de vérifier la qualité d’un échantillon et de mesurer le paramètre autour duquel tourne l’échantillon.

13.5.3 Méthode des poudres (Debye-Sherrer).

Une poudre parfaite est un ensemble de petits monocristaux orientés dans toutes les directions. Quelle que soit l’orientation de la poudre, au moins un de ces cristaux satisfera la relation de Bragg pour une famille de plans réticulaires donnée. En effet, chaque nœud de l’espace réciproque \mathbf{Q}_{hkl} décrit une sphère de rayon $Q_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$. Cette sphère intercepte la sphère d’Ewald suivant un cercle. Les rayons diffractés se situent donc sur un cône s’appuyant sur ce cercle et donnent un anneau sur le cliché de diffraction.

On observe des raies de diffraction (voir exemple fig. 14.3), dont les positions angulaires sont reliées aux distances d_{hkl} distinctes du cristal satisfaisant la relation de Bragg. Les raies

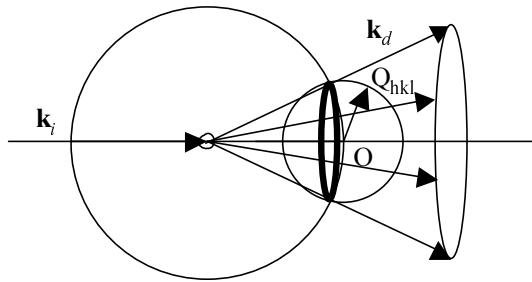


FIGURE 13.9 – Construction d’Ewald pour une poudre. Une sphère de rayon Q_{hkl} coupe la sphère d’Ewald en un cercle (en gras) sur lequel s’appuie un cône de diffraction.

d’un diagramme de poudre contiennent donc les contributions de plusieurs nœuds, dont le nombre s’appelle la multiplicité de la raie. Par exemple dans un cristal cubique la multiplicité de la raie correspondant au plan $\langle 100 \rangle$ est 6. La méthode des poudres donne une très bonne précision sur les paramètres de maille. La mesure des intensités des raies est néanmoins plus délicate que dans le cas de monocristaux à cause des problèmes de multiplicité. Aussi, la méthode des poudres est-elle utilisée quand on n’a pas de monocristaux de bonne qualité. Les matériaux nouveaux (par exemple les supraconducteurs à haute température critique ou les cristaux à base de C_{60}) ont été obtenus initialement sous forme de poudre.

13.6 Intensité intégrée d’une réflexion de Bragg

Nous verrons au § 13.8 que pour déterminer la structure d’un cristal, il faut mesurer le carré des facteurs de structure d’un grand nombre de taches de Bragg. Ces quantités ne peuvent s’obtenir qu’en mesurant l’intensité intégrée des réflexions de Bragg, pour les raisons expliquées dans ce paragraphe. On appelle intensité intégrée d’une tache de Bragg, l’intégration dans l’espace (tridimensionnel) de l’intensité « contenue » dans un nœud de l’espace réciproque. La construction d’Ewald permet de comprendre que cette intégration s’obtient en mesurant l’intensité diffractée lorsque le nœud traverse la sphère d’Ewald. Nous allons voir que l’intensité obtenue est bien proportionnelle au carré du facteur de structure de la réflexion de Bragg considérée, mais que des facteurs géométriques interviennent également.

Les intensités intégrées peuvent se mesurer avec des « détecteurs » bidimensionnels, comme des films ou des *imaging plates* qui permettent de mesurer un ensemble de taches de Bragg simultanément. Une oscillation du cristal est alors nécessaire pour intégrer les intensités. Cependant, l’instrument adapté à la mesure des intensités intégrées est le diffractomètre quatre cercles, schématiquement représenté fig. 13.10. Trois cercles permettent d’orienter le cristal de manière à ce que le plan de diffraction soit toujours horizontal. Un détecteur ponctuel peut se déplacer en 2θ , dans le plan de diffraction. Des fentes devant le détecteur sont ouvertes de manière à laisser passer toute l’intensité d’une réflexion de Bragg. Une rotation du cristal dans le plan de diffraction permet de mesurer l’intensité intégrée de cette réflexion. L’intensité est donc mesurée pendant qu’un nœud, dont la largeur angulaire est donnée par la fonction $\Sigma(\mathbf{q})$, traverse la sphère d’Ewald.

Le calcul suivant permet de justifier cette procédure. On veut calculer l’intensité intégrée d’une réflexion de Bragg (hkl), obtenue en intégrant pendant le temps Δt l’intensité diffractée dans l’angle solide $\Delta\Omega$ autour de la direction de diffusion (voir fig. 13.11). Ce temps doit être tel que pendant la rotation d’un angle $\Delta\alpha = \alpha' \Delta t$, le nœud considéré traverse la sphère

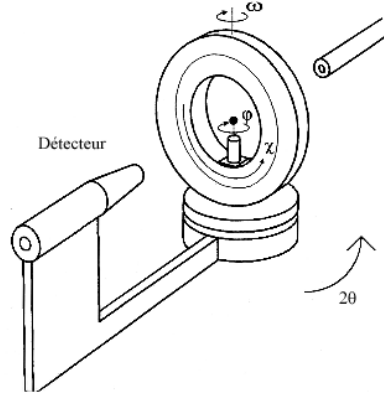


FIGURE 13.10 – Représentation schématique d'un diffractomètre « quatre cercles ». Les angles ω , χ et ϕ (les angles d'Euler), permettent d'orienter l'échantillon. Le détecteur peut tourner dans le plan horizontal d'un angle 2θ .

d'Ewald. L'angle $\Delta\Omega$ doit être suffisamment grand pour mesurer l'intensité contenue dans $\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})$, mais suffisamment petit pour ne mesurer que la réflexion (hkl) . L'intensité intégrée est alors donnée par :

$$I = \frac{I_0}{\alpha'} \int_{\Delta\alpha} \int_{\Delta\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} |F(\mathbf{q})|^2 \frac{|\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})|^2}{v^2} d\Omega d\alpha \quad (13.6.1)$$

L'angle solide vaut $d\Omega = dS(\lambda/2\pi)^2$, ou dS est l'élément de surface de la sphère d'Ewald délimité par $d\Omega$. Pendant la rotation de $d\alpha$, cet élément de surface balayera un élément de volume réciproque dv^* égal à :

$$dv^* = dSq \cos \theta d\alpha = dS \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cos \theta d\alpha = d\Omega d\alpha \frac{(2\pi)^3 \sin 2\theta}{\lambda^3}. \quad (13.6.2)$$

L'intensité intégrée diffractée vaut donc :

$$I = \frac{I_0}{\alpha'} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{th} \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3 \sin 2\theta} |F_{hkl}|^2 \int \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v^2} dv^*, \quad (13.6.3)$$

soit, en utilisant 11.3.11 et 12.3.18 :

$$I = \frac{I_0}{\alpha'} r_e^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2 \sin 2\theta} \lambda^3 \frac{|F_{hkl}|^2}{v^2} V \quad (13.6.4)$$

Cette expression montre que l'intensité intégrée est proportionnelle au volume du cristal et au carré du facteur de structure F_{hkl} .

Le facteur géométrique contient le facteur de polarisation $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ et le facteur dit de Lorentz $\lambda^3/\sin 2\theta$. Cette expression suggère que l'intensité diffractée est d'autant plus forte que la longueur d'onde utilisée est grande. Il faut cependant tenir compte du fait que les coefficients d'absorption augmentent avec le cube de la longueur d'onde.

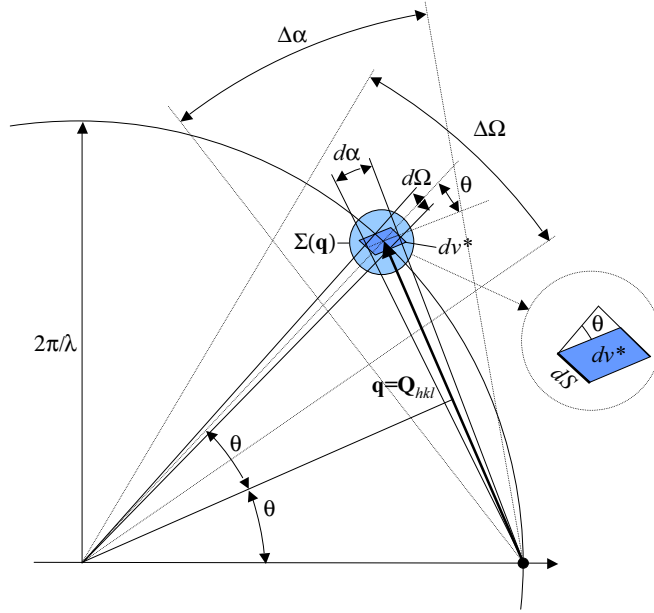


FIGURE 13.11 – Définition géométrique de l'élément de volume dv^* intervenant dans le calcul de l'intensité intégrée d'une réflexion de Bragg (hkl) .

13.7 Extinctions dues aux opérations de symétrie non-symorphiques

13.7.1 Réflexions à glissement.

On considère une réflexion à glissement orthogonale à la direction x et de glissement $\tau = \mathbf{c}/2$. Un atome en position générale xyz sera donc transformé en $\bar{x}y(z + 1/2)$. La contribution au facteur de structure de cet atome xyz s'écrira :

$$f(e^{-2i\pi(hx+ky+lz)} + e^{-2i\pi(-hx+ky+l(z+1/2))}) = f(e^{-2i\pi(ky+lz)}(e^{-2i\pi hx} + (-1)^l e^{-2i\pi hx}))$$

Cette expression montre que si $h = 0$, ce terme sera toujours nul si $l = 2n + 1$. Il y a une condition d'extinction systématique qui s'écrit :

$$(0kl) \quad l = 2n + 1 \tag{13.7.1}$$

On montrerait de même que toutes les réflexions à glissement de glissement τ ajoutent une condition supplémentaire d'existence des réflexions de Bragg qui s'exprime :

Si \mathbf{q} est dans le plan du miroir, $\mathbf{q} \cdot \tau = 2\pi n$

Dans l'exemple précédent, $\mathbf{q} = k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, et $\mathbf{q} \cdot \tau = 2\pi l/2 = \pi n$. Les taches $(0kl)$ existent si $l = 2n$.

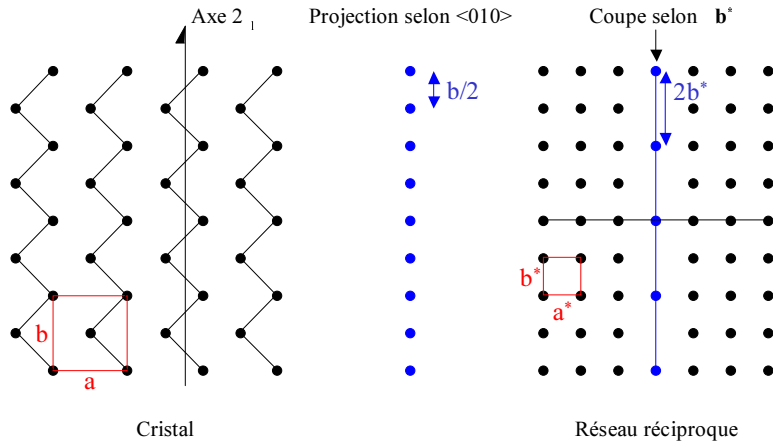


FIGURE 13.12 – À gauche, structure schématique d’un cristal de maille (a, b) ayant une symétrie 2_1 . Au centre, projection de cette structure le long de l’axe 2_1 . À droite, réseau réciproque. Les nœuds $(0l)$ $l \neq 2n$ sont éteints.

13.7.2 Translations hélicoïdales

On cherche les conditions d’extinction dues à une translation hélicoïdale N_m dans la direction z . C’est une rotation d’ordre N , suivie d’une translation $m\mathbf{c}/N = \tau$. Nous prendrons l’exemple d’un axe 2_1 qui transforme une position générale xyz en $\bar{x}y(z+1/2)$. Pour un atome quelconque en position générale x, y, z , le facteur de structure de la maille contiendra le terme :

$$f(e^{-2i\pi(hx+ky+lz)} + e^{-2i\pi(-hx-ky+l(z+1/2))}) = f(e^{-2i\pi lz}(e^{-2i\pi(hx+ky)} + (-1)^l e^{-2i\pi(-hx-ky)})) \quad (13.7.2)$$

Une réflexion sur un plan $(00l)$ sera éteinte si $l = 2n + 1$. De manière générale, pour une translation hélicoïdale N_m la condition d’existence s’écrit :

Si \mathbf{q} est parallèle à l’axe de rotation, $\mathbf{q} \cdot \tau = 2\pi n$ (n entier)

Par exemple pour une rotation hélicoïdale 6_2 suivant \mathbf{c} ($\tau = \mathbf{c}/3$), les réflexions $(00l)$ ne vérifiant pas $l = 3n$ seront éteintes.

13.7.3 Interprétation des conditions d’extinction.

Revenons à l’expression de l’amplitude diffusée $A(\mathbf{q}) = \int \rho_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$. En définissant \mathbf{r}_\perp et r_q , les composantes de \mathbf{r} orthogonales et parallèles à \mathbf{q} , on peut écrire :

$$A(\mathbf{q}) = \int \left(\int \rho_{tot}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}_\perp \right) e^{-iqr_q} dr_q = \int p_q(\rho_{tot}(\mathbf{r})) e^{-iqr_q} dr_q. \quad (13.7.3)$$

Cette expression montre que l’amplitude de diffusion est la transformée de Fourier de la projection de la densité électronique sur la direction \mathbf{q} . D’après le § 6.5.3, elle est égale à la coupe de la transformée de Fourier de la densité électronique dans la direction \mathbf{q} .

Prenons l'exemple d'une structure contenant une rotation hélicoïdale 2_1 , comme celle représentée figure 13.12. La projection de la densité électronique de la structure dans la direction de l'axe 2_1 fait apparaître une périodicité $b/2$ deux fois moindre que la période du cristal dans cette direction. La transformée de Fourier de cette projection, c'est-à-dire la coupe de l'espace réciproque le long de b^* , a donc une période $2b^*$. Lorsque l'on a une opération de symétrie non-symorphique, une nouvelle périodicité de translation apparaît quand on projette la structure sur l'élément de symétrie considéré, ce qui éteint certains nœuds du réseau réciproque. Cette propriété est extrêmement utile pour déterminer les groupes d'espace des cristaux.

13.8 Principe de la résolution des structures

La transformée de Fourier de la densité électronique totale du cristal infini 13.2.1 est donnée par :

$$\int \rho_{tot}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r} = F(\mathbf{q}) \sum_{uvw} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{uvw}} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl}\delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}), \quad (13.8.1)$$

ce qui permet d'exprimer la densité électronique par la transformée de Fourier inverse

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \int F_{hkl} \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{q}, \quad (13.8.2)$$

soit :

$$\rho_{tot}(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{2i\pi(hx+ky+lz)} \quad (13.8.3)$$

Ce résultat simple mais fondamental exprime que la fonction densité électronique $\rho_{tot}(xyz)$, fonction triplement périodique, admet un développement en série de Fourier dont les coefficients sont les valeurs prises par le facteur de structure de la maille aux nœuds du réseau réciproque. Les conséquences de ce résultat sont immédiates : si on pouvait connaître tous les facteurs de structure F_{hkl} , la structure serait immédiatement résolue. Cependant :

- On mesure leur module au carré, pas leur phase. Tout le problème de la résolution d'une structure consiste à trouver des méthodes pour trouver les phases de F_{hkl} . C'est le problème des phases.

- On ne peut pas mesurer toutes les intensités des nœuds \mathbf{Q}_{hkl} , mais seulement les intensités de ceux qui sont dans une sphère de rayon $2/\lambda$. Ceci revient à multiplier la transformée de Fourier de $\rho_{tot}(\mathbf{r})$ par une fonction coupure $L(\mathbf{s})$. On obtiendra donc la convolution de $\rho_{tot}(\mathbf{r})$ par la transformée de Fourier de $L(\mathbf{s})$, qui est approximativement une fonction de largeur $\lambda/2$. C'est la précision maximum que l'on peut obtenir sur $\rho_{tot}(\mathbf{r})$, d'où l'intérêt de travailler à des longueurs d'onde courtes (par exemple $\lambda/2 = 0,353 \text{ \AA}$ pour MoK_α).

Exemple. Les structures actuellement les plus difficiles à résoudre sont celles des assemblages de macromolécules biologiques. Le nucléosome est l'ensemble formé par une portion d'ADN enroulé autour de quatre paires de protéines appelées histones. Les nucléosomes sont reliés entre eux par des portions d'ADN comme un collier de perle, qui se structure également pour former la chromatine des chromosomes.

La figure 13.13 montre un cliché de diffraction X réalisé à l'ESRF [51] ($\lambda = 0,842 \text{ \AA}$) obtenu sur un cristal de nucléosome (orthorhombique, $a = 108 \text{ \AA}$, $b = 186 \text{ \AA}$, $c = 111 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P2_12_12_1$). La structure est faite à 2 \AA , c'est-à-dire que les intensités ont été mesurées pour les réflexions (hkl) telles que $d_{hkl} < 2 \text{ \AA}$ (avec les notations précédentes $L(\mathbf{s})$ a une largeur de 2 \AA). La figure montre une vue de face et de côté du nucléosome. L'ADN est une hélice droite qui tourne de 1,65 tour autour des quatre paires de protéines. On notera que si l'ADN est une hélice droite, l'enroulement autour des protéines est gauche. Cette étude a pu mettre en évidence des distorsions de l'ADN au voisinage de certains atomes des protéines.

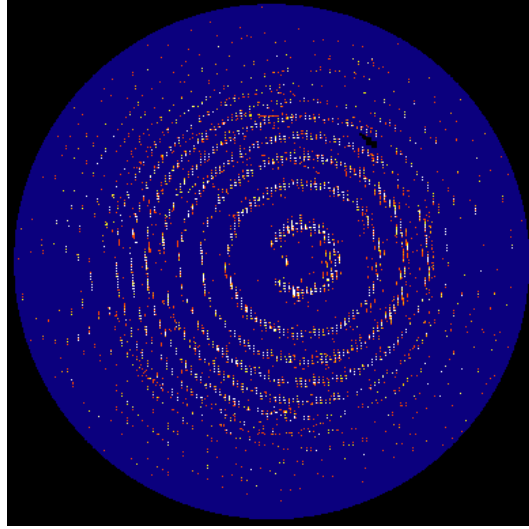


FIGURE 13.13 – Cliché obtenu au centre de rayonnement synchrotron ESRF sur un cristal de nucléosome. Le cristal oscille de $0,4^\circ$ et le temps de pose est 90 s. 570 clichés de ce type ont permis de mesurer 4.228.118 intensités de taches de Bragg.

Fonction de Patterson : $\rho_{tot}(\mathbf{r})$ est la densité totale du cristal, calculons l'intégrale :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \int_{Maille} \rho_{tot}(\mathbf{u})\rho_{tot}(\mathbf{u} + \mathbf{r})d^3\mathbf{u} \quad (13.8.4)$$

En substituant le résultat de la formule 13.8.3, on obtient :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v^2} \sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} F_{hkl}F_{h'k'l'} e^{-2i\pi(h'x+k'y+l'w)} \iiint e^{2i\pi(h-h')u+(k-k')v+(l-l')w} dudvdw \quad (13.8.5)$$

L'intégrale sur la maille sera nulle sauf si $h = -h'$, $k = -k'$, $l = -l'$. Comme $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{hkl}^*$, on trouve :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{2i\pi(hx+ky+lz)} \quad (13.8.6)$$

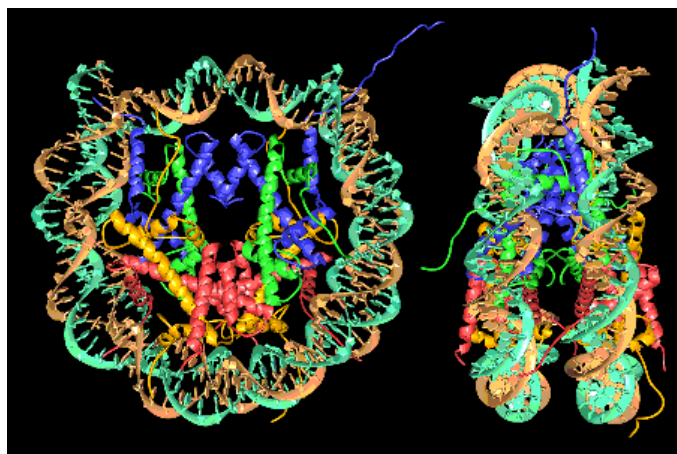


FIGURE 13.14 – Vue de face et de côté de la structure du cœur du nucléosome obtenue à partir de la diffraction des rayons X.

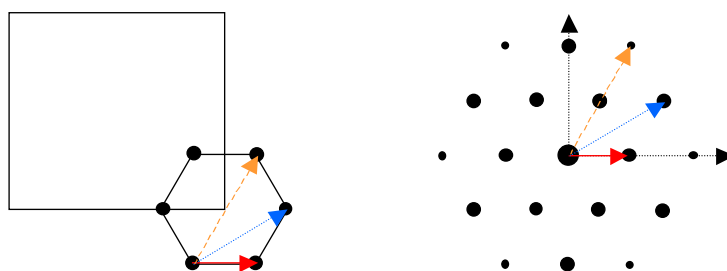


FIGURE 13.15 – Fonction de Patterson $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ (à droite) d'un cristal 2D formé d'une molécule de benzène. $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ est maximum pour toutes les distances caractéristiques (flèches) de la molécule et son intensité dépend du nombre d'atome qui coïncident après translation. La molécule de benzène est difficilement reconnaissable à partir de $\mathcal{P}(\mathbf{r})$.

La fonction $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ est appelée fonction de Patterson ou d'autocorrélation densité électronique-densité électronique. Tout comme la fonction densité $\rho_{tot}(\mathbf{r})$, elle est également périodique et admet un développement en série de Fourier dont les coefficients sont les termes $|F_{hkl}|^2$, **mesurables** par une expérience de diffraction. Cette fonction est cependant souvent compliquée comme le montre l'exemple simple du benzène (voir fig. 13.15). Elle peut avoir une utilité si un des atomes est plus lourd que tous les autres et pondère ainsi la fonction de Patterson. C'est la méthode de l'atome lourd.

Pour résoudre les structures, on utilise maintenant des méthodes directes, visant à déterminer la phase des F_{hkl} . Ce sont des méthodes statistiques qui permettent, de proche en proche, de déterminer la phase des facteurs de structure de certaines réflexions, connaissant la phase de certains autres. On obtient alors la densité d'une maille par la formule 13.8.3.

13.8.1 Centrosymétrie (effet des f' , f'')

Qu'un cristal soit centro-symétrique ou non, la diffusion ajoute un centre de symétrie. Ceci est particulièrement gênant pour étudier des composés non-centrosymétrique ou chiraux. Une méthode consiste à utiliser la diffusion anormale. En travaillant avec un rayonnement dont l'énergie proche de celle d'un seuil d'absorption, le facteur de diffusion est complexe et la loi de Friedel n'est plus vérifiée pour ces composés. Les premières structures de molécules chirales furent déterminées en 1951 [41].

Chapitre 14

Les cristaux désordonnés

Rappelons que le désordre de première espèce, que ce chapitre étudie, s'observe dans des matériaux possédant déjà un ordre à grande distance. L'idée développée dans ce chapitre est que la diffusion par un cristal désordonné est formée de pics de Bragg, traduisant l'existence de l'ordre à grande portée, et d'une diffusion de plus faible intensité, la diffusion diffuse, caractéristique du désordre. Cette diffusion diffuse, suivant les conditions d'expérience, peut apparaître lisse ou formées de tavelures (diffraction cohérente).

14.1 Expression générale de l'intensité diffusée

On considère maintenant un cristal désordonné, dans lequel le contenu d'une maille de position $\mathbf{R}_{uvw} = \mathbf{r}_n$ dépend de n . L'amplitude complexe de diffusion s'écrit :

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{uvw} F_{uvw}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} = \sum_n F_n(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (14.1.1)$$

Le module au carré de cette amplitude vaut :

$$\begin{aligned} A^*(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) &= \sum_{nn'} F_n^* F_{n'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n)} \\ &= \sum_m \left(\sum_n F_n^* F_{n+m} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} \end{aligned} \quad (14.1.2)$$

où $\mathbf{r}_{n'} = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n$ et F_{n+m} est le facteur de structure de la maille située en $\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n$.

Comme au chapitre 12, introduisons la moyenne spatiale de $F_n^* F_{n+m}$:

$$\frac{1}{N(m)} \sum_n F_n^* F_{n+m} \quad (14.1.3)$$

où $N(m)$ est le nombre de mailles sur lesquelles on effectue la somme. D'après la définition de $V(\mathbf{r})$ (équation 12.3.9), ce nombre vaut $N(m) = V(\mathbf{r}_m)/v$. Cette moyenne converge vers la moyenne statistique $\langle F_0^* F_m \rangle$ quand $N(m)$ devient très grand. On peut alors écrire :

$$\sum_n F_n^* F_{n+m} = N(m) (\langle F_0^* F_m \rangle + \Delta_m), \quad (14.1.4)$$

où Δ_m est le terme de fluctuation par rapport à la moyenne, qui vérifie $\lim_{N(m) \rightarrow \infty} \Delta_m = 0$.

En substituant dans l'équation 14.1.2, on trouve :

$$A^*(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) = \sum_m N(m) (\langle F_0^* F_m \rangle + \Delta_m) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \quad (14.1.5)$$

Cette expression peut encore se décomposer en introduisant les écarts aux facteurs de structure moyens

$$\phi_n = F_n - \langle F_n \rangle. \quad (14.1.6)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle F_0^* F_m \rangle &= \langle (\langle F_n^* \rangle + \phi_n) (\langle F_{n+m} \rangle + \phi_{n+m}) \rangle \\ &= |\langle F \rangle|^2 + \langle \phi_0^* \phi_m \rangle. \end{aligned} \quad (14.1.7)$$

La formule la plus générale donnant l'intensité diffusée instantanée $I(\mathbf{q})$ par un cristal désordonné est donc une somme de trois termes :

$$I_B(\mathbf{q}) = |\langle F \rangle|^2 \sum_{hkl} \frac{|\Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})|^2}{v^2} \quad (14.1.8)$$

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = \sum_m N(m) \langle \phi_0^* \phi_m \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \quad (14.1.9)$$

$$I_S(\mathbf{q}) = \sum_m N(m) \Delta_m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \quad (14.1.10)$$

Le premier terme est le terme de **diffraction**. L'intensité des taches de diffraction est donnée par le module au carré de la *moyenne statistique* du facteur de structure d'une maille.

Le deuxième terme est le terme de **diffusion diffuse**. Il est relié à la transformée de Fourier du terme de corrélation $\langle \phi_0^* \phi_m \rangle$. Il est responsable d'une large diffusion, qui n'est plus localisée en des endroits précis de l'espace réciproque. Cette diffusion diffuse est caractéristique de *l'écart à la périodicité parfaite*.

Le troisième terme est le terme de **tavelure** ou de **speckle**. Il dépend de la transformée de Fourier de Δ_m . Ce terme est responsable des petites taches visibles dans la figure sur certains diagrammes de diffraction obtenus avec une illumination cohérente (voir fig. 12.3). Il dépend de la *configuration exacte* des atomes dans le volume illuminé.

Comme nous l'avons déjà noté au chapitre 12, le terme de speckle disparaît si le temps de mesure est plus long que le temps caractéristique des fluctuations de Δ_m , ou si le faisceau incident n'est pas assez cohérent pour le mesurer. Ce lissage revient mathématiquement à prendre la moyenne statistique du système. Ainsi, un faisceau faiblement cohérent permet de réaliser naturellement une moyenne statistique du système étudié. Nous ferons cette hypothèse dans la suite.

La diffusion diffuse a un certain nombre de propriétés discutées ci-dessous. Si $\langle \phi_0^* \phi_m \rangle$ tend rapidement vers 0, $N(m) \simeq N$ et l'intensité de la diffusion diffuse s'écrit :

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = N \left(\sum_m \langle \phi_0^* \phi_m \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \right) = N \left(\langle \phi_0^* \phi_0 \rangle + \sum_{m \neq 0} \langle \phi_0^* \phi_m \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \right) \quad (14.1.11)$$

Cette diffusion est proportionnelle à N , alors que l'intensité au pic d'une réflexion de Bragg est proportionnelle à N^2 . On voit de plus que le premier terme, proportionnel à $\langle \phi_0^* \phi_0 \rangle$, existe quel que soit le désordre : c'est le terme d'autocorrélation. Le deuxième terme est nul dans le cas d'un désordre total car si $m \neq 0$:

$$\langle \phi_n^* \phi_{n+m} \rangle = \langle \phi_n^* \rangle \langle \phi_{n+m} \rangle = 0 \quad (14.1.12)$$

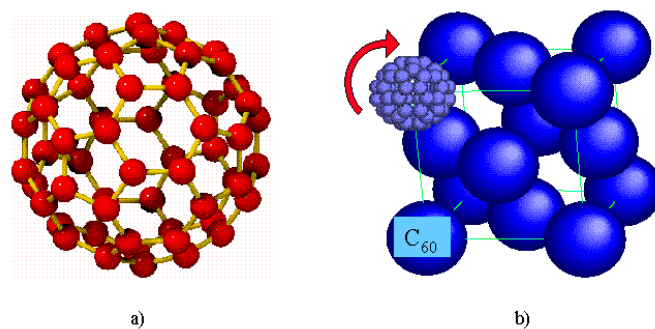


FIGURE 14.1 – Molécule de C_{60} a) et représentation de la maille du C_{60} solide b).

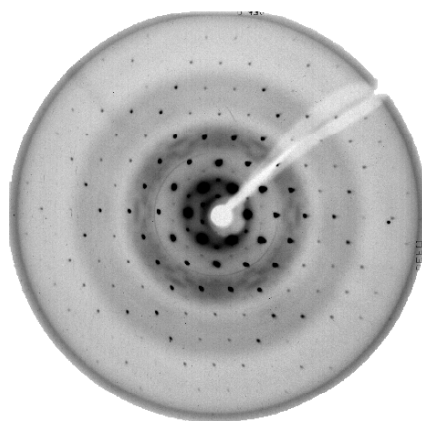


FIGURE 14.2 – Cliché de précession du C_{60} solide dans sa phase plastique. La diffusion diffuse a la forme de deux halos.

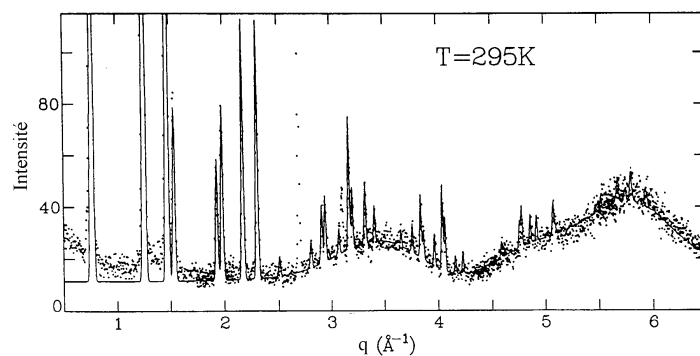


FIGURE 14.3 – Diagramme de poudre du C_{60} solide à 295 K. Les raies de Bragg et les deux halos de diffusion diffuse autour de 3,5 Å et 5,5 Å apparaissent clairement.

S'il n'est pas nul, la diffusion diffuse sera modulée à l'échelle de la zone de Brillouin.

Les figures 14.2 et 14.3 donnent un exemple de diffusion diffuse observée dans les cristaux de C_{60} . La molécule de C_{60} est une molécule de symétrie icosaédrique ayant la forme d'un ballon de football (fig. 14.1a)). à température ambiante, le cristal possède une structure cubique faces centrées (groupe $Pm\bar{3}m$), dont les molécules de C_{60} occupent les nœuds (fig. 14.1b)). Cependant, les molécules tournent autour de leur centre de gravité et sont donc désordonnées. Un tel cristal est parfois appelé cristal plastique. Sur le cliché de diffraction (fig. 14.2), on observe une diffusion diffuse en forme de halos de faible intensité, caractéristiques du désordre des molécules de C_{60} .

On peut démontrer une relation fondamentale pour les corps désordonnés :

$$\begin{aligned} \int I(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{q} &= \left\langle \left(\int A(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{q} \right) * \left(\int A^*(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{q} \right) \right\rangle \quad (14.1.13) \\ &= \langle \rho(\mathbf{r}) * \rho^*(-\mathbf{r}) \rangle \\ &= \int \langle \rho^*(-\mathbf{u})\rho(\mathbf{r}-\mathbf{u}) \rangle d^3\mathbf{u} \\ &= \int \langle \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u}) \rangle d^3\mathbf{u} \end{aligned}$$

On retrouve encore que la transformée de Fourier (inverse) de l'intensité est égale à la fonction de Patterson du cristal (formule de Parseval-Plancherel). On en déduit :

$$\int I(\mathbf{q})d^3\mathbf{q} = \int \langle \rho^2(\mathbf{u}) \rangle d^3\mathbf{u}. \quad (14.1.14)$$

Comme le nombre d'atomes irradiés est constant quel que soit le degré de désordre du cristal, ce terme est une constante : l'intensité se conserve dans l'espace réciproque. Dans un cristal désordonné on a un transfert d'intensité des taches Bragg à la diffusion diffuse. Nous allons en voir une illustration dans le chapitre suivant.

14.2 Désordre de déplacement : les phonons

On considère pour simplifier un cristal contenant un atome de masse M par maille. La position instantanée de cet atome sera donnée par

$$\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n(t) \quad (14.2.1)$$

Dans l'approximation harmonique, le potentiel d'interaction Φ entre deux atomes s'écrit ¹ :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{C}{2} \sum_n (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 \quad (14.2.2)$$

Remarquons qu'avec ce potentiel, la variance de la distance premier voisin σ^2 est donné par l'intégrale Gaussienne sur tous les déplacements \mathbf{u}_n (d est le nombre de composantes de \mathbf{u}_n) :

$$\sigma^2 = \frac{\int (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 \exp(-\Phi/k_B T) d^N \mathbf{u}_n}{\int \exp(-\Phi/k_B T) d^N \mathbf{u}_n} = d \frac{k_B T}{C}. \quad (14.2.3)$$

1. Nous supposons pour simplifier que les constantes élastiques sont les mêmes dans les trois directions.

Après résolution de l'équation de mouvement, on exprime le déplacement d'un atome sous la forme d'un développement en modes propres :

$$\mathbf{u}_n(t) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \epsilon_{\alpha\mathbf{k}} q_{\alpha\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (14.2.4)$$

ou \mathbf{k} est le vecteur d'onde du mode appartenant à la première zone de Brillouin et α indexe le nombre de branches de phonon. $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$ est la polarisation du mode, c'est-à-dire la direction dans laquelle les atomes se déplacent pour ce mode de vibration. Les grandeurs $q_{\alpha\mathbf{k}}(t)$ sont les coordonnées normales. Dans le cas de cristaux 3D, on peut définir rigoureusement les fréquences de vibration des modes propres $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$ et obtenir la propriété statistique suivante :

$$\langle q_{\alpha\mathbf{k}} q_{\alpha-\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}(\mathbf{k})} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}{2k_B T}\right) \xrightarrow{k_B T \gg \hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})} \frac{k_B T}{\omega_{\alpha}^2(\mathbf{k})} \quad (14.2.5)$$

En introduisant la vitesse du son v_{α} , la relation de dispersion peut être linéarisée aux faibles vecteurs d'onde k :

$$\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) = v_{\alpha} |\mathbf{k}| = a \sqrt{\frac{C}{M}} k. \quad (14.2.6)$$

On obtient alors :

$$\langle \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{k_B T}{C a^2 k^2} = \frac{\sigma^2}{a^2 k^2} \quad (14.2.7)$$

14.2.1 Facteur Debye-Waller

En prenant l'origine à la position moyenne de l'atome, le facteur de structure moyen de la maille est :

$$\langle F_n(\mathbf{s}) \rangle = f \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n} \rangle \quad (14.2.8)$$

dont on peut prendre une valeur approchée en développant l'exponentielle :

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n} \rangle = 1 - \langle i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n \rangle - 1/2 \langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n)^2 \rangle \quad (14.2.9)$$

Le second terme est nul en moyenne par définition de \mathbf{u}_n . On peut alors réexprimer cette quantité sous forme exponentielle (on montre que pour un cristal harmonique on a une stricte égalité : c'est l'approximation Gaussienne [3]) :

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n} \rangle = e^{-1/2 \langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n)^2 \rangle} \quad (14.2.10)$$

L'intensité au pic d'une tache de Bragg s'exprime donc :

$$I(\mathbf{q}) = N^2 |\langle F_n(\mathbf{q}) \rangle|^2 = N^2 f^2 e^{-2W}, \quad (14.2.11)$$

où

$$1/2 \langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n)^2 \rangle = W \quad (14.2.12)$$

Le facteur e^{-2W} s'appelle le facteur Debye-Waller. Il est toujours inférieur à 1, ce qui indique que l'intensité diffractée est diminuée d'une quantité dépendant de l'amplitude de fluctuation. On peut comprendre qualitativement cet effet de la manière suivante. Lorsque \mathbf{q} est un vecteur du réseau réciproque, toutes les mailles diffusent en phase. En présence d'agitation thermique, les ondes diffusées ne sont plus exactement en phase. L'intensité diminue d'autant plus que le vecteur de diffusion est grand. Comme l'intensité des réflexions de Bragg a diminué, elle se retrouve dans la diffusion diffuse que nous allons calculer au § 14.2.2.

Estimation du facteur Debye-Waller Le facteur Debye-Waller peut-être estimé simplement. À haute température, c'est-à-dire quand les fluctuations quantiques sont négligeables devant les fluctuations thermiques, on peut appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie en supposant (modèle d'Einstein) que chaque atome vibre indépendamment des autres atomes à la fréquence moyenne ω .

$$\frac{1}{2}M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (14.2.13)$$

En remarquant que :

$$W = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^2 \rangle = \frac{1}{2} q^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \widehat{\mathbf{s}} \cdot \widehat{\mathbf{u}}_n \rangle = \frac{q^2}{6} \langle u^2 \rangle, \quad (14.2.14)$$

le facteur Debye-Waller s'écrit :

$$\exp(-2W) = \exp\left(-q^2 \frac{k_B T}{M\omega^2}\right) \quad (14.2.15)$$

Ce facteur est d'autant plus grand que l'angle de diffusion est grand (le désaccord de phase entre maille plus important) et que la température est haute ou la fréquence de vibration basse (les déplacements sont plus importants). Dans le cas d'un cristal à plusieurs atomes par maille, on exprime le facteur de structure en multipliant chaque amplitude de diffusion atomique par un facteur de température e^{-W_j} :

$$\langle F_n(\mathbf{q}) \rangle_n = \sum_j f_j e^{-W_j} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (14.2.16)$$

Les écarts quadratiques moyens dans les solides à température ambiante valent généralement :

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} \sim 0,05 - 0,10 \text{ \AA} \quad (14.2.17)$$

dans les matériaux inorganiques et peuvent atteindre 0.50 Å dans les corps organiques. Le critère empirique de Lindemann dit qu'un cristal fond lorsque $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ est de l'ordre d'un quart de la maille d'un cristal. Comme nous venons de le voir, la quantité $\langle u^2 \rangle$ est directement mesurable par une expérience de diffraction des rayons X (ou des neutrons thermiques).

Calcul de W Le facteur Debye-Waller peut se calculer plus précisément en utilisant la théorie du cristal harmonique. En substituant la formule 14.2.4 donnant \mathbf{u}_n , dans l'expression de W , on trouve :

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha'} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha\mathbf{k}})(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha'\mathbf{k}'}) \langle q_{\alpha\mathbf{k}}(t) q_{\alpha'\mathbf{k}'}(t) \rangle \left\langle e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_n} \right\rangle_n. \end{aligned} \quad (14.2.18)$$

Comme les temps de mesure sont longs devant les temps caractéristiques des vibrations atomiques, la moyenne temporelle peut s'assimiler à une moyenne statistique (hypothèse ergodique), non-nulle que si $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ et $\alpha = \alpha'$. Cette moyenne est donnée par l'expression 14.2.5. La deuxième moyenne est une moyenne spatiale qui n'est non nulle que si $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ est nul. On obtient donc :

$$W = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha\mathbf{k}})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_\alpha(\mathbf{k})} \coth\left(\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{2k_B T}\right), \quad (14.2.19)$$

qui se simplifie à haute température ($k_B T > \hbar \omega_\alpha(\mathbf{k})$) :

$$W = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha \mathbf{k}})^2 \frac{k_B T}{M \omega_\alpha^2(\mathbf{k})}$$

Cette expression peut s'estimer en passant en notation intégrale. En utilisant :

$$\int_{1^e ZB} d^D \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^D}{N a^D} \sum_{\mathbf{k}}, \quad (14.2.20)$$

où D est la dimension de l'espace, on obtient la formule générale suivante donnant l'expression du facteur Debye-Waller :

$$\exp(-2W) = \exp \left\{ -a^D \int_{1^e ZB} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \sum_{\alpha} \frac{\hbar (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha \mathbf{k}})^2}{2M \omega_\alpha(\mathbf{k})} \coth \left(\frac{\hbar \omega_\alpha(\mathbf{k})}{2k_B T} \right) \right\} \quad (14.2.21)$$

Influence de D sur le facteur Debye-Waller : absence d'ordre à grande distance si $D \leq 2$ Dans l'approximation de Debye (voir [3] p.458)², les relations de dispersion $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ sont linéarisées de la même façon et on calcule l'intégrale donnant W sur une sphère dont le rayon est de l'ordre du vecteur de Debye k_D .

$$W = \frac{a^D q^2}{2(2\pi)^D} \int_{|k| < |k_D|} \frac{k_B T}{C a^2 k^2} d^D k$$

L'intégrale étant gouvernée par la divergence de $\omega_\alpha^{-2}(\mathbf{k}) \sim k^{-2}$ aux petits vecteurs d'onde, le résultat dépend de la dimension de l'espace D . Pour un cristal de taille caractéristique L , on trouve :

$$\begin{aligned} D = 1 \quad W &\simeq q^2 \frac{k_B T}{4\pi a C} \int_{L^{-1}}^{k_D} \frac{dk}{k^2} \sim A_1 (L - k_D^{-1}) & \exp(-2W) &\sim \exp(-2LA_1) \\ D = 2 \quad W &\simeq q^2 \frac{k_B T}{4\pi C} \iint \frac{dk}{k} \sim A_2 \ln(Lk_D) & \exp(-2W) &\sim L^{-2A_2} \\ D = 3 \quad W &\simeq q^2 \frac{ak_B T}{4\pi C} \iiint dk \sim q^2 \frac{ak_B T}{4\pi^2 C} (k_D - L^{-1}) & \exp(-2W) &\sim \exp(-q^2 \frac{3\hbar^2 T}{Mk_B T_D^2}) \end{aligned} \quad (14.2.22)$$

Si $D \leq 2$ le facteur Debye-Waller tend vers zéro quand la taille du cristal tend vers l'infini : les fluctuations $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ par rapport aux positions périodiques divergent. Ceci confirme que les fluctuations thermiques détruisent l'ordre à grande distance dans un système de dimension ≤ 2 . Physiquement, on peut comprendre ce phénomène en remarquant que ce sont les déformations élastiques de grande longueur d'onde qui détruisent l'OGD et qu'elle coûtent très peu d'énergie ($\omega_\alpha^2(\mathbf{k} \rightarrow 0) \rightarrow 0$). Quand $D \leq 2$ ces déformations ont un poids dominant dans l'espace réciproque, ce qui n'est plus le cas dans un cristal tridimensionnel. Nous montrerons au chapitre suivant en calculant la fonction de corrélation de paire qu'à $D = 1$ l'ordre est à courte portée et à $D = 2$ à quasi-grande distance (voir § 2.2). La forme du facteur Debye-Waller, exponentielle à $1D$ et en loi de puissance à $2D$ est reminiscente de ce résultat.

2. à $3D$, le vecteur de Debye est donné par $vk_D^3 = 6\pi^2$. La température de Debye est définie par $k_B T_D = \hbar v_\alpha k_D$. Elle est de l'ordre de 300 K pour les métaux de transition.

14.2.2 Diffusion diffuse thermique dans les cristaux 3D.

Calculons le terme de diffusion diffuse correspondant aux vibrations thermiques du cristal harmonique :

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = \frac{1}{v} \sum_m V(\mathbf{r}_m) \langle \phi_n^* \phi_{n+m} \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m}, \quad (14.2.23)$$

où le terme $\langle \phi_n^* \phi_{n+m} \rangle$ vaut :

$$\langle \phi_n^* \phi_{n+m} \rangle = \langle F_n^* F_{n+m} \rangle - |\langle F_n \rangle|^2 = f^2 \left(\langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n)} \rangle - e^{-2W} \right) \quad (14.2.24)$$

En utilisant les mêmes arguments qu'au § 14.2.1, on obtient en développant le double produit :

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n)} \rangle &= e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n))^2 \rangle} \\ &= e^{-2W} e^{\langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n+m})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n) \rangle}, \end{aligned} \quad (14.2.25)$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \langle \phi_n^* \phi_{n+m} \rangle &= f^2 e^{-2W} \left(e^{\langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n+m})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n) \rangle} - 1 \right) \\ &= f^2 e^{-2W} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n+m})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n) \rangle \end{aligned} \quad (14.2.26)$$

En substituant cette expression dans celle donnant l'intensité de la diffusion diffuse 14.2.23 on trouve :

$$\begin{aligned} I_{DD}(\mathbf{q}) &= \frac{f^2 e^{-2W}}{v} \sum_m V(\mathbf{r}_m) \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n+m})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} \\ &= \frac{f^2 e^{-2W}}{vNM} \sum_m V(\mathbf{r}_m) \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \mathbf{k}', \alpha'} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha \mathbf{k}})(\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha' \mathbf{k}'}) \langle q_{\alpha \mathbf{k}} q_{\alpha' \mathbf{k}'} \rangle \left\langle e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n+m} + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_n)} \right\rangle_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} \end{aligned} \quad (14.2.27)$$

Comme on l'a vu au paragraphe précédent la moyenne spatiale du terme exponentiel est nulle sauf si $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ et vaut

$$\left\langle e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n+m} + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_n)} \right\rangle_n = \left\langle e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_n} \right\rangle_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m}, \quad (14.2.28)$$

d'autre part, la moyenne statistique de $\langle q_{\alpha \mathbf{k}} q_{\alpha' \mathbf{k}'} \rangle$ est non nulle si $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ et $\alpha = \alpha'$. La diffusion diffuse thermique vaut donc :

$$\begin{aligned} I_{DD}(\mathbf{q}) &= \frac{f^2 e^{-2W}}{vNM} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha \mathbf{k}})^2 \langle q_{\alpha \mathbf{k}} q_{\alpha - \mathbf{k}} \rangle \sum_m V(\mathbf{r}_m) e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_m} \\ &= \frac{f^2 e^{-2W}}{NM} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha \mathbf{k}})^2 \langle q_{\alpha \mathbf{k}} q_{\alpha - \mathbf{k}} \rangle \cdot \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v^2} * \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{Q}_{hkl}) \end{aligned} \quad (14.2.29)$$

Chaque mode de phonon donne naissance à une paire de satellites en $+\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ par rapport aux taches de Bragg, dont la forme est donnée par $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$. En sommant sur tous les modes de vibration du réseau, la diffusion diffuse thermique apparaîtra comme une diffusion continue autour des taches de Bragg (voir fig. 14.4). Comme $|\Sigma(\mathbf{q})|^2$ a un maximum égal à N^2 , on retrouve le fait que la diffusion diffuse est proportionnelle à N . Il est important de

comprendre que dans un cristal 3D, la température ne détruit pas l'ordre à grande distance. La largeur des taches de Bragg est indépendante de la température mais leur intensité diminue et se retrouve sous forme de diffusion diffuse.

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = N \frac{f^2 e^{-2W}}{M} \sum_{\alpha} \frac{\hbar(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha \mathbf{k}})^2}{2\omega_{\alpha}(\mathbf{k})} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}{2k_B T}\right) \quad (14.2.30)$$

En utilisant l'approximation haute température :

$$\langle q_{\alpha \mathbf{k}} q_{\alpha -\mathbf{k}} \rangle \simeq \frac{k_B T}{\omega_{\alpha}^2(\mathbf{k})}, \quad (14.2.31)$$

l'expression de la diffusion diffuse due aux phonons devient :

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = N f^2 e^{-2W} k_B T \sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha \mathbf{k}})^2}{M v_{\alpha}^2 k^2} \quad (14.2.32)$$

Les modes ayant les fréquences les plus basses - les modes acoustiques ou les modes mous - donnent une diffusion diffuse plus intense. En effet, un mode de basse fréquence a une *grande amplitude de vibration* (on peut s'en convaincre par le théorème d'équipartition de l'énergie). Comme l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du déplacement (voir eq. 14.2.27,) elle augmente près des réflexions principales. En particulier, pour de petits vecteurs d'ondes, la fréquence d'un mode acoustique est proportionnelle au vecteur d'onde. Si v_{α} est la vitesse de propagation du mode α , on a, au pied des réflexions de Bragg une diffusion en $1/k^2$ donnée par :

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = N f^2 e^{-2W} k_B T \sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha \mathbf{k}})^2}{M v_{\alpha}^2 k^2} \quad (14.2.33)$$

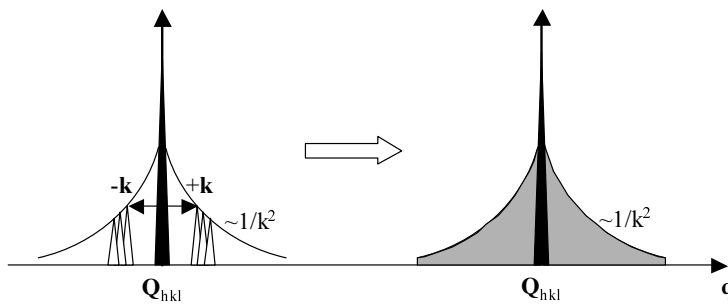


FIGURE 14.4 – Représentation schématique de la diffusion diffuse thermique. Chaque mode de phonon donne naissance à deux pics situés à $\pm \mathbf{k}$ des taches de Bragg. Le partie grisée représente la diffusion diffuse thermique obtenue en sommant sur tous les modes de phonons. Elle se comporte en $1/k^2$ en première approximation. L'intensité de cette diffusion par rapport à celle de la réflexion de Bragg est très exagérée sur la figure.

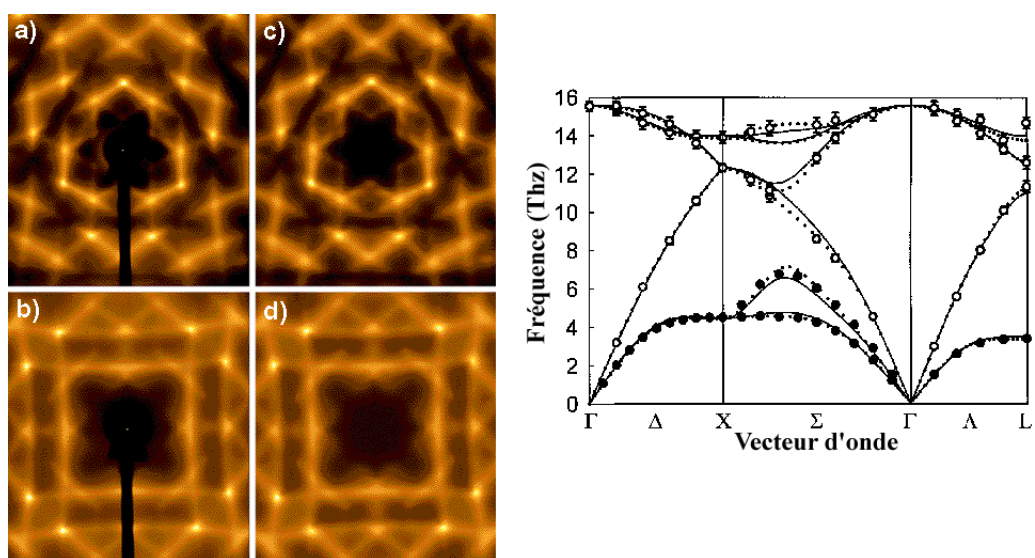


FIGURE 14.5 – Diffusion diffuse thermique dans un cristal de silicium à température ambiante. À gauche, diagrammes de diffraction expérimentaux. Le faisceau de rayons X incident est dans les directions $\langle 111 \rangle$ a) et $\langle 100 \rangle$ b). À droite en pointillé, courbes de dispersion de phonons obtenues en ajustant les diagrammes expérimentaux. Les cercles vides et pleins indiquent les mesures obtenues par diffusion inélastique de neutrons. Les diagrammes c) et d) sont calculés (d'après ref. [43]).

Le terme de polarisation $(\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\alpha\mathbf{k}})^2$ implique que l'intensité est faible aux petits angles, ce qui est caractéristique d'un désordre de déplacement. On voit de plus qu'un type de phonon ne peut être étudié que dans certains endroits du réseau réciproque. Ainsi, un phonon transverse se propageant dans la direction \mathbf{k} donnera une diffusion forte si le vecteur de diffusion \mathbf{q} est orthogonal à \mathbf{k} . Notons enfin que pour un vecteur \mathbf{k} donné, la diffusion est la somme sur toutes les branches de phonons : les rayons X ne permettent pas de distinguer les branches optiques des branches acoustiques. C'est la diffusion des neutrons qui permet de mesurer les énergies des branches de phonons (voir § 15.2.3).

14.2.3 Influence de D sur la diffusion thermique

Le calcul précédent montre qu'une expérience de diffraction réalise une « décomposition harmonique » des vibrations de réseau. Dans un cristal tridimensionnel, les informations sur un mode d'excitation de vecteur d'onde \mathbf{k} s'obtiennent en mesurant l'intensité diffractée en $\mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}$, où \mathbf{Q}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque. Afin de comprendre l'effet de l'agitation thermique dans un système de dimension D quelconque, nous utiliserons un autre formalisme, en revenant à la définition de la fonction de corrélation de paire $\langle F_n^* F_{n+m} \rangle$. Ce calcul nous permettra de trouver les formes asymptotiques de cette fonction et de déduire le comportement de l'intensité diffusée.

Reprenons le calcul de l'intensité diffusée. Dans le cadre de l'approximation Gaussienne, cette moyenne s'écrit en supposant le système isotrope :

$$C(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m) \equiv \langle F_n^* F_{n+m} \rangle / f^2 = \left\langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n)} \right\rangle = e^{-\frac{q^2}{2} B(\mathbf{r}_m)}, \quad (14.2.34)$$

où³

$$B(\mathbf{r}_m) \equiv \frac{1}{D} \langle (\mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n)^2 \rangle. \quad (14.2.35)$$

En utilisant le développement en série de Fourier 14.2.4 de \mathbf{u}_n , $B(\mathbf{r}_m)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} B(\mathbf{r}_m) &= \frac{1}{DN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (1 - \exp \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) (1 - \exp \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_m) \langle \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'} \rangle \left\langle e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_m} \right\rangle_n \\ &= \frac{2}{DN} \sum_{\mathbf{k}} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) \langle \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (14.2.36)$$

où, en représentation intégrale :

$$B_D(\mathbf{r}_m) = \frac{2a^D}{D(2\pi)^D} \int (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) \langle \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} \rangle d^D \mathbf{k}. \quad (14.2.37)$$

On peut estimer cette intégrale dans le cadre de la théorie élastique, en utilisant $\langle \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{\sigma^2}{a^2 k^2}$ (voir 14.2.7). L'intégrale dépend de la dimension de l'espace, comme précédemment. On introduira dans la suite une coupure des grands vecteurs d'onde Λ (de l'ordre de $2\pi/a$). Les intégrales s'écrivent alors :

3. Le coefficient $1/D$ vient du fait que la valeur moyenne d'un cosinus au carré dépend de la dimension de l'espace : $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/D$.

$$\begin{aligned}
D = 1 \quad B_1(x_m) &= \frac{4\sigma^2}{2\pi a} \int_0^\Lambda \frac{(1 - \cos k|x_m|)}{k^2} dk \\
D = 2 \quad B_2(\mathbf{r}_m) &= \frac{2\sigma^2}{4\pi} \int_0^\Lambda \frac{dk}{k} \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \cos(kr_m \cos \theta)) d\theta \right] = \frac{\sigma^2}{2\pi} \int_0^\Lambda \frac{(1 - J_0(kr_m)) dk}{k} \\
D = 3 \quad B_3(\mathbf{r}_m) &= \frac{2a\sigma^2}{6\pi} \int_0^\Lambda dk \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi (1 - \cos(kr_m \cos \theta)) \sin \theta d\theta \right] = \frac{a\sigma^2}{3\pi^2} \int_0^\Lambda dk \left[1 - \frac{\sin kr_m}{kr_m} \right]
\end{aligned} \tag{14.2.38}$$

Ces intégrales sont calculables exactement pour $D = 1$ et 3 , mais on ne peut que l'estimer asymptotiquement $x_m \rightarrow \infty$ pour $D = 2$. On trouve :

$$\begin{aligned}
D = 1 \quad B_1(x_m) &= \frac{4\sigma^2}{2\pi a} \left[\frac{\cos(\Lambda|x_m|) - 1}{\Lambda} + |x_m| Si(\Lambda|x_m|) \right] \xrightarrow{x_m \rightarrow \infty} \sigma^2 \frac{|x_m|}{a} \\
D = 2 \quad B_2(\mathbf{r}_m) &= \frac{\sigma^2}{2\pi} \int_0^\Lambda \frac{(1 - J_0(kr_m)) dk}{k} \xrightarrow{x_m \rightarrow \infty} \frac{\sigma^2}{2\pi} (\ln \Lambda r_m + \gamma) \\
D = 3 \quad B_3(\mathbf{r}_m) &= \frac{a\sigma^2}{3\pi^2} \left[\Lambda - \frac{Si(\Lambda r_m)}{r_m} \right] \xrightarrow{x_m \rightarrow \infty} \frac{a\sigma^2 \Lambda}{3\pi^2}
\end{aligned} \tag{14.2.39}$$

Si est la fonction sinus intégral définie par $Si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt$ (avec $Si(x) = \frac{\pi}{2}$), et $J_0(kr_m)$ est la fonction de Bessel d'ordre 0, déjà rencontrée au § 7.2 et $\gamma \sim 1$ une constante dépendant de la coupure.

Ces calculs montrent que pour $D \leq 2$, $B_D(\mathbf{r}_m)$ diverge, ce qui indique que l'écart moyen entre deux atomes distants de \mathbf{r}_m dévie de plus en plus de sa valeur périodique : *l'ordre à grande distance est détruit par les fluctuations thermiques*. Ce résultat est intuitif à $D = 1$ car il n'y a pas l'effet des autres dimensions pour « retenir » les atomes dans leur position périodique. La limite finie de $B_3(\mathbf{r}_m)$ traduit le fait que l'écart des positions des atomes éloignés reste borné et que l'ordre reste à grande distance.

On en déduit les expressions de $C_D(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m)$:

$$\begin{aligned}
D = 1 \quad C_1(q, x_m) &\xrightarrow{x_m \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{q^2 \sigma^2}{2} \frac{|x_m|}{a}\right) \\
D = 2 \quad C_2(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m) &\xrightarrow{r_m \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{\gamma q^2 \sigma^2}{4\pi}\right) (\Lambda r_m)^{-\frac{q^2 \sigma^2}{4\pi}} \\
D = 3 \quad C_3(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m) &\xrightarrow{r_m \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{q^2 a \Lambda \sigma^2}{6\pi^2}\right) = \exp(-2W)
\end{aligned} \tag{14.2.40}$$

La fonction $C_D(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m)$ est importante car elle entre dans le développement de la fonction de corrélation de paire de la densité électronique. Ceci peut se montrer de la manière suivante. D'après 13.8.3 la densité électronique d'un cristal périodique s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}}.$$

Pour décrire un système désordonné subissant un champ de distortions élastiques $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, on écrira de manière générale :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}))}.$$

La fonction de corrélation densité-densité $\langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}'}$ s'exprime alors :

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{v^2} \sum_{hklh'k'l'} F_{hkl} F_{h'k'l'} \left\langle e^{i(\mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{Q}_{h'k'l'}) \cdot \mathbf{r}'} \right\rangle_{\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{Q}_{h'k'l'} \cdot \mathbf{r}} \left\langle e^{i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}')} e^{i\mathbf{Q}_{h'k'l'} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}'+\mathbf{r})} \right\rangle_{\mathbf{r}'} \\
&= \frac{1}{v^2} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 C_D(\mathbf{Q}_{hkl}, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}}. \tag{14.2.41}
\end{aligned}$$

$\langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}'}$ a des variations similaires à $g(\mathbf{r}) - 1$. En utilisant la première composante de Fourier de cette expression (par exemple $q_0 = |\mathbf{Q}_{100}| \sim 2\pi/a$) on obtient :

$$g_D(r) \sim 1 + 2 \cos(q_0 r) C_D(q_0, r) \tag{14.2.42}$$

On retrouve ainsi les résultats fondamentaux déjà mentionnés dans le § 2.1 :

$D = 1$: La fonction de corrélation de paire $g_1(r)$ décroît exponentiellement vers 1 : *l'ordre est à courte distance*, caractérisé par une longueur de corrélation ξ valant $\xi = \frac{2a}{q_0^2 \sigma^2} \sim \frac{a^3}{2\pi^2 \sigma^2}$.

$D = 2$: La décroissance de $g_2(r)$ vers 1 est en loi de puissance. C'est une décroissance très lente, sans longueur caractéristique : *l'ordre est à quasi-grande distance*.

$D = 3$: $g_3(r)$ n'a pas de limite à l'infini, mais continue d'osciller. *l'ordre à grande distance* est conservé. Les fluctuations thermiques ne sont responsables que d'une corrélation du déplacement des atomes à courte portée. La coupure Λ est alors égale au vecteur d'onde de Debye k_D , ce qui permet de retrouver la valeur du facteur Debye-Waller $\exp(-\frac{q^2 a k_D \sigma^2}{6\pi^2}) = \exp(-q^2 \frac{a k_B T}{2\pi^2 C} k_D) = \exp(-2W)$.

L'intensité diffusée est égale à :

$$I(\mathbf{q}) = N f^2 \sum_m C_D(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m}.$$

Il faut cependant prendre garde au fait que comme $C_D(\mathbf{q}, \mathbf{r}_m)$ dépend de \mathbf{r}_m et de \mathbf{q} , on ne peut pas utiliser les théorèmes classiques sur les transformées de Fourier. À 3D, nous avons réalisé le calcul de $I(\mathbf{q})$ au chapitre précédent. Il peut se faire exactement à 1D.

Exemple unidimensionnel À 1D, l'intensité diffusée est donnée par la formule :

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{q}) &= N f^2 \sum_m e^{-|x_m|/\xi} e^{-iq \cdot x_m} \tag{14.2.43} \\
&= N f^2 (2 \sum_0^\infty e^{-ma/\xi} \cos(maq) - 1),
\end{aligned}$$

avec $\xi = \frac{a^3}{2\pi^2 \sigma^2}$. En utilisant le développement en série : $\sum_{m=0}^\infty \exp(-mt) \cos(mk) = \frac{1}{2} + \frac{\sinh t}{2 \cosh t - 2 \cos k}$, on trouve :

$$I(\mathbf{q}) = N f^2 \left(\frac{\sinh(q^2 \sigma^2 / 2)}{\cosh(q^2 \sigma^2 / 2) - \cos(aq)} \right). \tag{14.2.44}$$

Pour des valeurs de σ^2 assez faibles, cette fonction est constituée d'un ensemble de fonctions Lorentziennes, centrées en $2\pi h/a$, dont la demi-largeur à mi-hauteur Δq augmente avec q comme

$$\Delta q = 2\pi^2 h^2 \sigma^2 / a^3 = h^2 \xi^{-1} \tag{14.2.45}$$

Cette variation des largeurs des pics de diffusion est caractéristique d'un désordre de seconde espèce, comme nous l'avons déjà signalé.

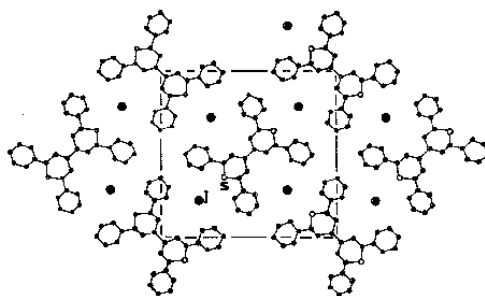


FIGURE 14.6 – Projection du $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.74}$ le long des chaînes. Les points représentent les chaînes d'iode.

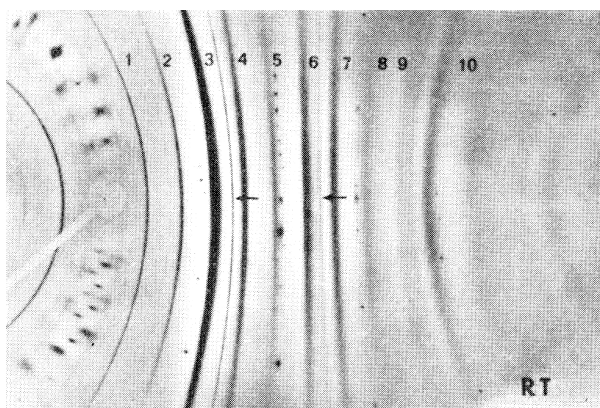


FIGURE 14.7 – Cliché de diffraction du $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.74}$. L'axe des chaînes est horizontal (source [44]).

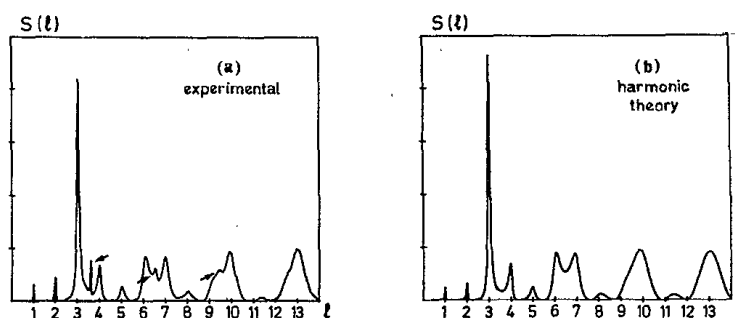


FIGURE 14.8 – Intensité des strates de diffusion des chaînes d'iode dans le $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.74}$. à gauche, résultats expérimentaux, à droite calcul par la théorie harmonique (en tenant compte du facteur de structure des I_3). (Source [44])

Le composé $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0,74}$ est un excellent exemple expérimental illustrant les notions décrites plus haut. Le $\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0,74}$ (figure 14.6) est un composé organique dans lequel des molécules planes s'empilent dans une direction donnée. Dans les canaux délimités par ces colonnes, des molécules d'Iode I_3 forment un liquide uni-dimensionnel. En effet,

- le diagramme de diffraction de la figure 14.7 montre clairement l'existence de ligne de diffusion diffuse, caractéristique d'un désordre unidimensionnel : les chaînes d'Iode sont décorréélées les unes des autres.
- les largeurs de ces lignes diffuses augmentent avec l'angle de diffusion (Fig. 14.8) comme le prévoit l'équation 14.2.45 : à l'intérieur des canaux, les molécules d'Iode sont désordonnées.

Pour montrer que les chaînes d'Iode sont dans un état liquide, il faut en plus utiliser des méthodes sensibles à la dynamique des atomes comme la diffusion de neutron.

14.3 Désordre de substitution

On considère un alliage (une solution solide) de formule $A_x B_{1-x}$, cristallisant dans une structure contenant un atome par maille. Le facteur de structure moyen (moyenne *spatiale* et non statistique) est donc :

$$\langle f \rangle_n = x f_A + (1-x) f_B \quad (14.3.1)$$

L'intensité au pic des réflexions de Bragg est donnée par :

$$I(\mathbf{s}) = N^2 (x f_A + (1-x) f_B)^2 \quad (14.3.2)$$

14.3.1 Désordre total :

On ne considère que le terme d'autocorrélation de 14.1.11. L'intensité de la diffusion diffuse s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{DD}(\mathbf{s}) &= N \langle |\phi_0|^2 \rangle = N \left(\langle |f|^2 \rangle - |\langle f \rangle|^2 \right) \\ &= N (x f_A^2 + (1-x) f_B^2 - (x f_A + (1-x) f_B)^2) \\ &= N x (1-x) (f_A^2 - 2 f_A f_B + f_B^2), \end{aligned} \quad (14.3.3)$$

soit

$$I_{DD}(\mathbf{s}) = N x (1-x) (f_A - f_B)^2. \quad (14.3.4)$$

Cette diffusion, qui varie peu avec l'angle de diffusion s'appelle la diffusion de Laue. Elle est d'autant plus intense qu'il y a du « contraste » entre les espèces A et B , c'est-à-dire que $f_A - f_B$ est grand. Cette intensité est non nulle en $\mathbf{q} = 0$, ce qui caractérise un désordre de substitution (les fluctuations de densité sont plus visibles aux petits angles) par rapport à un désordre de déplacement.

14.3.2 Existence de corrélations :

Pour traiter ce problème, on définit les probabilités *conditionnelles* suivantes :

$p_A(m)$: probabilité d'avoir un atome A à une distance \mathbf{r}_m d'un atome B .

$p_B(m)$: probabilité d'avoir un atome B à une distance \mathbf{r}_m d'un atome A .

On en déduit les probabilités manquantes :

$1 - p_A(m)$: probabilité d'avoir B à \mathbf{r}_m de B .
 $1 - p_B(m)$: probabilité d'avoir A à \mathbf{r}_m de A .
 L'égalité du nombre de paires AB et BA impose :

$$xp_B(m) = (1 - x)p_A(m) \tag{14.3.5}$$

Ceci permet d'exprimer pour chaque type de paire, la probabilité et le produit de facteur de structure correspondants.

$$\begin{aligned} AA &: x(1 - p_B(m)) = x - (1 - x)p_A(m) \rightarrow f_A^2 \\ AB &: xp_B(m) = (1 - x)p_A(m) \rightarrow f_A f_B \\ BA &: (1 - x)p_A(m) \rightarrow f_B f_A \\ BB &: (1 - x)(1 - p_A(m)) \rightarrow f_B^2 \end{aligned} \tag{14.3.6}$$

Le terme $\langle F_n^* F_{n+m} \rangle - |\langle F \rangle|^2$ intervenant dans la diffusion diffuse s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \langle F_n^* F_{n+m} \rangle - |\langle F \rangle|^2 &= x f_A^2 + (1 - x) f_B^2 - (1 - x) p_A(m) (f_A - f_B)^2 - (x f_A + (1 - x) f_B) \langle F \rangle \\ &= x(1 - x) (f_A - f_B)^2 \left(1 - \frac{p_A(m)}{x} \right) \end{aligned}$$

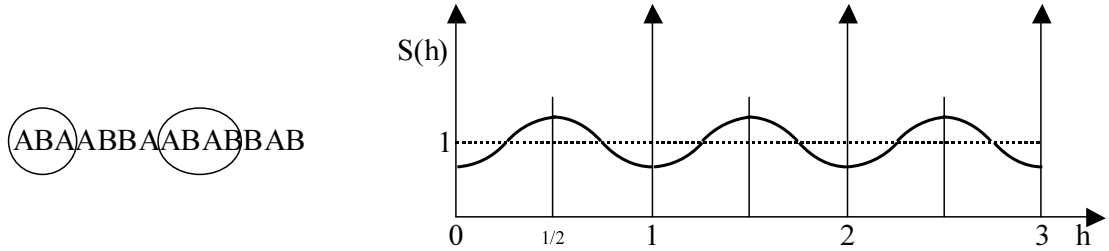


FIGURE 14.9 – Exemple d'ordre local dans un alliage $A_x B_{1-x}$. À gauche : les cercles montrent des domaines où l'ordre alterné apparaît. À droite la diffusion diffuse : elle est maximum pour des valeurs de h demi-entières, l'ordre local induisant un doublement de période.

L'intensité de la diffusion diffuse vaut donc :

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = x(1 - x)(f_A - f_B)^2 \frac{1}{v} \sum_m V(\mathbf{r}_m) \left(1 - \frac{p_A(m)}{x} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} \tag{14.3.8}$$

soit, si l'ordre est à courte portée :

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = Nx(1 - x)(f_A - f_B)^2 \sum_m \left(1 - \frac{p_A(m)}{x} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} \tag{14.3.9}$$

Les grandeurs entre parenthèse sont appelées paramètres de Warren-Cowley, ils caractérisent l'ordre local dans un alliage. Une expérience de diffusion diffuse permet en principe de les mesurer.

Si le désordre est total : $p_A(0) = 0$ et $p_A(m) = x$ si $m \neq 0$. On retrouve bien la formule 14.3.4 donnant la diffusion de Laue. Si, par exemple (voir fig. 14.9), l'ordre local est tel que les atomes A ont une probabilité plus forte d'avoir un atome B comme voisin ($p_A(1) > x$) l'intensité s'écrit :

$$I_{DD}(\mathbf{q}) = Nx(1-x)(f_A - f_B)^2 \left(1 + 2 \left(1 - \frac{p_A(1)}{x} \right) \cos(2\pi h) \right) \quad (14.3.10)$$

On observe une modulation périodique de l'intensité, avec des maxima en bord de zone de Brillouin, car l'ordre local correspond à un doublement de maille.

14.4 Application à une transition de phases displacive

On considère une transition de phase structurale, c'est à dire une transition de phase correspondant à un changement de structure. Une transition structurale sera dite displacive si dans la phase basse température les atomes subissent un déplacement statique $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ donné par :

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}_n) = \epsilon_{\mathbf{k}_c} U_{\mathbf{k}_c} \cos(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_n + \varphi) \quad (14.4.1)$$

Le vecteur \mathbf{k}_c est le vecteur d'onde critique. En général, $U_{\mathbf{k}_c}$ est le paramètre d'ordre de la transition. C'est par exemple le cas de la transition paraélectrique-ferroélectrique $BaTiO_3$ pour lequel $\mathbf{k}_c = 0$ (\mathbf{k}_c est en centre de zone). Les transitions magnétostrictives comme la transition de spin-Peierls mènent à un doublement de maille dans une certaine direction. Le vecteur d'onde critique est en bord de zone $\mathbf{k}_c = \frac{\mathbf{a}^*}{2}$ si la maille double dans la direction \mathbf{a} .

Nous allons voir que si $T > T_c$, les fluctuations du paramètre d'ordre provoquent l'apparition de diffusion diffuse autour des points $\mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}$ de l'espace réciproque. Si $T < T_c$, le paramètre d'ordre est non nul et on observe de nouvelles réflexions de Bragg dans l'espace réciproque. Définissons la transformée de Fourier de \mathbf{u}_n par

$$\mathbf{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (14.4.2)$$

Le calcul effectué pour les phonons au § 14.2.2 est applicable dans ce cas et on obtient (voir équation 14.2.30) :

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = Nf^2 e^{-2W} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\mathbf{k}})^2 \langle u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (14.4.3)$$

On introduit la susceptibilité généralisée associée au paramètre d'ordre

$$\chi(\mathbf{n} - \mathbf{n}' = \mathbf{m}) = \frac{\partial \langle \mathbf{u}_n \rangle}{\partial \mathbf{h}_{n'}} \quad (14.4.4)$$

où $\mathbf{h}_{n'}$ est le champ au site $\mathbf{r}_{n'}$ associé au paramètre d'ordre, et sa transformée de Fourier :

$$\chi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} \chi(\mathbf{m}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \quad (14.4.5)$$

Avec ces définitions, le théorème fluctuation-dissipation donne :

$$\langle u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} \rangle - \langle u_{\mathbf{k}} \rangle \langle u_{-\mathbf{k}} \rangle = k_B T \chi(\mathbf{k}), \quad (14.4.6)$$

ce qui permet d'écrire l'intensité diffusée sous la forme :

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = Nf^2 e^{-2W} (\mathbf{q} \cdot \epsilon_{\mathbf{k}})^2 (k_B T \chi(\mathbf{k}) + \langle u_{\mathbf{k}} \rangle \langle u_{-\mathbf{k}} \rangle) \quad (14.4.7)$$

En comparant 14.4.1 et 14.4.2 on trouve que $u_{\mathbf{k}_c} = \sqrt{N}U_{\mathbf{k}_c}$.

Donc si $T > T_c$

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = N f^2 e^{-2W} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}})^2 k_B T \chi(\mathbf{k}). \quad (14.4.8)$$

C'est une diffusion diffuse ($\sim N$) directement proportionnelle à $\chi(\mathbf{k})$, qui, dans le modèle simple d'Ornstein-Zernike, a une forme lorentzienne (voir fig. 14.10). Dans le cas d'un système isotrope, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{\chi(0)}{1 + (\xi(k - k_c))^2} \quad (14.4.9)$$

ou ξ est la longueur de corrélation.

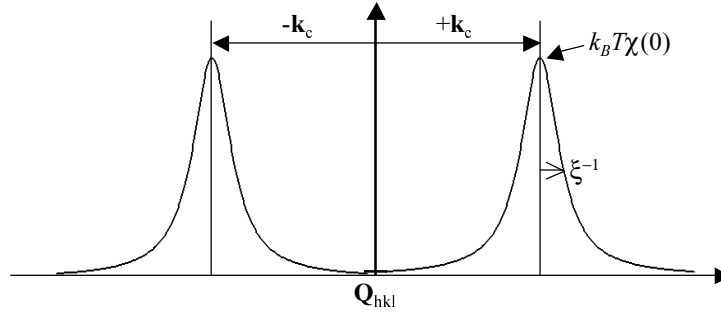


FIGURE 14.10 – Représentation schématique de l'intensité diffusée au-dessus de la température de transition de phase d'une transition structurale. \mathbf{Q}_{hkl} est le vecteur d'onde d'une réflexion de Bragg quelconque. De chaque côté de cette réflexion, on observe deux pics de diffusion diffuse, centrés sur les vecteur $\pm \mathbf{k}_c$. Dans l'approximation Ornstein-Zernike, ces pics de diffusion ont une forme lorentzienne de largeur ξ^{-1} et de valeur au pic $k_B T \chi(0)$. La largeur de la réflexion de Bragg est supposée nulle.

Si $T < T_c$:

$$I_{DD}(\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}) = N f^2 e^{-2W} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}})^2 k_B T \chi(\mathbf{k}) + N^2 f^2 e^{-2W} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_c})^2 |\mathbf{U}(\mathbf{k}_c)|^2 \delta_K(\mathbf{k} = \mathbf{k}_c), \quad (14.4.10)$$

on observe des réflexions satellites ($\sim N^2$) en $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{k}_c$, dont l'intensité est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre, et une faible diffusion diffuse proportionnelle à $\chi(\mathbf{k})$.

14.4.1 Exposants critiques

Une bonne discussion de cette question est donnée dans [5].

On peut définir des exposants critiques qui caractérisent les comportements des grandeurs thermodynamiques présentant une discontinuité à la transition de phase. Quatre de ces exposants critiques sont **en principe** mesurables par une expérience de diffraction des rayons X.

Au-dessus de la transition de phase :

-La susceptibilité associée au paramètre d'ordre,

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \quad (14.4.11)$$

donnée par le maximum du pic de diffusion diffuse $\chi(0)$,

-La longueur de corrélation

$$\xi \sim (T - T_c)^{-\nu}, \quad (14.4.12)$$

que l'on extrait de la largeur du pic de diffusion diffuse.

à la *transition de phase* :

-La susceptibilité s'écrit :

$$\chi(\mathbf{k}) \sim k^{-2+\eta}. \quad (14.4.13)$$

Cet exposant η est relié au comportement de la fonction de la corrélation $\langle u(0)u(r) \rangle \sim r^{-(d-2+\eta)}$. Ce coefficient est évalué théoriquement à 0.04, ce qui est extrêmement difficile à mesurer. Cette loi de puissance traduit l'absence d'échelle de longueur au point critique. Les fluctuations critiques ont une structure fractale en ce point, cas particulier du quasi-ordre à grande distance.

En-dessous de la transition :

-Le paramètre d'ordre

$$u \sim (T_c - T)^\beta, \quad (14.4.14)$$

obtenu à partir de la variation de l'intensité des réflexions satellites.

Chapitre 15

Diffusion des neutrons thermiques

Le neutron, découvert en 1931 par James Chadwick, est une particule électriquement neutre de spin $\frac{1}{2}$ et dont la masse vaut 1.008665 unité de masse atomique. La durée de vie du neutron est de 888 s. Il existe deux types de sources de neutrons.

- Les réacteurs nucléaires, qui produisent des neutrons par fission d' ^{235}U . On peut citer l'institut Laue Langevin [46] à Grenoble, qui est une source de 57 MW, le laboratoire Léon Brillouin à Saclay (14 MW) ou le réacteur de 85 MW du centre « historique » d'Oak Ridge dans le Tennessee (USA) [49]. En comparaison une centrale nucléaire classique produit de l'ordre de 1300 MW.

- Les sources à spallation, qui produisent des neutrons en bombardant une cible de métal lourd (tungstène ou tantale) par des protons de haute énergie (de l'ordre du GeV). Ce sont en général des sources pulsées ($\sim 50 \text{ Hz}$) qui produisent des paquets de neutrons très intenses. Actuellement, la source la plus puissante, ISIS ([50]), se situe en Angleterre à une vingtaine de kilomètres d'Oxford. Sa puissance moyenne est de 1.5 MW.

Les neutrons que l'on utilise pour l'étude de la matière condensée ont une énergie de l'ordre de 1 à 200 meV (12 – 2400 K). Pour des énergies inférieures à 10 meV les neutrons sont dits « froids », jusqu'à 100 meV ils sont dit « thermiques », et au-delà « chauds ». Quel que soit le type de source, les neutrons produits ont une énergie de l'ordre d'1 MeV. Ils doivent donc être ralentis - thermalisés - par la traversée d'un modérateur, qui est en pratique un grande quantité d'un matériau idoine, de l'eau, de l'eau lourde ou du graphite.

Les neutrons interagissent avec la matière par les interactions forte et électromagnétique (par leur spin). La diffusion des neutrons possède un certain nombre d'avantages par rapport aux autres techniques de diffusion. Ils sont peu absorbés et permettent des études dans des environnements complexes (champs magnétiques, cellules de pression, etc.). L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre de grandeur que les excitations de la matière condensée, ce qui permet leur étude. Les neutrons ont un spin qui interagit avec les spins des noyaux et les moments magnétiques atomiques. Cette propriété a permis de développer de manière remarquable l'étude du magnétisme des solides. Malheureusement, et contrairement aux faisceaux de rayons X, les faisceaux de neutrons sont peu brillants.

Dans la suite, nous passerons en revue les formules principales donnant les sections efficaces de diffusion élastique, inélastique et magnétique des neutrons.

15.1 Section efficace de diffusion : formules de van Hove

15.1.1 Règle d'or de Fermi

On considère la diffusion d'un neutron de vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et de vecteur d'onde diffusé \mathbf{k}_d . Les fonctions d'onde et les énergies des états finaux et initiaux seront notées :

$$\begin{aligned} \text{état initial } |\psi_i\rangle &= |\mathbf{k}_i\phi_i\rangle : \psi_i = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \phi_i & \epsilon_i &= E_i + \frac{p_i^2}{2M} \\ \text{état final } |\psi_f\rangle &= |\mathbf{k}_d\phi_f\rangle : \psi_f = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}} \phi_f & \epsilon_f &= E_f + \frac{p_d^2}{2M} \end{aligned} \quad (15.1.1)$$

Y est le volume de l'expérience, servant à normaliser les fonctions d'onde des neutrons et à quantifier les états \mathbf{k} . Il n'interviendra pas dans le résultat final. ϕ_i et ϕ_f sont les fonctions d'onde des états initiaux et finaux de la cible. Les transferts d'énergie et de quantité de mouvement sont :

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_f - E_i \\ \hbar\mathbf{q} &= \hbar\mathbf{k}_d - \hbar\mathbf{k}_i \end{aligned} \quad (15.1.2)$$

La règle d'or de Fermi (voir § 10.4) donne la probabilité par unité de temps P_{if} pour que le système passe de l'état $|\psi_i\rangle$ à l'état $|\psi_f\rangle$, c'est-à-dire pour que le neutron soit diffusé de l'état \mathbf{k}_i à l'état \mathbf{k}_d .

Au chapitre 10.3, nous avons défini la section efficace différentielle par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Phi_i} \frac{dN}{d\Omega}, \quad (15.1.3)$$

ou dN est le nombre de neutrons diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ et Φ_i est le flux de particules incidentes, égal au produit de la densité par la vitesse, soit $\hbar k_i / YM$.

Cette définition peut s'étendre à une diffusion inélastique en introduisant une section efficace différentielle partielle par la formule :

$$d^2N = \Phi_i d\Omega dE \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad (15.1.4)$$

Avec ces définitions, il est montré dans l'annexe C, que la section efficace différentielle partielle s'exprime :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_d}{k_i} \left(\frac{YM}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_i \mathcal{P}_i \sum_f |\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15.1.5)$$

15.1.2 Longueur de diffusion

Pour définir la longueur de diffusion d'un noyau, on considère le noyau comme infiniment lourd de manière à négliger son recul lors du choc avec le neutron comme au § 11.8. Rappelons que cette approximation n'est valable que dans le cas de la diffraction, où le cristal recule très faiblement pour conserver la quantité de mouvement. Soit $H = \mathcal{V}(\mathbf{r})$ le potentiel d'interaction

noyau-neutron. Si la diffusion est élastique et qu'on néglige le recul du noyau, les états initiaux et finaux de la cible sont les mêmes : $\langle \phi_f | \phi_i \rangle = 1$. Après intégration sur l'énergie :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) &= \left(\frac{YM}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}_d | \mathcal{V}(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \rangle|^2 \\ &= \left(\frac{YM}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \frac{1}{Y} \int e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}} \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \\ &= \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \end{aligned} \quad (15.1.6)$$

Les neutrons interagissent avec les noyaux par l'interaction forte, dont la portée est de l'ordre de 10^{-15} m, ce qui est négligeable devant la longueur d'onde du neutron. On écrit alors :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = a\delta(\mathbf{r}), \quad (15.1.7)$$

ce qui donne :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^2 a^2 \quad (15.1.8)$$

Cette quantité doit être égale à b^2 , la longueur de diffusion au carré (voir 10.3). Ceci impose l'expression suivante pour $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, appelé le pseudo-potentiel de Fermi :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b\delta(\mathbf{r}) \quad (15.1.9)$$

La longueur de diffusion b est définie à partir de la transformée de Fourier du pseudo-potentiel de Fermi et ne varie donc pas en fonction de l'angle de diffusion, ce qui est un avantage considérable pour les études de diffusion. De plus, comme le montre la fig. 15.1, les longueurs de diffusion ne dépendent pas de manière monotone de la masse atomique. Ainsi, deux éléments voisins peuvent avoir des longueurs de diffusion très différentes. Contrairement aux rayons X, pour lesquels les facteurs de diffusion atomique varient en $\sim Z$ (voir 11.4.2), les éléments légers et les éléments lourds ont des longueurs de diffusion comparables. Ainsi, les problèmes de contraste typique de la diffusion des rayons X peuvent être résolus en utilisant les neutrons. De plus, deux isotopes d'un même élément peuvent avoir des longueurs de diffusion très différentes. C'est par exemple le cas de l'hydrogène et du deutérium, pour lesquels $b_H = -3.74$ fm et $b_D = 6.57$ fm. Cette propriété est à l'origine de la diffusion incohérente. Notons enfin que certains isotopes ont des longueurs de diffusion négatives, ce qui est mis à profit dans certaines expériences.

15.1.3 Diffusion par un noyau libre

On considère d'abord un noyau libre de masse M_n à la position \mathbf{r}_n , membre d'un ensemble à la température T comme dans un gaz parfait. En substituant dans 15.1.5 l'expression du potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ puis la valeur de b obtenue au paragraphe précédent, on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \sum_i \mathcal{P}_i \sum_f |\langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (15.1.10)$$

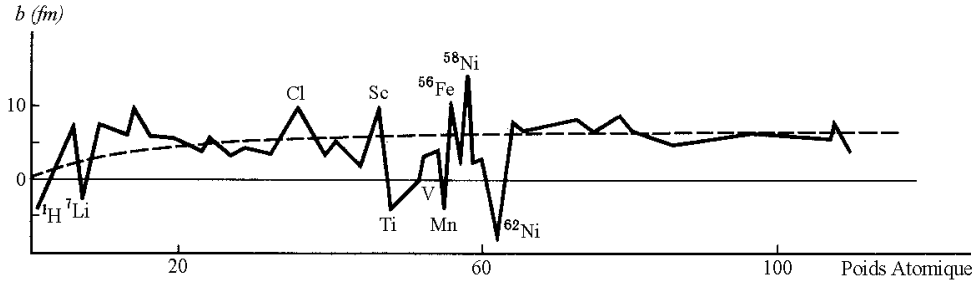


FIGURE 15.1 – Longueur de diffusion atomique en fonction de la masse atomique.

On peut d'abord montrer que l'élément de matrice $\langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle$ n'est non nul que si la quantité de mouvement est conservée. Comme précédemment, on considère que l'atome est dans une boîte de volume Y , et que sa fonction d'onde est une onde plane qui s'exprime :

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\xi\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (15.1.11)$$

où ξ est le vecteur d'onde du noyau, périodique dans la boîte comme le vecteur \mathbf{q} . Après la diffusion le vecteur d'onde du noyau est noté ξ' .

L'élément de matrice s'écrit alors :

$$\langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle = \frac{1}{Y} \int_{boite} e^{i(\xi-\xi'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}_n} d\mathbf{r}_n. \quad (15.1.12)$$

Il n'est non nul que si la quantité de mouvement est conservée, c'est-à-dire si celle reçue par le neutron $\hbar\mathbf{q}$ est égale à celle perdue par l'atome :

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) = \hbar(\xi - \xi'). \quad (15.1.13)$$

La somme des éléments de matrice sur les états finals du noyau est donc égale à 1 et impose la condition $\xi' = \xi - \mathbf{q}$. L'énergie reçue par le noyau après la diffusion s'exprime alors :

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2M_n} (\xi'^2 - \xi^2) = \frac{\hbar^2}{2M} (q^2 - 2\mathbf{q}\cdot\xi). \quad (15.1.14)$$

En remarquant que les états initiaux ne dépendent que du vecteur d'onde ξ on obtient pour la section efficace de diffusion :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \sum_{\xi} \mathcal{P}_{\xi} \delta\left(\frac{\hbar^2}{2M_n} (q^2 - 2\mathbf{q}\cdot\xi) - \hbar\omega\right) \quad (15.1.15)$$

La probabilité d'avoir un noyau de vecteur d'onde ξ est donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$\mathcal{P}_{\xi} = \frac{\exp(-\beta\hbar^2\xi^2/2M_n)}{\int \exp(-\beta\hbar^2\xi^2/2M_n) d\xi}. \quad (15.1.16)$$

La somme 15.1.15 devient donc une intégrale sur ξ . Cette intégrale se calcule en prenant les coordonnées cartésiennes de ξ , la direction z étant celle de \mathbf{q} . Les intégrales sur ξ_x et ξ_y

se simplifient, et on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \int \exp(-\beta\hbar^2\xi_z^2/2M) \delta\left(\frac{\hbar^2}{2M}(q^2 - 2q\xi_z) - \hbar\omega\right) d\xi_z / \int \exp(-\beta\hbar^2\xi_z^2/2M) d\xi_z. \quad (15.1.17)$$

Ces intégrales se calculent en utilisant la formule classique $\int \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$. Pour un gaz composé de N particules la section efficace différentielle partielle est donnée par la somme des section efficace atomiques, et vaut finalement :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_f}{k_i} N b^2 S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} N b^2 \left(\frac{\beta}{4\pi E_q} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta}{4E_q} (\hbar\omega - E_q)^2 \right), \quad (15.1.18)$$

où $E_q = \hbar^2 q^2 / 2M$. $S(\mathbf{q}, \omega)$ est la fonction de diffusion. On remarquera qu'elle vérifie ici :

$$\int S(\mathbf{q}, \omega) d\hbar\omega = 1, \quad (15.1.19)$$

ce qui veut dire que la section efficace différentielle de diffusion ne dépend pas de \mathbf{q} , car il n'y a pas de corrélation de position dans un gaz. Nous verrons plus loin que cette section efficace est celle que l'on mesure au rayons X.

$S(\mathbf{q}, \omega)$ est une gaussienne centrée en E_q , dont la largeur $\sim (4\pi k_B T E_q)^{1/2}$ est d'autant plus fine que l'angle de diffusion est petit et la température basse. Physiquement, cette réponse signifie que pour une diffusion au vecteur \mathbf{q} , l'énergie perdue par le neutron *en moyenne* est $E_q = \hbar^2 q^2 / 2M$, comme le montre la formule 15.1.14.

15.1.4 Diffusion cohérente et diffusion incohérente : formules de Van Hove

De manière générale, si la cible est constituée de N noyaux, l'hamiltonien d'interaction total s'écrit :

$$H(\mathbf{r}) = \sum_n \mathcal{V}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (15.1.20)$$

ou la somme est faite sur tous les noyaux aux positions \mathbf{r}_n , *a priori* dépendantes du temps. Comme :

$$\langle \mathbf{k}_f | \mathcal{V}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{YM} b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (15.1.21)$$

l'élément de matrice s'exprime :

$$\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{YM} \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle. \quad (15.1.22)$$

Le calcul de la section différentielle partielle étant assez lourd, il est effectué dans l'annexe C. En supposant que la nature des noyaux ne dépende pas de leur position, le résultat s'exprime :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{2\pi\hbar} \int \sum_m \langle b_n b_{n+m} \rangle \left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{n+m}(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(0)} \right\rangle e^{i\omega t} dt. \quad (15.1.23)$$

Dans cette expression, la moyenne $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne spatiale et statistique comme au chapitre 14. L'absence de corrélation spatiale des b_n (le désordre isotopique) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \langle b_n b_{n+m} \rangle &= \langle b \rangle^2 \text{ si } m \neq 0 \\ \text{et } \langle b_n b_{n+m} \rangle &= \langle b \rangle^2 + \left(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \text{ si } m = 0 \end{aligned} \quad (15.1.24)$$

La section efficace différentielle partielle est donc la somme de deux sections efficaces dites cohérente et incohérente (Van Hove 1954).

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} \int \sum_m \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{n+m}(t) - \mathbf{r}_n(0))} \rangle e^{i\omega t} dt \\ \left. \frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{incoh} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)}{2\pi\hbar} \int \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_n(0))} \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \right\} \quad (15.1.25) \end{aligned}$$

Les fonctions

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \left\langle \sum_m e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{n+m}(t)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(0)} \right\rangle e^{i\omega t} dt \\ S_i(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(t)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(0)} \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned}$$

sont appelées les fonctions de diffusion cohérente et incohérente. Comme les longueurs de diffusions sont indépendantes de l'angle de diffusion, ces fonctions sont directement mesurables par une expérience de diffusion de neutrons.

La diffusion cohérente est celle d'un système dont les noyaux auraient la même longueur de diffusion. C'est cette diffusion qui est la plus importante en physique de la matière condensée. La diffusion incohérente, analogue à une diffusion diffuse, a pour origine la distribution aléatoire des longueurs de diffusion b_n . Bien qu'on puisse l'étudier pour en tirer des renseignements sur les temps de diffusion (par exemple), elle donne un fond continu dans les expériences de diffusion des neutrons.

Fonctions de corrélations. Reprenons la définition de la fonction de corrélation dépendante du temps, (annexe A) :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{nn'} \int \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t)) \rangle d^3\mathbf{u} \quad (15.1.26)$$

Cette fonction est reliée à la probabilité d'avoir un atome au temps t à la position $\mathbf{r}_{n'}$ sachant qu'il y avait un atome au temps 0 en position \mathbf{r}_n . En utilisant les notations intégrales des fonctions δ (formule 6.5.3), on montre (voir annexe A, éq. A.2.1) que :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt = \frac{k_d}{k_i} N \langle b \rangle^2 S(\mathbf{q}, \omega) \quad (15.1.27)$$

On tire alors la relation entre $S(\mathbf{q}, \omega)$ et $G(\mathbf{r}, t)$.

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (15.1.28)$$

Ceci exprime que la fonction de diffusion cohérente est égale à la transformée de Fourier dans l'espace et dans le temps de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps du système.

On définirait de même une fonction d'auto-corrélation dépendante du temps $G_s(\mathbf{r}, t)$ et une fonction de diffusion incohérente $S_i(\mathbf{q}, \omega)$, reliées à la section efficace de diffusion incohérente par :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{incoh} = \frac{k_d}{k_i} N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \frac{1}{2\pi\hbar} \int G_s(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt = \frac{k_d}{k_i} N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) S_i(\mathbf{q}, \omega). \quad (15.1.29)$$

15.2 Application à l'étude de la matière condensée

15.2.1 Diffusion nucléaire élastique

Plaçons nous d'abord dans le cas d'un cristal. Les positions moyennes des atomes sont données par

$$\mathbf{R}_{uvw} + \mathbf{u}_{uvw}(t) = \mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n(t). \quad (15.2.1)$$

La section efficace cohérente est alors égale à :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} \int \sum_m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_{n+m}(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n(0)} \rangle e^{i\omega t} dt \quad (15.2.2)$$

écrivons comme précédemment (14.2.26) que le terme $\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}_{n+m}(t) - \mathbf{u}_n(0))} \rangle_n$ est égal à

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_{n+m}(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_n(0)} \rangle = e^{-2W} e^{\langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_m(t)) \rangle}, \quad (15.2.3)$$

où W est le facteur Debye-Waller. $e^{\langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_m(t)) \rangle_n}$ peut alors se développer

$$e^{\langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_m(t)) \rangle} = 1 + \langle (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_m(t)) \rangle + \dots \quad (15.2.4)$$

Le premier terme, indépendant du temps, est dit à « zéro phonon », le deuxième à « un phonon », etc. Le terme dominant la diffusion est le terme à zéro phonon qui s'exprime, en utilisant la relation intégrale E.0.2 :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} &= \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} e^{-2W} \sum_m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \int e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{k_d}{k_i} N \langle b \rangle^2 e^{-2W} \sum_m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \delta(\hbar\omega) \end{aligned} \quad (15.2.5)$$

C'est une diffusion élastique. On retrouve l'existence des réflexions de Bragg, comme pour la diffusion des rayons X. En intégrant sur l'énergie on obtient, en tenant compte du terme de volume :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = \langle b \rangle^2 e^{-2W} \cdot \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v^2} * \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \quad (15.2.6)$$

Dans le cas d'un cristal à plusieurs atomes par maille, on utiliserait le facteur de structure nucléaire :

$$\langle F(\mathbf{q}) \rangle = \sum_j \langle b_j \rangle e^{-W_j} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (15.2.7)$$

La section efficace élastique, dans ce cas, s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = |\langle F(\mathbf{q}) \rangle|^2 \cdot \frac{|\Sigma(\mathbf{q})|^2}{v^2} * \sum_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \quad (15.2.8)$$

Ainsi la diffraction des neutrons peut servir à résoudre des structures, avec les mêmes méthodes que celles utilisées en diffraction des rayons X (diffractomètre 4 cercles, poudres). Le principal avantage des neutrons est que l'hydrogène devient visible. Des études de désordre grâce à la diffusion diffuse sont également faisables.

De manière générale, la diffusion élastique correspond à la fonction de corrélation $G(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty)$. Elle se rapporte à **ce qui est permanent** dans le système étudié. En effet, la fonction de corrélation $G(\mathbf{r}, t)$ peut se décomposer en une partie stationnaire $G(\mathbf{r}, \infty)$ et une partie qui dépend du temps $G_t(\mathbf{r}, t)$:

$$G(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, \infty) + G_t(\mathbf{r}, t). \quad (15.2.9)$$

La transformée de Fourier de la partie stationnaire s'écrit, en utilisant la relation intégrale E.0.2

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \delta(\omega) \int G(\mathbf{r}, \infty) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (15.2.10)$$

qui correspond bien à la diffusion nucléaire élastique. Dans un cristal, les distances moyennes entre atomes ne varient pas dans le temps et donnent les taches de Bragg. La différence entre un liquide et un amorphe est évidente dans une expérience de diffusion élastique des neutrons. Dans un liquide $G(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty)$ est une constante et ne donne aucune diffusion élastique aux angles non nuls. Dans un amorphe, l'ordre local est permanent et une diffusion élastique modulée est mesurée.

Un mot de la diffusion incohérente. En développant l'exponentielle de l'expression 15.1.25 et en ne gardant que le terme dominant à « zéro phonon » on obtient :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{incoh} = \frac{k_d}{k_i} N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \delta(\hbar\omega)$$

ce qui permet d'exprimer la section efficace incohérente de diffusion élastique :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh} = N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2).$$

Cette diffusion existe pour tous les matériaux qui possèdent un désordre isotopique. C'est une diffusion uniforme dans l'espace réciproque. Cette diffusion est élastique car le désordre est permanent dans le système.

15.2.2 Cas des rayons X

Aux rayons X, les transferts d'énergie sont difficilement mesurable (sauf avec une lumière de synchrotron de 3^e génération). Une intensité diffusée est donc la somme, sur toutes les énergies, des intensités diffusées. On dit que la diffusion des rayons X « intègre » en énergie la fonction de diffusion. Comme on a $k_d \sim k_i$ la section efficace s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{RX} &= \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) dE & (15.2.11) \\
 &= \frac{Nf^2}{2\pi\hbar} \int \left(\int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} d\mathbf{r} dt \right) d\hbar\omega \\
 &= \frac{Nf^2}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \left(\int e^{i\omega t} d\hbar\omega \right) dt \\
 &= Nf^2 \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \delta(t=0) dt \\
 &= Nf^2 \int G(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = Nf^2 S(\mathbf{q}).
 \end{aligned}$$

On obtient finalement :

$$\boxed{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{RX} = Nf^2 \int G(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = Nf^2 S(\mathbf{q})} \quad (15.2.12)$$

Cette dernière expression est identique à celle que nous avons calculée au § 12. Nous avons donc montré que les expériences de diffusion des rayons X donnent accès à la fonction de corrélation de paire instantanée d'un matériau. L'argument physique est cependant celui que nous avons utilisé au § 12, à savoir que les mouvements des atomes sont lents par rapport aux fréquences des rayons X.

La fonction $S(\mathbf{q})$ est donc mesurable directement par diffusion rayons X, mais également par diffusion de neutrons à condition de ne pas faire une analyse en énergie des neutrons diffusés. C'est de cette manière qu'a été obtenue la courbe de la fig. 12.8.

15.2.3 Diffusion nucléaire inélastique

La diffusion nucléaire inélastique est aussi riche que la dynamique en matière condensée. Nous nous restreindrons ici à la diffusion inélastique dans un cristal, afin de montrer comment l'énergie des branches de phonons peut être mesurée. On considère le terme « à un phonon » de l'expression générale 15.2.2. Celui-ci s'écrit :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} e^{-2W} \int \sum_m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(0)) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n+m}(t)) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (15.2.13)$$

Avec les mêmes notations qu'au § 14, on trouve une somme de deux termes, l'un avec création d'un phonon (+) l'autre avec annihilation d'un phonon (-) :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{+} = \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2}{2vM} e^{-2W} \sum_{hkl} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\alpha(\mathbf{k}))^2}{\omega_\alpha(\mathbf{k})} \langle n_{\mathbf{k}, \alpha} + 1 \rangle \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{Q}_{hkl}) \delta(\omega - \omega_\alpha(\mathbf{k}))$$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_- = \frac{k_d}{k_i} \frac{N \langle b \rangle^2 e^{-2W}}{2vM} \sum_{hkl} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\alpha(\mathbf{k}))^2}{\omega_\alpha(\mathbf{k})} \langle n_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle \delta(\mathbf{q} + \mathbf{k} - \mathbf{Q}_{hkl}) \delta(\omega + \omega_\alpha(\mathbf{k})) \quad (15.2.14)$$

ou $\langle n_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle$ est le facteur de Bose-Einstein :

$$\langle n_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \quad (15.2.15)$$

Remarquons d'abord qu'en intégrant ces expressions en fonction de l'énergie, on retrouve bien la formule 14.2.30 donnant l'intensité diffusés par les rayons X. Chaque phonon de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})$ diffuse les neutrons inélastiquement en $\mathbf{Q}_{hkl} \pm \mathbf{k}$ avec un transfert d'énergie $\pm \hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})$. À la différence de la diffusion des rayons X, l'analyse en énergie de la diffusion de neutrons permet de mesurer la dispersion des branches de phonons d'un matériau.

15.2.4 Description d'une expérience : le spectromètre trois axes.

Le spectromètre trois axes est un instrument permettant de mesurer les neutrons diffusés inélastiquement. Comme le montre la figure 15.2, un premier axe permet de faire tourner un cristal monochromateur et de choisir la longueur d'onde incidente. L'échantillon à étudier tourne autour d'un deuxième axe. Les neutrons diffusés sont analysés en énergie grâce à un autre cristal, tournant sur un troisième axe. Si l'on veut mesurer $G(\mathbf{r}, 0)$, on n'effectue pas cette analyse en énergie et l'instrument s'appelle alors un spectromètre « deux axes ». Les collimateurs servent à définir la direction du faisceau de neutrons. Le moniteur est un détecteur de très faible efficacité qui sert à mesurer l'intensité des neutrons incidents.

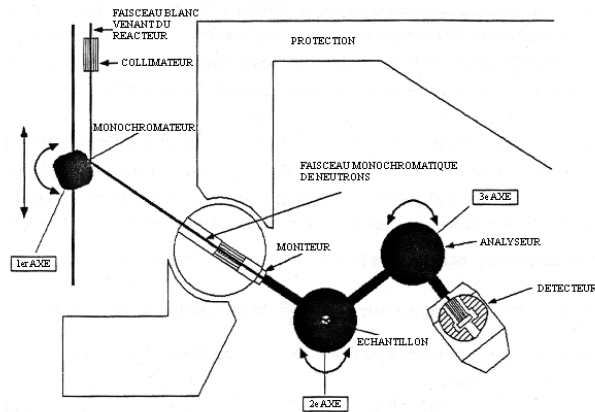


FIGURE 15.2 – Représentation schématique d'un spectromètre trois axes.

15.3 Diffusion magnétique des neutrons

15.3.1 Introduction

Le moment magnétique et le moment cinétique sont proportionnels, la constante de proportionnalité étant le rapport gyromagnétique G ($\mathbf{M} = G\mathbf{L}$). Dans le cas du neutron et de l'électron, particules de spin $\frac{1}{2}$, on prend les définitions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Neutron} & : \quad \mathbf{M}_N = -\gamma(2\mu_N)\sigma \\ \text{électron} & : \quad \mathbf{M}_S = -g\mu_B\mathbf{S} \end{aligned} \quad (15.3.1)$$

\mathbf{S} et σ sont les opérateurs de spin de l'électron et du neutron respectivement (sans dimension, de valeurs propres $\pm\frac{1}{2}$). $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$) et $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M}$ est le magnéton nucléaire, 1 836 fois plus faible. Le facteur de Landé g sera pris égal à 2 et $\gamma=1,913$.

On veut maintenant tenir compte de l'état de spin du neutron dans le processus de diffusion. L'état de spin du neutron sera caractérisé par sa composante suivant un axe z choisi arbitrairement, et noté $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Dans l'expression de la section efficace, il va falloir distinguer parmi les quatre processus de diffusion possibles, en considérant d'abord que le faisceau de neutron n'est pas polarisé (le faisceau incident contient autant de spins dans l'état $|+\rangle$ que dans l'état $|-\rangle$).

$$\begin{aligned} |+\rangle & \rightarrow |+\rangle & \text{Processus sans retournement de spin (« Non spin-flip »)} \\ |-\rangle & \rightarrow |-\rangle & \\ |+\rangle & \rightarrow |-\rangle & \text{Processus avec retournement de spin (« Spin-flip »)} \\ |-\rangle & \rightarrow |+\rangle & \end{aligned} \quad (15.3.2)$$

On doit donc calculer la section efficace différentielle partielle, donnée par (15.1.5), en ajoutant les degrés de liberté de spin du neutron.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_d}{k_i} \left(\frac{YM}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,\sigma_i} \mathcal{P}_{i,\sigma_i} \sum_{f,\sigma_f} |\langle \psi_f, \sigma_f | H | \psi_i, \sigma_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega), \quad (15.3.3)$$

ou $|\sigma_i\rangle$ et $|\sigma_f\rangle$ sont les états initiaux et finaux de spin neutronique et $\mathcal{P}_{i,\sigma_i} = \mathcal{P}_i \mathcal{P}_{\sigma_i}$ la probabilité (statistique) que le système diffuseur soit dans l'état initial $|\phi_i\rangle$ et le neutron incident dans l'état $|\sigma_i\rangle$. Le neutron peut subir deux types de diffusion magnétique :

- Une diffusion **nucléaire** magnétique, due à l'interaction forte neutron-noyau. Nous allons voir au paragraphe suivant que cette diffusion est incohérente : la diffusion incohérente de spin.
- Une diffusion due à l'interaction dipolaire du moment magnétique du neutron avec le moment magnétique du noyau ou le moment magnétique électronique des atomes, c'est une interaction **électromagnétique**. Comme le moment magnétique d'un noyau est 1836 plus faible que celui d'un électron, seul la diffusion par le moment magnétique électronique sera mesurable. Cette interaction est à l'origine de l'étude des structures magnétiques des solides.

15.3.2 Diffusion nucléaire magnétique : diffusion incohérente de spin

Comme l'interaction nucléaire est à très courte portée, qu'elle dépende ou non du spin, les calculs du paragraphe 15.1 peuvent être repris. La section efficace différentielle partielle s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,\sigma_i} \mathcal{P}_{i,\sigma_i} \sum_{f,\sigma_f} \left| \langle \phi_f, \sigma_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i, \sigma_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega), \quad (15.3.4)$$

ou encore :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,\sigma_i} \mathcal{P}_i \mathcal{P}_{\sigma_i} \sum_{f,\sigma_f} \left| \langle \phi_f | \sum_n \langle \sigma_f | b_n | \sigma_i \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (15.3.5)$$

en utilisant ici le fait que la position \mathbf{r}_n d'un noyau ne dépend pas de l'état de spin du neutron, mais que la longueur de diffusion b_n en dépend. L'interaction nucléaire du neutron avec un noyau dépend du spin du noyau et du neutron. On écrit généralement la longueur de diffusion comme (voir plus bas l'exemple du spin électronique) la somme d'une longueur de diffusion nucléaire b_N et magnétique :

$$b = b_N + 2B\sigma \cdot \mathbf{I} \quad (15.3.6)$$

ou les opérateurs 2σ sont les opérateurs de Pauli, vérifiant :

$$\begin{aligned} 2\sigma_x |+\rangle &= |-\rangle & 2\sigma_y |+\rangle &= i|-\rangle & 2\sigma_z |+\rangle &= |+\rangle \\ 2\sigma_x |-\rangle &= |+\rangle & 2\sigma_y |-\rangle &= -i|+\rangle & 2\sigma_z |-\rangle &= -|-\rangle \end{aligned} \quad (15.3.7)$$

et les opérateurs \mathbf{I} sont les opérateurs de spin du noyau. Avec ces définitions, b s'écrit :

$$b = b_N + 2B(\sigma_x \cdot I_x + \sigma_y \cdot I_y + \sigma_z \cdot I_z) \quad (15.3.8)$$

On obtient ainsi pour les 4 processus de diffusion possibles :

$$\begin{aligned} \langle + | b | + \rangle &= b_N + BI_z \\ \langle - | b | - \rangle &= b_N - BI_z \\ \langle + | b | - \rangle &= B(I_x - iI_y) \\ \langle - | b | + \rangle &= B(I_x + iI_y) \end{aligned} \quad (15.3.9)$$

La section efficace différentielle se calcule de la même manière que précédemment (voir 15.115.1.3). On obtient :

-La section efficace **cohérente**, dont la valeur est proportionnelle au carré de la valeur moyenne spatiale des b_n . Cette valeur moyenne se calcule en supposant que les spins nucléaires sont orientés aléatoirement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'ordre des spins nucléaires ce qui est toujours vrai aux températures considérées. Ainsi comme $\langle I_j \rangle_{spin} = 0$, la moyenne spatiale est une moyenne sur les isotopes $\langle \cdot \rangle_{iso}$:

$$\begin{aligned} \langle \langle + | b | + \rangle \rangle_n &= \langle b_N \rangle_{iso} \\ \langle \langle - | b | - \rangle \rangle_n &= \langle b_N \rangle_{iso} \\ \langle \langle + | b | - \rangle \rangle_n &= 0 \\ \langle \langle - | b | + \rangle \rangle_n &= 0 \end{aligned} \quad (15.3.10)$$

Si le faisceau n'est pas polarisé, la probabilité \mathcal{P}_{σ_i} d'être dans l'état $|+\rangle$ ou dans l'état $|-\rangle$ est $\frac{1}{2}$. Le b moyen que l'on doit utiliser est le b moyen sur les isotopes : $\langle b_N \rangle_{iso}$. Il n'y a pas de contribution des termes dus aux spins nucléaires.

-Une section efficace **incohérente** donnée par la moyenne spatiale des fluctuations de b : $\langle b^2 \rangle_n - \langle b \rangle_n^2$. Pour une transition sans retournement de spin :

$$\langle \langle u|b|u \rangle^2 \rangle_n = \langle b_N^2 \rangle_{iso} + \langle B^2 \langle I_z^2 \rangle_{spin} \rangle_{iso} \pm 2 \langle b_N B \langle I_z \rangle_{spin} \rangle_{iso} \quad (15.3.11)$$

Pour un spin nucléaire d'état quelconque, $\langle I_j^2 \rangle_{spin} = \frac{1}{3}I(I+1)$, car $\langle I^2 \rangle_{spin} = I(I+1)$, donc :

$$\langle \langle u|b|u \rangle^2 \rangle_n - \langle \langle u|b|u \rangle \rangle_n^2 = \langle b_N^2 \rangle_{iso} - \langle b_N \rangle_{iso}^2 + \frac{1}{3} \langle B^2 I(I+1) \rangle_{iso} \quad (15.3.12)$$

Pour une transition avec retournement de spin :

$$\langle \langle u|b|v \rangle^2 \rangle_n - \langle \langle u|b|v \rangle \rangle_n^2 = \langle B^2 \left(\langle I_x^2 \rangle_{spin} + \langle I_y^2 \rangle_{spin} \right) \rangle_{iso} = \frac{2}{3} \langle B^2 I(I+1) \rangle_{iso} \quad (15.3.13)$$

Ces expressions mettent bien en évidence les différentes contributions à la diffusion incohérente. La diffusion incohérente due au désordre isotopique est similaire à une diffusion diffuse due à un désordre de substitution (voir 14.3), la diffusion incohérente de spin est un phénomène plus « quantique », typique de la diffusion des neutrons¹.

Exemples (fig. 15.3) : Dans le cas du nickel, tous les isotopes ont un spin nucléaire nul. Il ne reste donc qu'un désordre isotopique, que l'on peut éliminer en n'analysant que le terme de retournement de spin. Le vanadium, lui, n'a qu'un isotope de spin nucléaire non nul, il reste donc toujours de la diffusion incohérente de spin (suivant le rapport $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$). De plus, cette diffusion est indépendante de la polarisation des neutrons incidents, ce qui est caractéristique de la diffusion magnétique nucléaire. La diffusion par les spins électroniques dépend fortement de la polarisation des neutrons (voir paragraphe suivant).

15.3.3 Interaction avec le spin électronique

Le calcul de la section efficace différentielle partielle doit prendre en compte l'énergie d'interaction électromagnétique entre le spin du neutron et le moment magnétique de l'atome. Nous ne considérerons ici que l'interaction entre le neutron et les moments magnétiques des électrons non-appariés de l'atome Cette section efficace s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_d}{k_i} \left(\frac{YM}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,\sigma_i} \mathcal{P}_{i,\sigma_i} \sum_{f,\sigma_f} |\langle \psi_f, \sigma_f | H | \psi_i, \sigma_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (15.3.14)$$

1. Feynman (Mécanique Quantique p. 39) propose une explication simple de ce phénomène. Les diffusions sans retournement de spin interfèrent car les états finaux et initiaux sont identiques, le chemin emprunté par le neutron ne peut pas être connu. Les amplitudes s'ajoutent, le pic est proportionnel à N^2 . Les diffusions avec retournement de spin sont incohérentes car les états initiaux et finaux sont différents. Il est en principe possible de déterminer sur quel noyau le neutron a diffusé, car la composante de son spin suivant z a changé. La probabilité de diffusion est alors égale à la somme des probabilités de diffusion. La diffusion est incohérente, proportionnelle à N . Ce type de diffusion incohérente est analogue à la diffusion Compton de rayons X. Dans ce cas, les états finaux et initiaux de l'atome diffuseur sont différents et il ne peut y avoir interférence.

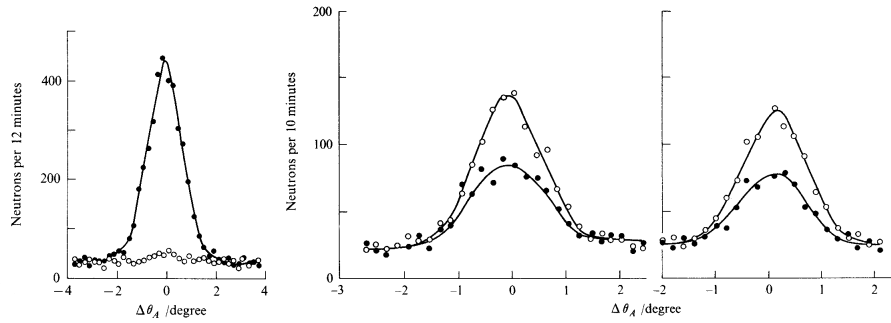


FIGURE 15.3 – Diffusion incohérente du nickel, à gauche, et du vanadium, à droite. Les courbes sont obtenues en tournant le cristal analyseur à partir de la position de diffusion élastique. Les cercles noirs correspondent aux transitions sans retournement de spin, les cercles blancs aux transitions avec retournement de spin. (D’après Moon *et al.*, 1969). Dans le cas du vanadium les deux courbes correspondent à une polarisation des spins neutroniques parallèles et orthogonales au vecteur de diffusion.

ou H est la somme d’un hamiltonien nucléaire H_n et d’un hamiltonien magnétique H_M . Ce dernier se calcule de la manière suivante. Le calcul étant assez long, on pourra se reporter directement aux résultats donnés par les formules 15.3.27 et 15.3.28.

Calcul de l’hamiltonien d’interaction magnétique Le champ magnétique créé par le spin de l’électron à la position \mathbf{r} du neutron incident s’écrit :

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad (15.3.15)$$

avec

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0 \mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{4\pi R^3} \quad (15.3.16)$$

où $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_e$ est la position relative du neutron par rapport à la position \mathbf{r}_e de l’électron non-apparié (voir fig. 15.4).

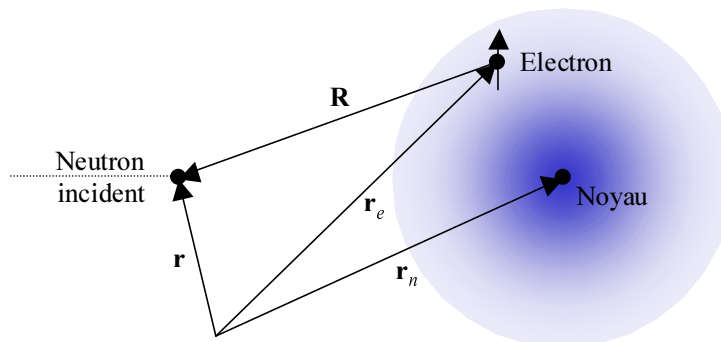


FIGURE 15.4 – Définition des vecteurs positions.

L'énergie magnétique d'interaction est $-\mathbf{M}_N \cdot \mathbf{B}$, l'hamiltonien d'interaction s'écrit donc :

$$H_M = -\mathbf{M}_N \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \mu_N 2\sigma \cdot \mathbf{Rot} \left(\frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} \right) \quad (15.3.17)$$

En utilisant la définition du magnéton de Bohr, du magnéton nucléaire et du rayon classique de l'électron r_e (11.3.7) on trouve :

$$H_M = \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) 2\sigma \cdot \mathbf{Rot} \left(\frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} \right) \quad (15.3.18)$$

Le rotationnel peut s'écrire sous la forme d'une transformée de Fourier (voir annexe G) ce qui permet d'exprimer l'Hamiltonien d'interaction :

$$H_M = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\gamma r_e}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) \int 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} d^3\mathbf{Q} \quad (15.3.19)$$

La partie magnétique de l'hamiltonien d'interaction, obtenue en substituant (15.3.19) dans (15.3.14) s'écrit :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_M = \frac{k_d}{k_i} \sum_{i,\sigma_i} \mathcal{P}_{i,\sigma_i} \sum_{f,\sigma_f} \left| \langle \psi_f, \sigma_f | \frac{Y}{8\pi^3} \frac{\gamma r_e}{2} \int 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} d^3\mathbf{Q} | \psi_i, \sigma_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (15.3.20)$$

Moyenne sur les états électroniques Considérons d'abord l'électron non-apparié d'un seul atome en position \mathbf{r}_n . La partie spatiale de sa fonction d'onde sera notée $\phi(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n)$. On doit d'abord intégrer sur la partie spatiale de la fonction d'onde électronique, en supposant que les parties spatiales de l'état final et initial de l'électron sont identiques ($\phi_f = \phi_i = \phi$). En posant $\mathbf{R} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) - (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n)$ (fig. 15.4), l'élément de matrice $\mathcal{M}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f}$ s'écrit :

$$\mathcal{M}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} = \langle \mathbf{k}_d, \sigma_f | \frac{Y}{8\pi^3} \frac{\gamma r_e}{2} \int 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} \langle \phi_f | e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n)} | \phi_i \rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)} d^3\mathbf{q} | \mathbf{k}_i, \sigma_i \rangle \quad (15.3.21)$$

la partie dépendant de la fonction d'onde électronique vaut :

$$\begin{aligned} \langle \phi_f | e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n)} | \phi_i \rangle &= \int \phi^* \phi e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n)} d^3\mathbf{r}_e \\ &= \rho_n(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (15.3.22)$$

ou $\rho_n(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme de l'électron non-apparié de l'atome en \mathbf{r}_n . C'est la transformée de Fourier de la densité électronique d'électrons non-appariés $|\phi|^2$. Cette quantité est analogue au facteur de diffusion atomique introduit dans le calcul de la diffusion des rayons x, mais varie plus rapidement avec le vecteur \mathbf{Q} , car les électrons non-appariés sont sur les couches externes.

Moyenne sur les états neutroniques. On doit ensuite calculer la moyenne $\langle \mathbf{k}_d | \dots | \mathbf{k}_i \rangle$ sur la fonction d'onde neutronique :

$$\mathcal{M}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} = \frac{1}{8\pi^3} \langle \sigma_f | \frac{\gamma r_e}{2} \int 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} \rho_n(\mathbf{Q}) \left(\int e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right) d^3\mathbf{Q} | \sigma_i \rangle \quad (15.3.23)$$

On obtient alors en utilisant :

$$\int e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q} = \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (15.3.24)$$

$$\mathcal{M}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} = \langle \sigma_f | \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \sigma_i \rangle \quad (15.3.25)$$

Soit, en tenant compte de la diffusion nucléaire :

$$\mathcal{M}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} = \langle \sigma_f | b + \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} 2\sigma \cdot \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} | \sigma_i \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (15.3.26)$$

Longueur de diffusion magnétique. Cette expression montre que pour tenir compte de la diffusion magnétique, on doit ajouter à la longueur de diffusion nucléaire b_N une longueur de diffusion magnétique $b_m = 2\sigma \cdot \mathbf{A}$, soit :

$$b = b_N + 2\sigma \cdot \mathbf{A} \quad (15.3.27)$$

ou \mathbf{A} est un vecteur égal à :

$$\mathbf{A} = \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\mathbf{M}_{\perp}}{\mu_B} \quad (15.3.28)$$

On peut montrer que cette formule est aussi valable pour le moment magnétique orbital. L'ordre de grandeur de la section efficace de diffusion magnétique, donnée par le terme $\left(\frac{\gamma r_e}{2}\right)^2$ est le même que celle de la diffusion nucléaire (le terme en $r_e = 2.82 \cdot 10^{-15}$ m , intervient aussi dans la diffusion Thomson des rayons X, voir équation 11.3.11). La longueur de diffusion magnétique est donc proportionnelle au facteur de forme de l'électron non-apparié, $\rho_n(\mathbf{q})$, et à son moment magnétique en nombre de magnéton de Bohr.

15.3.4 Application aux structures magnétiques ordonnées

La diffusion magnétique des neutrons est la sonde idéale pour étudier les structures magnétiques, c'est-à-dire l'arrangement des moments magnétiques atomiques dans une structure. Nous allons considérer les exemples simples de diffusion des neutrons par un matériau ferromagnétique et par un matériau antiferromagnétique.

Ferromagnétisme. La géométrie utilisée est telle que le moment magnétique est orthogonal au vecteur de diffusion \mathbf{q} pour maximiser la diffusion (direction z). Le facteur de structure total b d'une maille s'écrit :

$$b = b_N + 2\sigma \cdot \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\mathbf{M}_{\perp}}{\mu_B} \quad (15.3.29)$$

En utilisant les relations :

$$\begin{aligned}
\langle\langle +|b|+\rangle\rangle &= \langle b_N \rangle + \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} \langle M_{\perp z} \rangle \\
\langle\langle -|b|-\rangle\rangle &= \langle b_N \rangle - \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} \langle M_{\perp z} \rangle \\
\langle\langle +|b|-\rangle\rangle &= \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} (\langle M_{\perp x} \rangle - i \langle M_{\perp y} \rangle) \\
\langle\langle -|b|+\rangle\rangle &= \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} (\langle M_{\perp x} \rangle + i \langle M_{\perp y} \rangle)
\end{aligned} \tag{15.3.30}$$

et le fait que la géométrie impose la nullité des termes de retournement de spin ($\langle M_{\perp z} \rangle = \langle M_{\perp} \rangle$, $\langle M_{\perp x} \rangle = \langle M_{\perp y} \rangle = 0$), les sections efficaces des deux processus de diffusion possibles sont, pour des neutrons non-polarisés :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{++} &= \frac{1}{2} \left(\langle b_N \rangle^2 + 2 \langle b_N \rangle \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B} + \left(\rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B} \right)^2 \right) \\
\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{--} &= \frac{1}{2} \left(\langle b_N \rangle^2 - 2 \langle b_N \rangle \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B} + \left(\rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B} \right)^2 \right)
\end{aligned} \tag{15.3.31}$$

La section efficace différentielle élastique est donc :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \sum_{hkl} \left(\langle b_N \rangle^2 + \left(\rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B} \right)^2 \right) e^{-2W} \delta(\mathbf{s} - \mathbf{G}_{hkl}) \tag{15.3.32}$$

Cette expression est la somme d'une intensité nucléaire et magnétique, qui est maximale aux positions des réflexions de Bragg. La diffraction supplémentaire est proportionnelle à l'aimantation moyenne totale.

Polarisation des neutrons. On peut polariser de deux façons les neutrons thermiques en utilisant la différence entre les deux sections efficaces de non-retournement de spin.

- On peut chercher un matériau ferromagnétique tel que $\langle b_N \rangle - \langle b_m \rangle = 0$ pour un vecteur de diffusion donné. C'est par exemple le cas d'un alliage $Co_{0.92}Fe_{0.08}$. Ce cristal servira alors de monochromateur et de polariseur.

- Comme les longueurs de diffusion sont différentes pour les processus de diffusion $|+\rangle \rightarrow |+\rangle$ et $|-\rangle \rightarrow |-\rangle$, les indices de réfraction et donc les angles critiques sont différents. Le faisceau réfléchi sera polarisé en se plaçant à un angle intermédiaire entre les deux angles critiques.

On peut utiliser les neutrons polarisés pour obtenir directement la densité de spins. En effet si on mesure les intensités diffractées pour les deux processus de diffusion $|+\rangle \rightarrow |+\rangle$ et $|-\rangle \rightarrow |-\rangle$ et qu'on les soustrait, on obtient :

$$2 \langle b_N \rangle \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\langle M_{\perp} \rangle}{\mu_B}, \tag{15.3.33}$$

qui permet, par transformée de Fourier inverse d'obtenir la densité de spins. Ceci n'est possible que grâce au terme d'interférence entre l'amplitude de diffusion nucléaire et l'amplitude de diffusion magnétique.

Antiferromagnétisme. On considère un antiferromagnétique unidimensionnel, de paramètre \mathbf{a} . On peut alors écrire simplement un facteur de structure total $F(\mathbf{s})$, caractéristique de l'ordre nucléaire et magnétique du système. Ce problème nécessite d'introduire une maille magnétique qui traduit la périodicité des moments magnétiques dans la structure. En se plaçant dans cette maille, ceci donne :

$$F(\mathbf{s}) = b + b_m + e^{i\pi h}(b - b_m) = b(1 + e^{i\pi h}) + b_m(1 - e^{i\pi h}) \quad (15.3.34)$$

en tenant compte de l'inversion du moment magnétique M , d'un site à l'autre. Le terme $b_m(1 - e^{i\pi h})$ s'appelle le facteur de structure magnétique.

- Si h est pair, on retrouve la contribution habituelle des noyaux, qui correspond à la maille nucléaire.

- Si h est impair, de nouvelles réflexions de Bragg apparaissent, uniquement dues à l'ordre magnétique : ce sont des réflexions magnétiques, caractéristiques de l'ordre antiferromagnétique. Dans cet exemple simple, les ordres nucléaires et magnétiques apparaissent à des vecteurs d'ondes différents : ils sont découplés spatialement.

Il faut ensuite faire la moyenne sur les différents types de processus de diffusion de spin. Pour un faisceau de neutrons non polarisé, la section efficace totale élastique magnétique est :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_M = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{++} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{+-} \right) + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{-+} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{--} \right). \quad (15.3.35)$$

L'intensité d'une raie magnétique est donc proportionnelle à l'aimantation moyenne *par site* :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_M &\sim 2\frac{1}{2} \left(\left(\rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} \langle M_{\perp z} \rangle \right)^2 + \left| \rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} (\langle M_{\perp x} \rangle - i \langle M_{\perp y} \rangle) \right|^2 \right) \\ &\sim \left(\rho_n(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2\mu_B} \right)^2 \langle M_{\perp} \rangle^2 \end{aligned} \quad (15.3.36)$$

à une température supérieure à la température de transition, il n'y a pas de réflexions magnétiques, mais le système fluctue (paramagnétisme), on mesure le régime de fluctuation du paramètre d'ordre. En-dessous de la température de transition, les réflexions apparaissent, proportionnelles au carré du paramètre d'ordre. Les exposants critiques correspondant à la transition de phase peuvent être mesurés de la même manière qu'avec la diffusion des rayons X.

Le fluorure de manganèse MnF_2 , cristallise dans la structure rutilé (voir fig. 15.5) de groupe d'espace $P4_2/mnm$ (conditions d'existence $(00l)$ $l = 2n$, $(h0l)$ $h + l = 2n$ et $(0kl)$ $k + l = 2n$). MnF_2 devient antiferromagnétique à basse température, les spins $\frac{5}{2}$ de Mn^{2+} s'ordonnent comme indiqué sur la figure. Cependant dans ce cas, comme la maille contient deux atomes de manganèse, la maille magnétique est la même que la maille nucléaire. La partie magnétique du facteur de structure total s'écrit alors :

$$F(\mathbf{s}) = b_m(1 - e^{i\pi(h+k+l)}). \quad (15.3.37)$$

Ce terme est non nul si :

$$h + k + l \text{ est impair.} \quad (15.3.38)$$

La figure 15.6 montre les diagrammes de poudre obtenus par diffraction de neutrons à température ambiante et à 23 K. À basse température, les raies (100) et (201) sont visibles et l'intensité de la raie (210) a augmenté. La raie (001), éteinte dans la phase haute température à cause de l'axe 4_2 , satisfait la condition 15.3.38. Cependant, quand les neutrons diffractent sur ce plan, le vecteur de diffusion est parallèle à la direction du moment magnétique ce qui entraîne une section efficace magnétique nulle pour cette raie car $\langle M_{\perp} \rangle = 0$. Les raies (100) et (010) sont éteintes par symétrie à haute température, ce qui permet de voir une faible diffusion diffuse dans la phase paramagnétique, correspondant aux fluctuations antiferromagnétiques. Contrairement à l'exemple précédent, certaines raies magnétiques apparaissent aux mêmes vecteurs d'onde que les raies nucléaires.

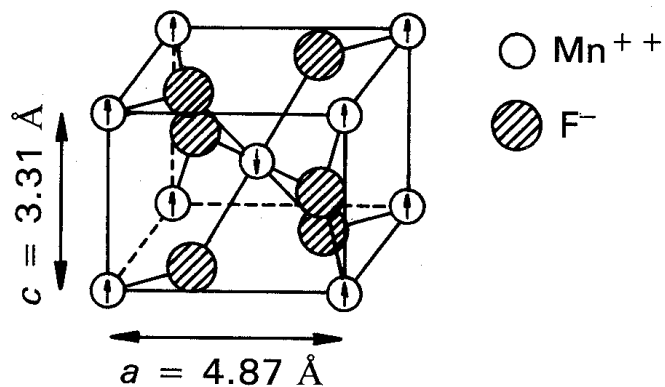


FIGURE 15.5 – Représentation schématique de la structure magnétique de MnF_2 dans sa phase antiferromagnétique.

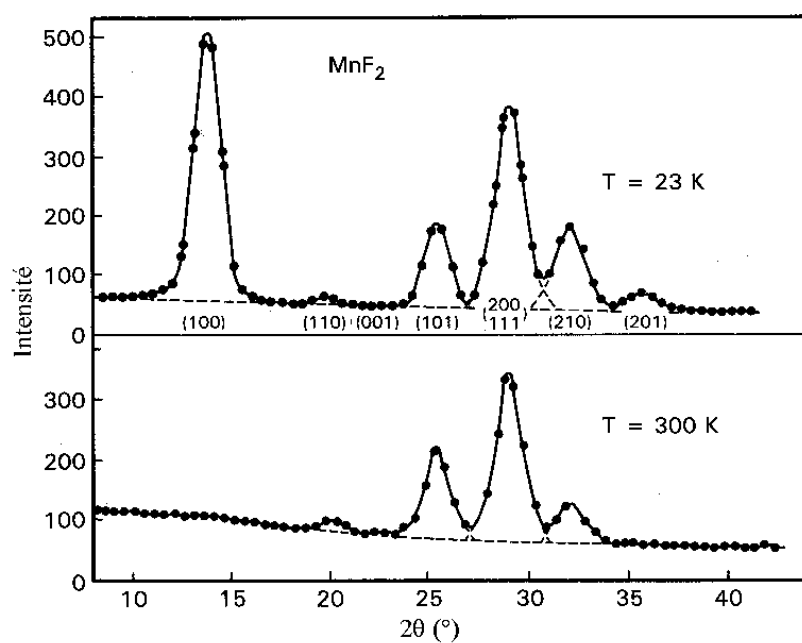


FIGURE 15.6 – Diagramme de diffraction neutronique d'une poudre de MnF_2 dans la phase paramagnétique (en bas) et antiferromagnétique (en haut).

Chapitre 16

Historique

16.1 Pasteur et l'asymétrie



Pasteur est né le 27 décembre 1822 à Dole (Jura). Il fut reçu à l'agrégation en 1846 et commença à travailler au laboratoire du chimiste Balard avec le biochimiste Auguste Laurent. Avec Laurent, Pasteur s'intéressa à la cristallographie et travailla sur « l'isomorphisme », théorie qui postulait que la ressemblance des cristaux traduisait la ressemblance de leurs molécules constitutives. Cette théorie était due au chimiste allemand Eilhard Mitscherlich. Celui-ci communiqua en 1844 un compte rendu à l'Académie des sciences dans lequel il comparait le pouvoir rotatoire des acides tartriques et paratartriques. On connaissait à cette époque deux formes d'acide tartrique. L'une, le tartre ordinaire, que l'on trouvait dans les tonneaux de vin et certains fruits, était connue depuis l'antiquité et analysée depuis le XVIII^e siècle. La seconde forme avait été découverte en 1819 dans des cuves à vin et dénommée *racémique* par Gay-Lussac. Le chimiste suédois Berzelius avait montré que ces deux formes avaient la même composition chimique et proposa le terme d'acide paratartrique pour la seconde. La notion d'isomérisation était née. Dans son communiqué à l'Académie, Mitscherlich montrait que : « Les acides tartriques et paratartriques, tout en ayant la même composition chimique, la même forme cristalline, le même poids spécifique, diffèrent par leur capacité à faire tourner le plan de la lumière polarisée. Le tartrate tourne le plan de la lumière, tandis que le paratartrate est indifférent. » Pasteur, guidé par ses connaissances de cristallographie, pensa que, comme pour le quartz, l'asymétrie était au centre du problème. En 1848, il observe d'abord que les cristaux de tartre, comme ceux de quartz, possèdent une facette plus allongée qui leur donne un aspect dissymétrique - on dirait « chiral » aujourd'hui. Il s'attend donc à ce que les cristaux d'acide paratartrique, optiquement inactifs, soient symétriques. Il découvre alors qu'une solution racémique cristallisée contient des cristaux asymétriques, et que ceux-ci sont de deux types, gauches et droits. Il sépare alors minutieusement ces cristaux

à la pince et montre qu'une solution obtenue à partir des cristaux gauches dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche et qu'une solution de cristaux droits le dévie vers la droite! Pasteur montre ainsi que le tartre existe sous deux formes, gauches et droites : il résout le problème de Mischerlich et fonde la stéréochimie. C'est une découverte fondamentale. Passant en revue les propriétés optiques d'un certain nombre de substances naturelles, il montre que seules les molécules de la vie sont chirales et proclame « L'asymétrie, c'est la vie! » Cette découverte amena Pasteur à une autre de ses brillantes découvertes. Constatant que certaines fermentations donnaient naissance à des molécules optiquement actives, il en déduisit que le processus à l'œuvre dans la fermentation était la vie elle-même. Pasteur avait déjà quitté l'étude des cristaux pour la biologie, ce qui le mena à l'étude des microorganismes et à la découverte des vaccins.

Pasteur reconnaissait lui-même que « Dans les champs de l'observation, le hasard ne favorise que les esprits préparés. » En effet, il n'existe que très peu de substances chirales dont la cristallisation du racémique donne des cristaux eux-mêmes chiraux, suffisamment gros pour être séparés manuellement. Le tartre en est une! De plus, la cristallisation du tartre ne donne lieu à un dédoublement des espèces cristallines que si la température n'excède pas 26 °C! Au-dessus de cette température, les cristaux sont symétriques. Néanmoins, cette expérience mit en lumière les talents d'observation de Pasteur, qui ne firent que se confirmer dans les années qui suivirent.

La notion de chiralité, découverte par Pasteur et dénommée ainsi par Lord Kelvin, 35 ans après la découverte de Pasteur, est fondamentale en biologie. Ainsi, la molécule de vitamine C n'est une vitamine que sous sa forme droite. L'importance de la chiralité dans les processus biologique n'est pas mieux illustrée que par la thalidomide. Dans sa forme droite, cette molécule est un relaxant conseillé pour les femmes enceintes et un puissant agent mutagène dans sa forme gauche! Dans les années 1950, le médicament synthétisé était imparfaitement purifié, ce qui donna lieu à des malformations congénitales.

On sait maintenant que toutes les molécules de la vie sont chirales et même homochirales (par exemple les acides aminés présents dans les protéines ont la même chiralité). C'est un des problèmes auxquels la loi de Curie semble ne pas s'appliquer. En effet les lois de la physique sont symétrique par rapport à la réflexion dans un miroir - à l'exception de l'interaction nucléaire faible qui brise cette symétrie - et ne devraient pas privilégier une chiralité plutôt que l'autre. Bien que l'on sache maintenant faire des « synthèses asymétriques », le mécanisme par lequel les molécules de la vie sur Terre sont chirales n'est pas élucidé. Pasteur s'intéressa à cette question puis l'abandonna quand il fut muté dans une autre institution où il étudia la fermentation. Bien lui en prit.

Pasteur est mort le 28 septembre 1895, quelques semaines avant que Röntgen ne découvre les rayons X.

16.2 Röntgen et les rayons X



Wilhelm Conrad Röntgen est né le 28 mars 1845 à Lennep (Allemagne). Il devint professeur à Würzburg en 1888 ou il étudia à partir de 1894 les rayons cathodiques comme beaucoup d'autres physiciens. À cette époque, on savait qu'une décharge électrique à l'intérieur d'un tube à vide provoquait l'émission de fluorescence à l'intérieur et sur les parois du tube. En 1878, Sir Williams Crookes avait montré à l'aide du « tube de Crookes » que des « rayons cathodiques » causaient cette fluorescence lorsqu'ils atteignaient la paroi du tube. La nature électronique de ces rayons cathodiques était encore inconnue et les physiciens accumulaient des données expérimentales autour de ce phénomène. Ainsi, Heinrich Hertz avait prouvé en 1892 que les rayons cathodiques pouvaient traverser une mince feuille de métal. Et en 1894, Philipp Lenard montrait qu'une mince feuille d'aluminium placée à la sortie du tube permettait aux rayons cathodiques de sortir de quelques centimètres dans l'air. On pouvait alors les détecter avec un écran phosphorescent.

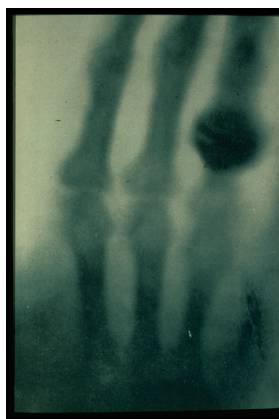


FIGURE 16.1 – La première radiographie : la main de Madame Röntgen en 1895.

Röntgen voulut alors savoir si les rayons cathodiques sortaient du tube même si celui-ci ne possédait pas de fenêtre en aluminium. Il pensait que la phosphorescence de l'écran était masquée par la fluorescence du verre, ce qui aurait empêché toute observation. Le 8 novembre 1895, il enveloppa son tube avec un carton noir et opaque et répéta l'expérience dans l'obscurité. Il aperçut alors à quelques mètres de son tube une faible lueur qui disparaissait et apparaissait quand il mettait le tube sous tension. Cette lueur venait de l'écran phosphorescent qu'il avait posé sur une table voisine. Röntgen comprit rapidement qu'il venait de faire une découverte prodigieuse et resta trois semaines dans son laboratoire pour étudier le

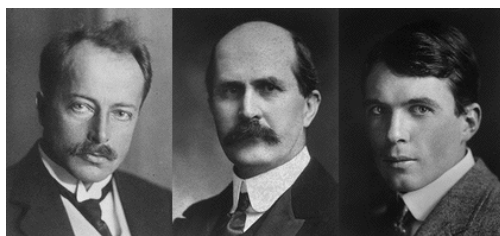
phénomène. Il détermina la plupart des propriétés de ces rayons par une série d'expériences rigoureuses qu'il publia dans un article intitulé : « Eine neue Art von Strahlen. Vorläufige Mitteilung. » (Une nouvelle sorte de rayons. Communication préliminaire). Dans cet article, Röntgen montra que les rayons X - il les dénomma ainsi car il ignorait leur nature - étaient invisibles, qu'ils n'étaient pas réfractés, qu'ils ionisaient l'air, qu'ils n'étaient pas déviés par un champ magnétique (à l'inverse des rayons cathodiques) et qu'ils traversaient toutes sortes de corps. C'est cette dernière propriété qui frappa le plus les esprits de l'époque. À la suite de la première radiographie - la radiographie de la main de Bertha, la femme de Röntgen - les applications médicales des rayons X apparurent dans les semaines qui suivirent la parution de l'article de Röntgen. Dans son premier article, Röntgen mentionne avoir essayé de faire diffracter les rayons X en les faisant traverser une fente fine sans y parvenir - l'expérience est délicate et ne fut réussie qu'en 1929. Ainsi, il ne comprit pas la nature électromagnétique des rayons X et il crut toujours que les rayons X étaient des ondes longitudinales. Röntgen reçut le premier prix Nobel de physique, en 1901.

La découverte des rayons X est une des découvertes les plus importantes des sciences. Ses applications médicales furent immédiates et l'utilisation des rayons X pour l'étude de la structure des cristaux, bien que relativement tardive, bouleversa ce qui ne s'appelait pas encore la physique des solides. Mais cette découverte est aussi majeure car elle en provoqua une autre, quelques mois plus tard : la découverte de la radioactivité.

À la lecture de l'article de Röntgen, Henri Poincaré, mathématicien mais aussi curieux de sciences physiques, remarqua que l'émission des rayons X était associée à la fluorescence du verre du tube. Henri Becquerel suggéra que certaines substances, devenant phosphorescentes sous l'action de la lumière visible, pouvaient elles aussi émettre des rayons X. Cette hypothèse se révéla fautive, mais l'entraîna à faire, en février 1896, l'expérience fondamentale suivante. Il mit un film dans une pochette opaque, posa dessus un sel d'uranium - connu pour ses propriétés de phosphorescence - et exposa l'ensemble à la lumière du soleil. Il développa le film et constata qu'il était impressionné. Cette première expérience semblait confirmer son hypothèse, Becquerel s'apprêta à la reproduire quand le ciel de Paris se couvrit. Il rangea le film et le sel dans un tiroir de son laboratoire. Quelques jours plus tard, Becquerel développa le film et constata que celui-ci était aussi impressionné que lors de sa première expérience. Comme les sels d'uranium n'avaient pas été exposés à la lumière, Becquerel en conclut que le rayonnement dégagé n'avait rien à voir avec la lumière, ni avec les rayons X. Il venait de découvrir la radioactivité...

Ainsi, comme Röntgen, Becquerel eut une part de chance dans sa découverte. Néanmoins, dans les deux cas, la découverte eut lieu à la suite d'un protocole expérimental rigoureux - qui ne devait rien à la chance - et les deux scientifiques ne laissèrent pas échapper ce qui était fondamentalement nouveau dans leurs résultats. « Dans les champs de l'observation, le hasard ne favorise que les esprits préparés. »

16.3 Max von Laue, William H. Bragg, W. Lawrence Bragg et la diffraction



Max von Laue est né le 9 octobre 1879 à Pfaffendorf, près de Coblenz (Allemagne). Il étudia et enseigna dans de nombreuses villes allemandes jusqu'en 1909, où il se trouvait à l'université de Munich. *A posteriori*, il apparaît que l'environnement scientifique de Laue à cette époque était propice à la découverte de la diffraction par les cristaux. En effet, si Max von Laue s'intéressait aux phénomènes d'interférences, son collègue Sommerfeld étudiait les mécanismes de production des rayons X et Groth était un spécialiste de la cristallographie. À cet époque la nature des rayons X était encore inconnue et les théories sur la nature corpusculaire ou ondulatoire des rayons X s'affrontaient. Cependant, les preuves expérimentales que les rayons X étaient des ondes électromagnétiques de très courte longueur d'onde s'accumulaient. Walter et Pohl avaient montré par des expériences d'interférence que si les rayons X étaient des ondes, leur longueur d'onde n'excédait pas 10^{-9} cm. C'est à l'occasion de la soutenance de thèse de P. Ewald que l'idée de la première expérience de diffraction germa. En 1912, P. Ewald préparait sa thèse de doctorat sous la direction de Sommerfeld sur l'étude de l'interaction de la lumière et d'un cristal. Von Laue réalisa alors que si un faisceau de rayons X rencontrait un cristal il devrait se produire un phénomène analogue à la diffraction de la lumière par un réseau. Bien que ses collègues ne semblèrent pas convaincus, il chargea W. Friedrich - un assistant de Sommerfeld - et un étudiant, P. Knipping de réaliser l'expérience. Après quelques essais infructueux, les deux expérimentateurs obtinrent le premier cliché de diffraction X de l'histoire, sur un cristal de sulfate de cuivre.

Von Laue interpréta de manière géométrique le phénomène de diffraction. En une seule expérience, von Laue, Friedrich et Knipping avaient la preuve de la nature ondulatoire des rayons X et de la structure atomique des cristaux.

Néanmoins, c'est aux Bragg père et fils qu'il appartient d'approprier la diffraction des rayons X pour l'étude des cristaux. à Cambridge, William Henry Bragg (le père) était un des chefs de file de la théorie corpusculaire des rayons X. Aussi, malgré l'expérience de Laue, William Lawrence Bragg (le fils) chercha une explication des expériences sur la blende en terme de particules. En particulier, il pensait que les rayons diffractés pouvaient être des électrons éjectés par les rayons X et canalisés par la structure cristalline. Des expériences complémentaires lui firent accepter l'interprétation de von Laue, mais il jugeait celle-ci inutilement compliquée. Observant la manière dont les taches de diffraction se déplaçaient lorsqu'on bougeait le cristal - comme une réflexion sur un miroir - il eut l'idée de considérer la diffraction comme une réflexion sur des plans réticulaires. Cette réflexion n'était cependant possible qu'à condition que la longueur d'onde, l'angle de diffraction et la distance interréticulaire satisfassent une relation devenue célèbre. Cette idée servit d'abord à montrer à partir des résultats de Laue que le réseau de la blende était cubique faces centrées. Puis une expérience sur le mica, dont la structure lamellaire se prêtait à cette expérience, confirma

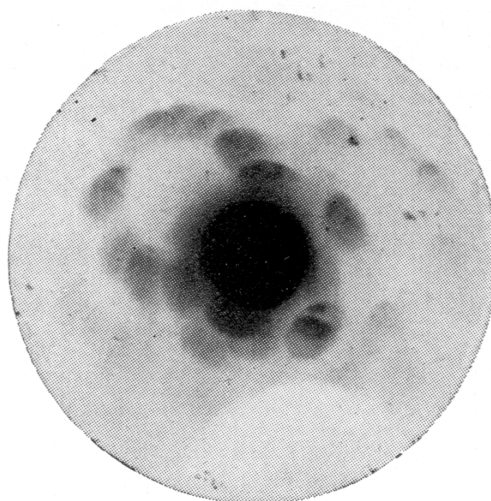


FIGURE 16.2 – Premier cliché réussi de diffraction des rayons X par un cristal, obtenu par Knipping au printemps 1912. Le cristal était du sulfate de cuivre CuSO_4 .

sa théorie. Grâce à cette simplification, les Bragg trouvèrent les premières structures : celles de KCl et de NaCl . Pendant l'été 1913, W. H. Bragg inventa le spectromètre, découvrit les raies caractéristiques du rayonnement du tube et ouvrit la porte à la spectrométrie X. Le spectromètre simplifia considérablement les expériences de diffraction et les structures de corps plus complexes comme ZnS , FeS_2 , CaF_2 et CaCO_3 furent déterminées. Dans les mois qui suivirent, toutes les bases de la théorie de la diffraction furent posées... Max von Laue eut le prix Nobel de physique en 1914, W. H. Bragg et W. L. Bragg l'année suivante.

Annexe A

Fonctions de corrélations

A.1 Fonction de corrélation densité-densité

Les calculs de section efficaces de diffusion font intervenir des fonction de corrélations densité-densité qu'il est nécessaire de définir.

La densité de particules est donnée par l'opérateur densité de particule qui s'exprime :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)). \quad (\text{A.1.1})$$

La fonction de corrélation densité-densité $P(\mathbf{r}, t)$, introduite au chapitre 12.3 s'exprime alors :

$$P(\mathbf{r}, t) = \langle \langle \rho(\mathbf{u}, t_0) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}, t_0 + t) \rangle_{\mathbf{u}} \rangle_{t_0}. \quad (\text{A.1.2})$$

En utilisant l'hypothèse ergodique ($\langle \dots \rangle_{t_0} = \langle \dots \rangle$), cette fonction de corrélation prend la forme :

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, t) &= \langle \langle \rho(\mathbf{u}, 0) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{u}} \rangle \\ &= \frac{1}{V(\mathbf{r})} \int_{V(\mathbf{r})} \langle \rho(\mathbf{u}, 0) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}, t) \rangle d^3 \mathbf{u}. \end{aligned}$$

où $V(\mathbf{r})$ est la fonction volume introduite au chapitre 12. En utilisant la définition de l'opérateur densité, on écrit :

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V(\mathbf{r})} \sum_{nn'} \int_{V(\mathbf{r})} \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t)) \rangle d^3 \mathbf{u}. \quad (\text{A.1.3})$$

Sans tenir compte des effets de volume ($V(\mathbf{r}) = V = Nv_a$, v_a volume moyen par atome), on définit classiquement la fonction de corrélation de paire dépendente du temps $G(\mathbf{r}, t)$ par :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{nn'} \int \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t)) \rangle d^3 \mathbf{u}. \quad (\text{A.1.4})$$

ce qui donne la relation

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{G(\mathbf{r}, t)}{v_a} \quad (\text{A.1.5})$$

A.2 Transformée de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$

En utilisant la représentation intégrale de $\delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t))$, on exprime $G(\mathbf{r}, t)$ sous une forme intégrale :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} \int \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t)) \rangle d^3 \mathbf{u} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{nn'} \int \int \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t))} \rangle d^3 \mathbf{q} d^3 \mathbf{u} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{nn'} \int \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t))} \rangle d^3 \mathbf{q}. \end{aligned}$$

La transformée de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$ s'obtient alors :

$$\begin{aligned} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d^3 \mathbf{r} dt &= \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{nn'} \int \langle e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_{n'}(t)} \rangle e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} e^{i\omega t} d^3 \mathbf{q}' dt \\ &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} \int \langle e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_{n'}(t)} \rangle \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') e^{i\omega t} d^3 \mathbf{q}' dt \\ &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} \int \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{n'}(t)} \rangle e^{i\omega t} dt \\ &= \sum_m \int \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{n+m}(t)} \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned}$$

où dans la dernière ligne la moyenne spatiale $\langle \dots \rangle_n$ a été effectuée.

On trouve bien la relation 15.1.28 :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d^3 \mathbf{r} dt \quad (\text{A.2.1})$$

En admettant que les opérateurs $A = \mathbf{r}_n(0)$ et $B = \mathbf{r}_{n'}(t)$ commutent (ce qui permet d'écrire $e^{A+B} = e^A e^B$), on peut donner à $G(\mathbf{r}, t)$ sa forme classique $G_{cl}(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} G_{cl}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{nn'} \int \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_{n'}(t) + \mathbf{r})} \rangle d^3 \mathbf{q} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_m \int \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_{n+m}(t) + \mathbf{r})} \rangle d^3 \mathbf{q}, \text{ soit,} \end{aligned}$$

$$\boxed{G_{cl}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n+m}(t) + \mathbf{r}_n(0))} \quad (\text{A.2.2})$$

qui montre que $G_{cl}(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r}$ est la probabilité d'avoir un atome en \mathbf{r}_n au temps 0 et un autre atome dans $d^3 \mathbf{r}$ autour de \mathbf{r}_{n+m} au temps t .

En ce qui concerne les rayons X, on utilise plutôt la fonction de corrélation de paire statique $g(\mathbf{r})$, relié à $G(\mathbf{r}, 0)$ par l'expression :

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{g(\mathbf{r})}{v_a}. \quad (\text{A.2.3})$$

Avec ces définitions on vérifie les conditions de normalisation :

$$\int G(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} = N \text{ et } \int \frac{g(\mathbf{r})}{v_a} d^3 \mathbf{r} = N - 1 \quad (\text{A.2.4})$$

Annexe B

Le théorème optique

La relation connue sous le nom de *théorème optique* relie la section efficace d'absorption d'un système diffuseur σ_{Tot} à la partie imaginaire de sa longueur de diffusion vers l'avant $b(0)$.

$$\sigma_{Tot} = \sigma_a + \sigma_d = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(b(0)) \quad (\text{B.0.1})$$

La démonstration la plus générale de ce théorème se fait à partir de la conservation du flux de particules (ou de l'énergie) lors du processus de diffusion. Pour rendre la démonstration indépendante du quanton (photon ou particule) il faut introduire un vecteur courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, vérifiant une relation classique de conservation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \text{div } \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{B.0.2})$$

Dans le cas d'un champ électromagnétique (photon), $\rho(\mathbf{r}, t)$ représente la densité d'énergie du champ. Pour une particule de fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité de probabilité de présence. L'application du théorème de Gauss à la formule précédente montre que la variation de l'énergie (de la probabilité) dans un volume donné est égale au flux de $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ à travers la surface limitant ce volume.

Pour un champ électromagnétique scalaire :

$$V(\mathbf{r}, t) = \text{Re} (U(\mathbf{r})e^{-i\omega t}), \quad (\text{B.0.3})$$

on montre [10] que la valeur moyenne $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ du courant sur une période T longue devant $1/\omega$ vaut :

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \rangle_T = \mathbf{J}(\mathbf{r}) = -i\beta (U^*(\mathbf{r})\nabla U(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})\nabla U^*(\mathbf{r})), \quad (\text{B.0.4})$$

où β est un réel positif sans importance ici.

Pour une particule, et en considérant les états stationnaires de diffusion, $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ est un courant de probabilité indépendant du temps qui satisfait l'équation [8, page 238] :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -i\frac{\hbar}{2m} (\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r})). \quad (\text{B.0.5})$$

Les équations B.0.4 et B.0.5 sont identiques, ce qui permet une démonstration générale du théorème optique. Nous garderons pour cela les notations de l'équation B.0.5, en prenant $\beta = \hbar/2m$.

On considère une onde plane incidente, dont l'amplitude complexe est donnée par :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{B.0.6})$$

Dans le cas d'une particule, le coefficient A est en général pris égal à $1/\sqrt{Y}$, où Y est un volume de référence, ce qui permet de normaliser la fonction d'onde. Cette onde subit une diffusion sur un centre diffuseur situé à l'origine. L'onde diffusée, loin de l'origine ($k_d r \gg 1$) est une onde sphérique qui s'exprime

$$\psi_d(\mathbf{r}) = A \frac{b(\mathbf{q})}{r} e^{ik_d r}, \quad (\text{B.0.7})$$

où $b(\mathbf{q})$ est la longueur de diffusion, *a priori* dépendente du vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. En régime permanent, le champ total vaut donc :

$$\psi(\mathbf{r}) = A(e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \frac{b(\mathbf{q})}{r} e^{ik_d r}), \quad (\text{B.0.8})$$

où on a pris $k = k_d = |\mathbf{k}_i|$. Dans la suite, et pour alléger l'écriture, nous prendrons $A = 1$.

Le principe du calcul est d'exprimer le courant $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ et de calculer son flux¹ \mathcal{F} à travers une sphère Σ de rayon R centrée sur diffuseur. Si on appelle \mathbf{n} le vecteur sortant normal à Σ , ce flux de courant vaut :

$$\mathcal{F} = \iint_{\Sigma} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} d\Sigma \quad (\text{B.0.9})$$

D'après l'expression du courant, \mathcal{F} se décompose en trois termes : le flux du courant de l'onde plane incidente \mathcal{F}_i , celui de l'onde diffusée \mathcal{F}_d et le terme dû à l'interférence entre les deux, \mathcal{F}' . Si le diffuseur est absorbant, ce flux est égal à $-\mathcal{F}_a$, le flux absorbé. On écrira donc :

$$\mathcal{F} = -\mathcal{F}_a = \mathcal{F}_i + \mathcal{F}_d + \mathcal{F}' \quad (\text{B.0.10})$$

Le flux de l'onde plane incidente est nul à travers la surface Σ . En effet, le courant $\mathbf{J}_i(\mathbf{r})$ est donné par :

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = i\beta(e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} i\mathbf{k}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} - \text{c.c.}) = -2\beta\mathbf{k}_i. \quad (\text{B.0.11})$$

Son flux à travers Σ est égal à l'intégrale de $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{n} = \cos 2\theta$ sur la sphère Σ (où θ est l'angle de diffusion), qui est évidemment nulle. Cette expression du courant incident permet de trouver que le flux Φ_i incident **sur le diffuseur** est égal à :

$$\Phi_i = \frac{\hbar k}{m} \quad (\text{B.0.12})$$

L'équation B.0.10 peut donc se réécrire :

$$-\mathcal{F}_a - \mathcal{F}_d = \mathcal{F}', \quad (\text{B.0.13})$$

ce qui traduit le fait que la diminution d'intensité due à l'absorption et la diffusion est due au terme d'interférence, qu'il s'agit de calculer. Ce terme \mathcal{F}' est le flux à travers Σ de :

$$-i\beta(e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \nabla \left(\frac{b(\mathbf{q})}{r} e^{ik_d r} \right) + i\mathbf{k}_i e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \left(\frac{b(\mathbf{q})}{r} e^{ik_d r} \right) - \text{c.c.}). \quad (\text{B.0.14})$$

1. On prendra garde à ne pas confondre le flux \mathcal{F} du **vecteur** $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ et le flux Φ de particules ou d'énergie. Pour une petite surface s , on a $\mathcal{F} = \Phi s$.

Le gradient de l'onde sphérique vaut :

$$\nabla \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) = \left(-\frac{\mathbf{r}}{r^3} + ik \frac{\mathbf{r}}{r^2} \right) e^{ikr} = \left(-\frac{\mathbf{r}}{r^3} + i \frac{\mathbf{k}_d}{r} \right) e^{ikr} \quad (\text{B.0.15})$$

Si la sphère d'intégration a un rayon R suffisamment grand ($\mathbf{r} = R\mathbf{n}$), le premier terme est négligeable devant le second et le terme d'interférence s'écrit :

$$\mathcal{F}' = \frac{\beta}{R} \iint_{\Sigma} \left((\mathbf{k}_d + \mathbf{k}_i) b(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - k_r)} - \text{c.c.} \right) \cdot \mathbf{n} d\Sigma. \quad (\text{B.0.16})$$

Cette intégrale peut s'évaluer en utilisant un théorème général [10] qui donne une approximation à grand R de l'intégrale suivante :

$$\frac{1}{R} \iint_{\Sigma} G(\mathbf{n}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} R)} d\Sigma \sim \frac{2i\pi}{k} [G(\mathbf{n}_i) e^{-ikR} - G(-\mathbf{n}_i) e^{-ikR}]. \quad (\text{B.0.17})$$

En prenant :

$$G(\mathbf{n}) = ((k\mathbf{n} + \mathbf{k}_i) b(\mathbf{q}) e^{ikR}) \cdot \mathbf{n}, \quad (\text{B.0.18})$$

on trouve :

$$\mathcal{F}' = 4i\pi\beta b(0) - 4i\pi\beta b^*(0) = -8\pi\beta \text{Im}b(0). \quad (\text{B.0.19})$$

En revenant aux définitions des sections efficaces d'absorption données par les équations 10.2.3 (pour un seul diffuseur) et 10.3.1 (en intégrant sur l'angle solide), on voit que les sections efficaces sont égales au rapport des flux de courant \mathcal{F} par le flux incident Φ_i . On trouve finalement le résultat :

$$\frac{\mathcal{F}_a + \mathcal{F}_d}{\Phi_i} = \sigma_a + \sigma_d = -\frac{\mathcal{F}'}{2\beta k} = \frac{8\pi\beta \text{Im}(b(0))}{2\beta k} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(b(0)), \quad (\text{B.0.20})$$

qui constitue le théorème optique.

Ce résultat montre que :

- la perte d'énergie des particules incidentes par absorption et diffusion est dû à l'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffusée
- c'est la composante de l'onde diffusée en quadrature avec l'onde incidente qui est responsable de cette diminution.

Ce dernier point, loin d'être évident, montre qu'une bonne théorie de la diffusion doit calculer une longueur de diffusion complexe. Ce n'est pas le cas de l'approximation cinématique, qui considère des longueurs de diffusion réelles, mais de manière cohérente néglige l'atténuation du faisceau incident par diffusion.

Annexe C

Calcul de la section efficace de diffusion

On considère la diffusion d'un quanton de vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et de vecteur d'onde diffusé \mathbf{k}_f sur une cible quelconque. Les fonctions d'onde et les énergies des états finaux et initiaux seront notées :

$$\begin{aligned} \text{état initial } |\psi_i\rangle &= |\mathbf{k}_i\alpha_i; \phi_i\rangle ; & \epsilon_i &= E_i + \mathcal{E}_i \\ \text{état final } |\psi_f\rangle &= |\mathbf{k}_f\alpha_f; \phi_f\rangle ; & \epsilon_f &= E_f + \mathcal{E}_f \end{aligned} \quad (\text{C.0.1})$$

$|\phi_i(\mathbf{r})\rangle$ et $|\phi_f(\mathbf{r})\rangle$ décrivent les états initiaux et finaux de la cible. $|\mathbf{k}_i\alpha_i\rangle$ et $|\mathbf{k}_f\alpha_f\rangle$ les états initiaux et finaux du quanton. Les grandeurs $\alpha_{i(f)}$ décrivent soit la polarisation $\mathbf{e}_{i(f)}$ des photons, soit l'état magnétique du neutron.

Dans le cas des neutrons, les fonctions d'onde sont égales à $\frac{1}{\sqrt{Y}}e^{i\mathbf{k}_{i(f)}\cdot\mathbf{r}}$ où Y est le volume de l'expérience. Ce volume sert à normaliser les fonctions d'onde des neutrons et à quantifier les états \mathbf{k} , mais il n'intervient pas dans le résultat final. Les photons sont décrits en deuxième quantification.

L'énergie totale de système est ϵ , somme de l'énergie de la cible E et de celle du quanton \mathcal{E} . Les transferts d'énergie et de quantité de mouvement sont :

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_f - E_i = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f \\ \hbar\mathbf{q} &= \hbar\mathbf{k}_f - \hbar\mathbf{k}_i \end{aligned} \quad (\text{C.0.2})$$

Au chapitre 10.3, nous avons défini la section efficace différentielle par :

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN}{\Phi_i d\Omega}} \quad (\text{C.0.3})$$

ou dN est le nombre de quantons diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ et Φ_i est le flux de quantons incidents. Ce flux est égal au produit de la densité par la vitesse, soit :

$$\text{Neutron} : \Phi_i = \frac{1}{Y} \frac{\hbar k_i}{M} \quad (\text{C.0.4})$$

$$\text{Photon} : \Phi_i = \frac{1}{Y} c \quad (\text{C.0.5})$$

La calcul du nombre de quantons diffusés se fait dans l'approximation de Born, dans laquelle on suppose que la particule ne diffuse qu'une seule fois sur le diffuseur. Une discussion complète de cette approximation se trouve par exemple dans [9, p. 15].

Le nombre dN_{if} de quantons diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ est donné par la règle d'or de Fermi, qui donne la probabilité de transition par unité de temps entre deux états d'un continuum, $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$:

$$dN_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle + \sum_m \frac{\langle \psi_f | H | \psi_m \rangle \langle \psi_m | H | \psi_i \rangle}{E_i - E_m} \right|^2 \rho(\mathcal{E}_f) d\Omega \quad (\text{C.0.6})$$

où $\rho(\mathcal{E}_f)$ est la densité d'états finals du quanton dans l'angle solide $d\Omega$, et $H = \mathcal{V}(\mathbf{r})$ est l'Hamiltonien d'interaction, qui dépend de la nature du quanton. Le développement en perturbation est poussé à l'ordre deux, la somme du deuxième terme étant faite sur tous les états intermédiaires $|\psi_m\rangle$.

Pour obtenir la section efficace totale il faut sommer sur tous les états finals possibles et moyenner sur les états initiaux de la cible et du quanton, de probabilité \mathcal{P}_i .

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Phi_i} \sum_i \mathcal{P}_i \sum_f \frac{dN_{if}}{d\Omega} \quad (\text{C.0.7})$$

Cette dernière opération revient à faire la moyenne statistique sur les états de la cibles, que nous noterons parfois $\langle \dots \rangle$.

C.1 Expression générale de la section efficace

Par définition $\rho(\mathcal{E}_f)d\mathcal{E}_fd\Omega$ est le nombre d'états du quanton diffusé dans $d\Omega$ avec l'énergie comprise entre \mathcal{E}_f et $\mathcal{E}_f + d\mathcal{E}_f$. C'est donc le nombre de vecteurs d'onde dans l'élément de volume $d^3\mathbf{k}_f = k_f^2 dk_f d\Omega$. Comme pour n'importe quel quanton $Y/(2\pi^3)$ est la densité d'état k , on a donc :

$$\rho(\mathcal{E}_f)d\mathcal{E}_fd\Omega = \frac{Y}{(2\pi)^3} k_f^2 dk_f d\Omega \quad (\text{C.1.1})$$

L'expression de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dépend du quanton. On a :

$$\text{Neutron} : \quad \mathcal{E}_f = \frac{\hbar^2}{2M} k_f^2 \quad \text{et} \quad d\mathcal{E}_f = \frac{\hbar^2}{M} k_f dk_f \quad (\text{C.1.2})$$

$$\text{Photon} : \quad \mathcal{E}_f = \hbar k_f c \quad \text{et} \quad d\mathcal{E}_f = \hbar c dk_f \quad (\text{C.1.3})$$

ce qui donne :

$$\begin{array}{l} \text{Neutron} : \quad \rho(\mathcal{E}_f) = \frac{Y}{(2\pi)^3} \frac{M}{\hbar^2} k_f \\ \text{Photon} : \quad \rho(\mathcal{E}_f) = \frac{Y}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar c} k_f^2 \end{array} \quad (\text{C.1.4})$$

La section efficace différentielle s'exprime donc :

$$\begin{array}{l} \text{Neutron} : \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_n = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{Y}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{M}{\hbar^2} \right)^2 |\langle \psi_f | H_n | \psi_i \rangle|^2 \\ \text{Photon} : \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ph} = \left(\frac{Y}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{k_f}{\hbar c} \right)^2 |\langle \psi_f | H_{ph} | \psi_i \rangle|^2 \end{array} \quad (\text{C.1.5})$$

Dans les deux cas, la section efficace différentielle partielle s'exprime, en utilisant la propriété de la distribution δ :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\mathcal{E}_f} \right) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (\text{C.1.6})$$

Dans le cas d'un atome situé à l'origine, les Hamiltonien d'interaction H sont les suivants :

$$\text{Neutron} : H_{neu} = \mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b\delta(\mathbf{r}) \quad (\text{C.1.7})$$

$$\text{Photon} : H_{ph} = \sum_{j=1}^Z \left(-\frac{e}{2m} (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j) + \frac{e^2}{2m} A^2(\mathbf{r}_j) \right) \quad (\text{C.1.8})$$

$\mathcal{V}(\mathbf{r})$ est le pseudo-potential de Fermi et b la longueur de diffusion du noyau, définis au § 15.1.2. \mathbf{p}_j et $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ sont l'impulsion de l'électron j de l'atome cible et le potentiel vecteur de l'onde incidente au point \mathbf{r}_j , respectivement.

Si la cible est constituée de N atomes, situés aux positions \mathbf{r}_n , et possédant Z_n électrons, situés en \mathbf{r}_{j_n} , on utilise l'approximation dite cinématique. Ceci revient à négliger les diffusions multiples dans la cible et l'atténuation du faisceau incident par diffusion. Les Hamiltonien d'interaction s'écrivent comme la somme des Hamiltonien atomiques H_n :

$$\text{Neutron} : H_{neu} = \sum_n \mathcal{V}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_n \frac{2\pi\hbar^2}{M} b_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (\text{C.1.9})$$

$$\text{Photon} : H_{ph} = \sum_n \sum_{j_n=1}^{Z_n} \left(-\frac{e}{m} (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{j_n}) + \frac{e^2}{2m} A^2(\mathbf{r}_{j_n})) \right) \quad (\text{C.1.10})$$

Dans la suite nous noterons l'Hamiltonien de photon $H_n = H_{1n} + H_{2n}$.

C.2 Photons : calcul de l'élément de matrice

C.2.1 Expression du potentiel vecteur

On considère d'abord un électron au point \mathbf{r} . Le potentiel vecteur en ce point s'écrit (voir par exemple réf. [9], p. 599) :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\mathbf{k}} \mathbf{e}_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 Y \omega_{\mathbf{k}}}} \left(a_{\alpha\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\alpha\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right). \quad (\text{C.2.1})$$

a et a^\dagger sont les opérateurs d'annihilation et de création qui agissent sur des états quantiques de la forme $|\dots n_{\mathbf{k}\mathbf{e}}, n_{\mathbf{k}'\mathbf{e}'} \dots\rangle$, donnant le nombre de photons dans les états $|\mathbf{k}, \mathbf{e}\rangle$. On a typiquement : $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ et $a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$.

Pour l'instant, aucune hypothèse n'a été faite sur le type de rayonnement envoyé sur la cible. Avant de restreindre les calculs au cas des rayons X, il est intéressant d'analyser les types de processus de diffusion possible à partir de l'Hamiltonien C.1.10.

Le terme de H_{1n} est linéaire en \mathbf{A} . D'après l'éq. C.2.1 ce terme est donc proportionnel aux opérateurs $a_{\alpha\mathbf{k}}$ et $a_{\alpha\mathbf{k}}^\dagger$. Au premier ordre en perturbation, ce terme décrit donc des processus d'émission ou d'absorption d'un photon par l'atome. Le terme H_{2n} , proportionnel à A^2 , décrit des processus par lesquels : deux photons sont créés ($a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger$), deux photons sont annihilés ($a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}$), et un photon est annihilé puis un autre crée ($a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger$). Ce dernier processus est un processus de diffusion. C'est ce terme qui domine la section efficace de diffusion et que nous allons considérer dans cet annexe.

Au deuxième ordre en perturbation, H_{1n} décrit un phénomène de diffusion en passant par un état intermédiaire : absorption d'un photon $|\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i\rangle$, puis émission d'un photon $|\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f\rangle$. Ces processus sont en général négligeables sauf s'ils sont résonants, c'est-à-dire que le photon incident a une énergie proche de l'énergie de liaison d'un électron.

C.2.2 Calcul de l'élément de matrice

On considère que le photon incident $(\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i)$ est diffusé par l'atome et passe dans l'état $(\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f)$. L'état quantique initial du rayonnement est donc décrit par le ket $|\mathbf{1}_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i}, \mathbf{0}_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f}\rangle$ et l'état final par le bra $\langle \mathbf{0}_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i}, \mathbf{1}_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f} |$. L'état initial de la cible est décrit par la fonction d'onde ϕ_i et l'état final par la fonction d'onde ϕ_f .

L'élément de matrice $\langle \psi_f | H_{ph} | \psi_i \rangle$ à calculer s'exprime donc :

$$\langle \psi_f | H_{ph} | \psi_i \rangle = \langle \mathbf{0}_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i}, \mathbf{1}_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f} | \langle \phi_f | \frac{e^2}{2m} A^2 | \phi_i \rangle | \mathbf{1}_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i}, \mathbf{0}_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f} \rangle \quad (\text{C.2.2})$$

Le terme A^2 contient des produits croisés d'opérateurs donc deux seulement détruiront un photon $(\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i)$ et créeront un photon $(\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f)$:

$$a_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i} a_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f}^\dagger e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} \text{ et } a_{\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f}^\dagger a_{\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.2.3})$$

En introduisant le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, on trouve que l'élément de matrice vaut :

$$\langle \psi_f | H_{ph} | \psi_i \rangle = \frac{e^2}{2m \epsilon_0 Y \sqrt{\omega_{\mathbf{k}_i} \omega_{\mathbf{k}_f}}} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_f) \langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_i \rangle \quad (\text{C.2.4})$$

On considère maintenant un atome au repos situé à l'origine. Celui-ci est supposé infiniment lourd, afin de négliger son recul, et donc tous ses états finaux d'impulsion non nulle possibles. Cette approximation n'est pas nécessaire mais elle permet de faire apparaître les paramètres pertinents de la diffusion par un atome. Ce cas correspond en effet à la diffraction par un cristal, pour laquelle le cristal en entier, et donc les atomes, recule de manière négligeable.

La section efficace s'exprime :

$$\begin{array}{l} \text{Neutron} : \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{neu} = \frac{k_f}{k_i} |b|^2 \\ \text{Photon} : \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ph} = \sum_f \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left| \langle \phi_f | \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | \phi_i \rangle \right|^2 \end{array} \quad (\text{C.2.5})$$

où l'on a introduit la section efficace différentielle de diffusion Thomson.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = b_{Th}^2 = (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_f)^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (C.2.6)$$

Remarquons que dans le cas des neutrons, cette section efficace ne tient pas compte de la diffusion magnétique, traitée au chapitre 15.3.

Dans le cas des rayons X, cette section efficace se divise en une section efficace « élastique » ou Thomson, où les états initiaux et finaux de la cible sont identiques, et une section efficace « inélastique » ou Compton, où l'état final de l'atome est dans un état excité. Un électron est éjecté de l'atome avant de subir le recul. Le terme de polarisation $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_f$ indique clairement que seule les diffusions $\sigma - \sigma$ et $\pi - \pi$ sont possibles : l'interaction que nous avons considéré ne fait pas tourner le plan de polarisation de la lumière.

C.3 Cas d'un atome à un électron

Pour un atome à un électron, la section efficace différentielle se simplifie. On suppose de plus que pour tous les états finaux $k_f \sim k_i$. Cette approximation consiste à dire que l'énergie des photons est très supérieure aux énergies de liaisons des électrons. En effet, la figure 11.5 permet de voir que dans ce cas, le photon diffusé par effet Compton à une énergie voisine de celle du photon incident. On trouve alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ph} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \sum_f |\langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_i \rangle|^2 \quad (C.3.1)$$

et en utilisant la relation de fermeture $\sum_f |\phi_f\rangle \langle \phi_f| = 1$:

$$\sum_f |\langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_i \rangle|^2 = \sum_f \langle \phi_i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1 \quad (C.3.2)$$

Ceci donne le résultat classique :

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ph} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th}} \quad (C.3.3)$$

La diffusion élastique correspond au cas où les états finaux et initiaux de l'atome sont identiques. Dans ce cas, la fonction d'onde électronique reste la même avant et après la diffusion. Le terme $\langle \phi_i | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_f \rangle$ est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_e(\mathbf{r})$ de l'atome : le facteur de diffusion atomique $f(\mathbf{q})$. Celui-ci s'exprime :

$$f(\mathbf{q}) = \langle \phi | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi \rangle = \int \phi(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (C.3.4)$$

On obtient alors la formule classique de la section efficace différentielle élastique (ou Thomson) de diffusion par un atome :

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ph,Thomson} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} f^2(\mathbf{q})} \quad (C.3.5)$$

La diffusion Compton est alors donnée par une simple différence :

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ph,Compton} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} (1 - f^2(\mathbf{q}))} \quad (\text{C.3.6})$$

On remarque simplement que si l'électron est libre, sa fonction d'onde est une onde plane et le facteur de diffusion est nul pour tout $\mathbf{q} \neq 0$: il n'y a pas de diffusion Thomson.

C.4 Cas d'un atome à plusieurs électrons

Le cas d'un atome à plusieurs d'électron est plus compliqué car la présence de plusieurs électrons donne naissance à des termes croisés $e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)}$ dans la section efficace totale. Seule la section efficace de diffusion élastique est calculable simplement, en exprimant l'élément de matrice à partir des fonctions d'ondes multi-électroniques $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z)$:

$$\langle \phi_f | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | \phi_i \rangle = \int \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z) \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z) d^3\mathbf{r} \quad (\text{C.4.1})$$

Comme chaque opérateur $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}$ n'agit que sur l'électron j , l'élément de matrice s'écrit :

$$\sum_j \int \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_Z \quad (\text{C.4.2})$$

$$= \sum_j \int \rho_{e,j}(\mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} d^3\mathbf{r}_j \quad (\text{C.4.3})$$

$$= \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (\text{C.4.4})$$

où $\rho_{e,j}(\mathbf{r}_j)$ est la densité électronique de l'électron j .

À condition que l'énergie des photons ne soit pas proche des énergies de liaison des électrons dans l'atome, la section efficace différentielle de diffusion Thomson est donc donnée par la formule classique :

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ph,Thomson} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} f^2(\mathbf{q})} \quad (\text{C.4.5})$$

qui est la même que la formule que nous avons obtenue par la méthode classique au § 11.3. Dans cette formule, $f(\mathbf{q})$ est le facteur de structure atomique, égal à la transformée de Fourier de la densité électronique totale $\rho_e(\mathbf{r})$.

C.5 Cas d'un ensemble d'atomes

On considère maintenant un ensemble de N atomes de Z_n électrons, situés aux positions \mathbf{r}_n . La section efficace différentielle de diffusion sur la cible dans l'état i s'exprime de manière

générale par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,ph} = \sum_f \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \left| \langle \phi_f | \sum_n \sum_{j_n} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{j_n}} | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (C.5.1)$$

où les états $|\phi_i\rangle = |\phi_1\dots\phi_N\rangle_i$ et $|\phi_f\rangle = |\phi_1\dots\phi_N\rangle_f$ sont des états initiaux et finaux de l'ensemble des atomes de la cible. Ces états décrivent la *position* et l'*état électronique* de l'atome. Les seuls processus de diffusion qui peuvent interférer sont les processus qui laissent invariants l'état électronique de l'atome. L'effet Compton, qui change l'état électronique, contribue de manière incohérente à la section efficace.

Ceci peut se voir algébriquement de la manière suivante. Notons $|\phi_f\rangle = |\phi_1\dots\phi'_{n'}\dots\phi_N\rangle_f$, un état dans lequel l'atome n' a subi un effet Compton et est passé dans l'état $\phi'_{n'}$. Comme cet état $|\phi_f\rangle$ est orthogonal à l'état initial $|\phi_i\rangle$, tous les termes :

$$\langle \phi_1\dots\phi'_{n'}\dots\phi_N |_f H_n | \phi_1\dots\phi_n\dots\phi_N \rangle_i \quad (C.5.2)$$

sont nuls sauf si $n = n'$. Il n'y a donc pas d'interférence entre les photons diffusés par effet Compton par des atomes différents. Comme il y a N atomes, les sections efficaces de diffusion Compton atomiques, notées $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{n,Compton}$, s'ajoutent.

Si les états électroniques initiaux et finaux sont les mêmes, le calcul est le même que pour la diffusion par un atome. Pour faire apparaître une expression simple de la section efficace, on suppose que les atomes sont immobiles. La section efficace différentielle vaut alors :

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,ph} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \left| \int \rho_{e,tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 + \sum_n \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{n,Compton}} \quad (C.5.3)$$

Cette expression montre clairement que la section efficace différentielle est la somme des sections efficaces atomiques inélastiques Compton, qui n'interfèrent pas, et de la section efficace Thomson, qui traduit un phénomène d'interférence entre les diffusions par tous les électrons de la cible. Dans la suite nous ne tiendrons pas compte du terme de diffusion Compton.

Pour aller plus loin, il faut introduire les mouvements des atomes. Les états de bases décrivent les positions de tous les atomes dans la cible et les position \mathbf{r}_n sont des opérateurs quantiques agissant sur ces états.

La section efficace différentielle devient :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,ph} = \sum_f \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \left| \langle \phi_f | \int \rho_{e,tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (C.5.4)$$

Si les électrons de valence sont négligés, la densité électronique totale peut se décomposer comme la somme des densités atomiques :

$$\rho_{e,tot}(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_{e,n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (C.5.5)$$

dont la transformée de Fourier fait apparaître les facteurs de diffusion atomiques $f_n(\mathbf{q})$. En introduisant sous l'intégrale la longueur de diffusion Thomson, l'expression générale de la section efficace différentielle partielle s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,ph} = \sum_f \frac{k_f}{k_i} \left| \langle \phi_f | \sum_n b_n(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (C.5.6)$$

Cette expression est générale quelque soit le type de quanton. Pour les rayons X, la longueur de diffusion atomique $b_n(\mathbf{q}) = b_{Th}f_n(\mathbf{q})$ dépend du vecteur de diffusion \mathbf{q} alors que pour les neutrons, cette longueur est constante.

Après une moyenne sur tous les états initiaux de la cible on obtient l'expression de la section efficace différentielle partielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_i \mathcal{P}_i \sum_f \left| \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (\text{C.5.7})$$

Dans cette expression, la fonction δ indique que la section efficace est calculée à une valeur *donnée* de $\hbar\omega$. La valeur de k_f est donc fixée et peut sortir de la sommation.

Annexe D

Cohérence d'un faisceau

Dans cette annexe, sont démontrées les formules utilisées dans le chapitre sur la cohérence des faisceaux de lumière : le théorème van Cittert-Zernike, les formules donnant l'intensité diffractée par les fentes d'Young puis par un corps de structure quelconque.

D.1 Théorème van Cittert-Zernike

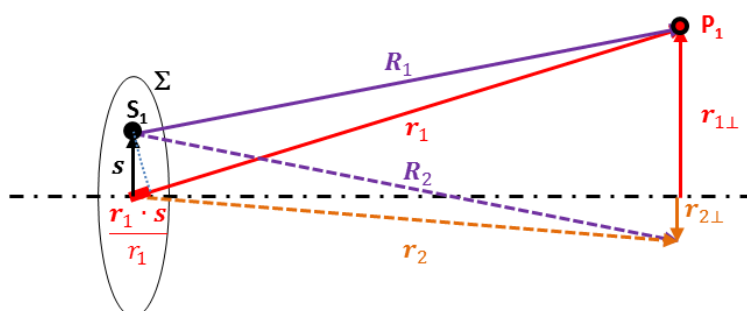


FIGURE D.1 – Géométrie utilisée pour le calcul de la propagation de $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$.

On considère une source Σ émettant un faisceau quasi-monochromatique, dont on veut calculer les propriétés aux points $P_i(\mathbf{r}_i)$ situés à des distances $R_i \simeq D$ de la source.

Pour démontrer le théorème van Cittert-Zernike il faut partir du principe d'Huygens-Fresnel adapté à notre problème, qui énonce que le champ créé en un point P_1 est la somme des champs d'ondes sphériques émises par tous les points S_1 de la source :

$$U(\mathbf{r}_1, t) = \frac{i}{\lambda} \int_{\Sigma} \frac{U(\mathbf{s}_1, t - R_1/c)}{R_1} d^2\mathbf{s}_1 \quad (\text{D.1.1})$$

où $R_1 = \overline{P_1 S_1}$ (voir Fig. D.1).

En substituant cette équation dans l'expression de la fonction de corrélation mutuelle (éq. 11.2.1) $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle U(\mathbf{r}_1, t)U^*(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle$, on exprime celle-ci en fonction de celle de

la source $\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau)$:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \left(\frac{k}{2\pi}\right)^2 \iint_{\Sigma} \frac{\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau - (\frac{R_2 - R_1}{c}))}{R_1 R_2} d^2 \mathbf{s}_1 d^2 \mathbf{s}_2 \quad (\text{D.1.2})$$

À condition que $(R_2 - R_1)/c < \tau_l$, le temps de cohérence de l'onde, on peut écrire¹ :

$$\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau - (\frac{R_2 - R_1}{c})) \simeq \Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau) e^{ik(R_2 - R_1)}. \quad (\text{D.1.3})$$

Comme les distances r_i sont grandes devant la taille de la source, un développement au premier ordre en s/r de $R_1 = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}_1|$ et $R_2 = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{s}_2|$ donne :

$$R_1 = r_1 - \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} \text{ et } R_2 = r_2 - \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{r_2}. \quad (\text{D.1.4})$$

Dans une situation réelle les termes $\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}/r$ valent quelques longueurs d'onde λ . Il est donc important de les conserver dans les termes de phase, mais pas dans les distances. On fera donc l'approximation donc $1/R \sim 1/r$.

On obtient alors la formule générale suivante, qui décrit la manière dont se propage la fonction de corrélation mutuelle :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \frac{e^{ik(r_2 - r_1)}}{r_1 r_2} \left(\frac{k}{2\pi}\right)^2 \iint_{\Sigma} \Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau) e^{ik(\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} - \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{r_2})} d^2 \mathbf{s}_1 d^2 \mathbf{s}_2 \quad (\text{D.1.5})$$

Pour obtenir le théorème, on calcule la fonction de corrélation instantée (à $\tau = 0$) et on suppose la source *incohérente* en écrivant :

$$\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau = 0) = I(\mathbf{s}_1) \delta(\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_1) \quad (\text{D.1.6})$$

En normalisant par le produit :

$$\sqrt{I(\mathbf{r}_1)} \sqrt{I(\mathbf{r}_2)} = \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \tau = 0)^{1/2} \Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2, \tau = 0)^{1/2} = \frac{1}{r_1 r_2} \left(\frac{k}{2\pi}\right)^2 \int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) d^2 \mathbf{s} \quad (\text{D.1.7})$$

on obtient la facteur de cohérence complexe $\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) = e^{ik(r_2 - r_1)} \frac{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) e^{-ik(\frac{\mathbf{r}_2}{r_2} - \frac{\mathbf{r}_1}{r_1}) \cdot \mathbf{s}} d^2 \mathbf{s}}{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) d^2 \mathbf{s}} \quad (\text{D.1.8})$$

Cette équation constitue le Théorème de van Cittert-Zernike.

Une dernière simplification peut être obtenue en remarquant d'abord que $\frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}}{r_i} = \frac{\mathbf{r}_{\perp i} \cdot \mathbf{s}}{r_i}$ où $\mathbf{r}_{\perp i}$ est la composante de \mathbf{r}_i orthogonale à la direction de propagation du faisceau (voir Fig. D.1). En utilisant ensuite la faible divergence du faisceau et l'éloignement de la source, on peut considérer que l'onde est plane : $k(r_2 - r_1) = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. On obtient finalement :

$$\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \frac{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) e^{-ik(\frac{\mathbf{r}_{\perp 2}}{r_2} - \frac{\mathbf{r}_{\perp 1}}{r_1}) \cdot \mathbf{s}} d^2 \mathbf{s}}{\int_{\Sigma} I(\mathbf{s}) d^2 \mathbf{s}} \quad (\text{D.1.9})$$

1. Cette approximation se comprend en considérant le champ $U(\mathbf{r}, t) \simeq e(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t}$ comme le produit d'un terme $e^{i\omega t}$, décrivant l'oscillation principale du champ à la pulsation ω , et d'une fonction « enveloppe » $e(\mathbf{r}, t)$ variant plus lentement dans le temps. On peut alors écrire : $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle e(\mathbf{r}_1, t) e^*(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle e^{-i\omega \tau}$, où $\langle e(\mathbf{r}_1, t) e^*(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle$ est une fonction variant à l'échelle du temps de cohérence de l'onde. Si $\tau < \tau_l$, cette fonction reste égale à sa valeur en $\tau = 0$ et donc : $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) \simeq \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) e^{-i\omega \tau}$.

D.2 Diffraction par un faisceau partiellement cohérent

D.2.1 Les fentes d'Young

On considère une paire de fentes horizontales identiques situées aux points $P_1(\mathbf{r}_1)$ et $P_2(\mathbf{r}_2)$ avec $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{a}$, ayant des ouvertures négligeables devant la longueur d'onde du faisceau incident (voir Fig. D.2), dont la direction de propagation est donnée par son vecteur d'onde \mathbf{k} . Le diagramme de diffraction est mesuré en des points $M(\mathbf{r})$, situés à des distances R_1 et R_2 des fentes. Le champ $U(\mathbf{r}, t)$ au point M , s'écrit comme la somme des champs issus des fentes 1 et 2 :

$$U(\mathbf{r}, t) = K_1 U(\mathbf{r}_1, t - R_1/c) + K_2 U(\mathbf{r}_2, t - R_2/c), \quad (\text{D.2.1})$$

où K_1 et K_2 sont des coefficients qui dépendent de la taille des fentes et de la géométrie de l'expérience ; ce sont des nombres imaginaires, d'après le principe d'Huygens-Fresnel (éq. D.1.1).

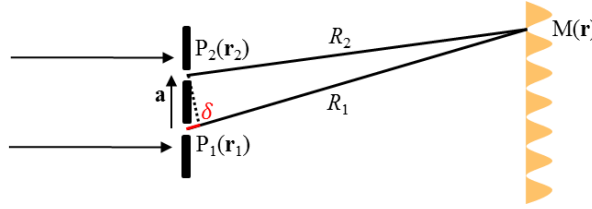


FIGURE D.2 – Géométrie des fentes d'Young.

L'intensité diffractée est la moyenne temporelle (prise sur un temps supérieur au temps de cohérence de l'onde) de l'intensité instantanée :

$$I(\mathbf{r}) = \langle U(\mathbf{r}, t) U^*(\mathbf{r}, t) \rangle_t \quad (\text{D.2.2})$$

En substituant l'expression D.2.1 on obtient :

$$I(\mathbf{r}) = |K_1|^2 \langle I(\mathbf{r}_1) \rangle_t + |K_2|^2 \langle I(\mathbf{r}_2) \rangle_t \quad (\text{D.2.3})$$

$$+ 2 \operatorname{Re}(K_1 K_2^* \langle U(\mathbf{r}_1, t - R_1/c) U^*(\mathbf{r}_2, t - R_2/c) \rangle_t). \quad (\text{D.2.4})$$

Les deux premiers termes sont respectivement égaux aux intensités $I_1(\mathbf{r})$ et $I_2(\mathbf{r})$ diffusées par les fentes 1 et 2 *seules*. En introduisant la fonction de corrélation mutuelle $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, (R_1 - R_2)/c)$ le troisième terme s'exprime comme la partie réelle de :

$$K_1 K_2^* \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, (R_1 - R_2)/c) = K_1 K_2^* \sqrt{I(\mathbf{r}_1)} \sqrt{I(\mathbf{r}_2)} \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, (R_1 - R_2)/c) \quad (\text{D.2.5})$$

$$= \sqrt{I_1(\mathbf{r})} \sqrt{I_2(\mathbf{r})} \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, (R_1 - R_2)/c), \quad (\text{D.2.6})$$

où l'on a utilisé le fait que $K_1 K_2^* = |K_1| |K_2|$.

En remarquant que $R_1 - R_2$ est la différence de marche δ entre les faisceaux diffusés (voir Fig. D.2), on obtient finalement l'expression de l'intensité diffractée en fonction de la fonction de cohérence $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)$:

$$I(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) + 2 \sqrt{I_1(\mathbf{r})} \sqrt{I_2(\mathbf{r})} \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c) \quad (\text{D.2.7})$$

Comme la taille des fentes est faible devant leur séparation a , les variations d'intensité de $I_1(\mathbf{r})$ et $I_2(\mathbf{r})$ sont *a priori* faibles devant celles de $I(\mathbf{r})$. La variation principale de l'intensité diffractée, les franges d'interférence, est donc due à la dépendance de $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)$ en fonction de δ . Pour les mettre en évidence, on utilisera un argument de la ref. [36].

Si la source est quasi-monochromatique de pulsation ω , la fonction de cohérence complexe peut s'exprimer (voir note p. 236) :

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = |\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)| e^{i\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)} e^{-i\omega\tau}, \quad (\text{D.2.8})$$

où les fonctions $|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)|$ et $\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ varient lentement en fonction de τ , c'est à dire à l'échelle du temps de cohérence τ_l de l'onde incidente. La phase $\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ peut par exemple représenter la différence de phase $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ de l'onde incidente en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , qui est non nulle si la direction de celle-ci n'est pas normale au plan des fentes.

L'intensité diffractée s'exprime alors :

$$I(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) + 2\sqrt{I_1(\mathbf{r})}\sqrt{I_2(\mathbf{r})}|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)|\cos[\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c) - k\delta]. \quad (\text{D.2.9})$$

Le terme en cosinus varie rapidement en fonction de la position \mathbf{r} par l'intermédiaire du terme $k\delta$ et change de signe quand δ varie d'une longueur d'onde λ . Cette variation est responsable des franges d'interférence.

On exprime alors les extrema de l'intensité au voisinage d'un point $M(\mathbf{r})$ par :

$$I_{max}(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) + 2|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)|\sqrt{I_1(\mathbf{r})}\sqrt{I_2(\mathbf{r})} \quad (\text{D.2.10})$$

$$I_{min}(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) - 2|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)|\sqrt{I_1(\mathbf{r})}\sqrt{I_2(\mathbf{r})}, \quad (\text{D.2.11})$$

ce qui permet d'obtenir la visibilité des franges (Eq. 12.2.4) :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = 2|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)| \left[\sqrt{\frac{I_1(\mathbf{r})}{I_2(\mathbf{r})}} + \sqrt{\frac{I_2(\mathbf{r})}{I_1(\mathbf{r})}} \right]^{-1}, \quad (\text{D.2.12})$$

Si les fentes sont identiques et reçoivent la même intensité incidente, $I_1(\mathbf{r})$ est égale à $I_2(\mathbf{r})$ et on obtient la formule générale :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = |\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \delta/c)|. \quad (\text{D.2.13})$$

Comme on ne connaît pas d'expression générale de la fonction de cohérence, il faut faire quelques hypothèses pour comprendre son effet sur la figure de diffraction. La première est l'hypothèse d'homogénéité de la source $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \gamma(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \tau)$, parfois appelée source modèle de Shell, qui permet d'écrire $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = |\gamma(\mathbf{a}, \delta/c)|$. La deuxième est l'hypothèse de réductibilité (voir §11.2) permettant de séparer les effets spatiaux et temporels. Finalement, on choisit des formes simples pour le facteur de cohérence complexe et la fonction de cohérence temporelle pour écrire :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = e^{-\frac{1}{2}(a/\xi_t^G)^2} e^{-|R_1 - R_2|/\xi_l}. \quad (\text{D.2.14})$$

Remarquons que pour un détecteur situé à une distance L grande devant a (régime de Fraunhofer), on a $|R_1 - R_2| \simeq L \sin 2\theta$.

À partir de cette formule, on peut voir clairement l'effet de la cohérence sur le diagramme de diffraction. Une cohérence transverse partielle diminue la visibilité des franges d'interférence de la même manière sur tout le diagramme de diffraction. Par contre, une faible cohérence longitudinale ne la diminue qu'aux grands angles de diffraction 2θ , quand la différence de marche δ devient comparable à ξ_l .

D.2.2 Cas général

On considère un objet illuminé par un faisceau de rayons X issu d'une source Σ située à la distance D , de taille faible devant D . Le champ au temps t sur le détecteur situé au point $M(\mathbf{r})$ à une distance L du centre de l'échantillon, diffusé par la densité électronique au point $P_1(\mathbf{r}_1)$ vaut :

$$dU(\mathbf{r}, t) = -b_{th} \frac{U(\mathbf{r}_1, t - \frac{\overline{MP_1}}{c})}{\overline{MP_1}} \rho(\mathbf{r}_1) d^3 \mathbf{r}_1 \quad (\text{D.2.15})$$

où $U(\mathbf{r}_1, t - \frac{\overline{MP_1}}{c})$ est le champ retardé au point P_1 . La valeur de ce champ, s'il est issu du point source situé en \mathbf{s}_1 vaut :

$$U(\mathbf{r}_1, t - \frac{\overline{MP_1}}{c}) = \frac{i}{\lambda} \int_{\Sigma} \frac{U(\mathbf{s}_1, t - \frac{\overline{MP_1}}{c} - \frac{R_1}{c})}{R_1} d^2 \mathbf{s}_1 \quad (\text{D.2.16})$$

Sans préjuger de la cohérence de la source, on écrit que la valeur du champ est la somme sur tous les chemins possibles de diffusion. Elle est donc donnée par l'intégrale :

$$U(\mathbf{r}, t) = -b_{th} \frac{i}{\lambda} \int_V \int_{\Sigma} \rho(\mathbf{r}) \frac{U(\mathbf{s}_1, t - \frac{\overline{MP_1 + R_1}}{c})}{R_1 \overline{MP_1}} d^2 \mathbf{s} d^3 \mathbf{r} \quad (\text{D.2.17})$$

Le module du champ au carré $|U(\mathbf{r}, t)|^2$ s'exprime donc par la formule :

$$\frac{b_{th}^2}{\lambda^2} \iint_V \iint_{\Sigma} \frac{U(\mathbf{s}_1, t - \frac{\overline{MP_1 + R_1}}{c}) U^*(\mathbf{s}_2, t - \frac{\overline{MP_2 + R_2}}{c})}{R_1 \overline{MP_1} R_2 \overline{MP_2}} d^2 \mathbf{s}_1 d^2 \mathbf{s}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (\text{D.2.18})$$

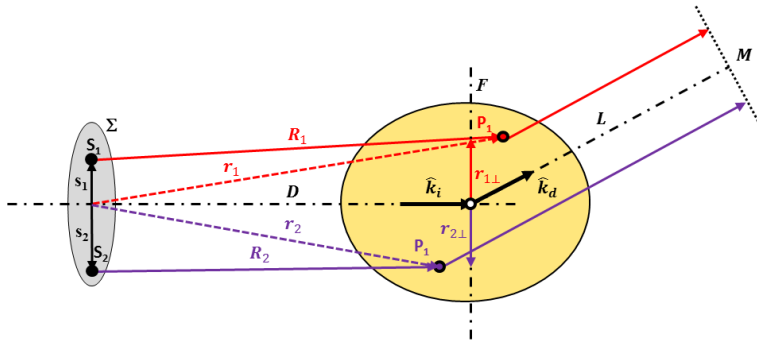


FIGURE D.3 – Géométrie utilisée pour le calcul de la diffraction par une source partiellement cohérente.

Les distances apparaissant au dénominateur seront par la suite approximées par les distances moyennes L et D . L'intensité mesurée pendant un temps supérieur au temps de cohérence du faisceau (quelques ~ 10 fs en pratique), s'obtient en prenant la moyenne temporelle de cette expression. Comme les propriétés des rayons X incidents et ceux du système étudié sont indépendantes, les moyennes temporelles des densités électroniques et des champs sont découplées ; la moyenne des champs fait apparaître la fonction de corrélation mutuelle :

$$\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \frac{\overline{MP_1} - \overline{MP_2} + R_1 - R_2}{c}). \quad (\text{D.2.19})$$

Du côté du détecteur, on utilise l'approximation de Fraunhofer (champ lointain), ce qui donne :

$$\overline{MP_1} - \overline{MP_2} = -\hat{\mathbf{k}}_d \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (\text{D.2.20})$$

où $\hat{\mathbf{k}}_d$ est le vecteur unitaire dans la direction de \mathbf{k}_d .

Du côté de la source, les développements déjà utilisés (eq. D.1.4) permettent d'écrire :

$$R_1 - R_2 = \hat{\mathbf{k}}_i \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} + \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{r_2}. \quad (\text{D.2.21})$$

La fonction de corrélation mutuelle à considérer vaut donc :

$$\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \frac{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\omega} - \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{cr_1} + \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{cr_2}) \quad (\text{D.2.22})$$

Comme le terme $-\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} + \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{r_2}$ est bien plus petit que la longueur de cohérence longitudinale, on peut utiliser l'éq. (D.1.3) pour obtenir une l'expression :

$$\Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \frac{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\omega}) e^{ik(\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} - \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}_2}{r_2})}. \quad (\text{D.2.23})$$

Il faut maintenant intégrer cette expression sur tous les points de la source. En utilisant le fait que l'objet est petit devant la distance D , la relation D.1.5 permet de voir que cette intégrale est voisine de celle donnant la fonction de corrélation mutuelle en des points situés sur le même plan (le plan F de la figure D.3), c'est-à-dire tels que $r_1 \simeq r_2$:

$$\Gamma(\mathbf{r}_{1\perp}, \mathbf{r}_{2\perp}, \tau) = \frac{1}{D^2} \left(\frac{k}{2\pi}\right)^2 \iint_{\Sigma} \Gamma(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \tau) e^{ik(\frac{\mathbf{r}_{1\perp} \cdot \mathbf{s}_1}{r_1} - \frac{\mathbf{r}_{2\perp} \cdot \mathbf{s}_2}{r_2})} d^2\mathbf{s}_1 d^2\mathbf{s}_2 \quad (\text{D.2.24})$$

La section efficace de diffusion différentielle (voir §11.3) s'obtient à partir de la relation D.2.18, en rapportant $|U(\mathbf{r}, t)|^2$ à $1/L^2$ et au carré du champ incident sur l'échantillon que l'on supposera constant, comme au §12. L'intensité s'obtient alors en divisant par b_{th}^2 :

$$I(\mathbf{q}) = \iint_V \gamma(\mathbf{r}_{1\perp}, \mathbf{r}_{2\perp}, \frac{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\omega}) \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle_t d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (\text{D.2.25})$$

Cette expression est en fait une généralisation de la formule D.2.7, appliquée à toute les paires d'atomes du corps. Pour s'en convaincre, considérons un corps monoatomique. En utilisant l'approximation classique pour la densité électronique et le même type de calcul que pour obtenir les éqs. 12.3.10, on trouve :

$$I(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2 \int \gamma(\mathbf{r}_{\perp}, \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{\omega}) \langle C(\mathbf{r}) \rangle_t d^3\mathbf{r} \quad (\text{D.2.26})$$

où $C(\mathbf{r}) = \int_{V(\mathbf{r})} \rho_a(\mathbf{u}) \rho_a(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d^3\mathbf{u}$ et, comme au paragraphe précédent, on a considéré une source modèle de Schell.

Pour une paire d'atomes distants de \mathbf{a} comme les fentes d'Young, $C(\mathbf{r}) = \delta_{-\mathbf{a}} + 2\delta_0 + \delta_{\mathbf{a}}$. On trouve donc, en utilisant les propriétés $\gamma(\mathbf{0}, 0) = 0$ et $\gamma(\mathbf{r}, \tau) = \gamma^*(-\mathbf{r}, -\tau)^2$ et en

2. Cette dernière propriété s'obtient en écrivant $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle U(\mathbf{r}_2, t + \tau) U^*(\mathbf{r}_1, t) \rangle_t^*$ et en posant $t' = t + \tau$ pour que $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle U(\mathbf{r}_2, t') U^*(\mathbf{r}_1, t' - \tau) \rangle_{t'} = \Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, -\tau)^*$.

appelant $I_a(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2$ l'intensité diffusé par un atome seul. :

$$I(\mathbf{q}) = 2I_a(\mathbf{q})\gamma(\mathbf{0}, 0) + I_a(\mathbf{q}) \left(\gamma(-\mathbf{a}, \frac{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{\omega}) + \gamma(\mathbf{a}, \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{\omega}) \right) \quad (\text{D.2.27})$$

$$= 2I_a(\mathbf{q}) + 2I_a(\mathbf{q}) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{a}, \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{\omega}). \quad (\text{D.2.28})$$

Cette équation est l'exacte analogue de l'éq. D.2.7 si on remarque que $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}/\omega = \delta/c$.

En supposant comme précédemment que la fonction de cohérence est réductible, c'est-à-dire que $g_t(\tau) = \exp i\omega\tau |g_t(\tau)|$, on obtient la formule générale :

$$I(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2 \int \mu(\mathbf{r}_\perp) \left| g_t\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{\omega}\right) \right| \langle C(\mathbf{r}) \rangle_t e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (\text{D.2.29})$$

Annexe E

Calcul des formules de Van Hove

Pour un ensemble d'atomes de longueur de diffusion b_n la section efficace différentielle partielle s'écrit (voir Annexe C) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_i \mathcal{P}_i \sum_f \left| \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (\text{E.0.1})$$

En utilisant le développement de la fonction $\delta(\omega)$:

$$\delta(\omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t}, \quad (\text{E.0.2})$$

on écrit :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_i = \frac{k_f}{k_i} \sum_f \frac{1}{\hbar} \int \frac{dt}{2\pi} \langle \phi_i | \sum_n b_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle e^{i\frac{E_f - E_i}{\hbar} t} e^{i\omega t}, \quad (\text{E.0.3})$$

où la section efficace différentielle partielle a été restreinte à sa valeur pour un état initial ϕ_i pour alléger les notations. On utilise ensuite les relations suivantes :

$$e^{i\frac{E_i}{\hbar} t} | \phi_i \rangle = e^{i\frac{H_c}{\hbar} t} | \phi_i \rangle \text{ et } \langle \phi_f | e^{-i\frac{E_f}{\hbar} t} = \langle \phi_f | e^{-i\frac{H_c}{\hbar} t},$$

car les états $|\phi_i\rangle$ et $|\phi_f\rangle$ sont des états propres de la cible d'hamiltonien H_c . On introduit l'opérateur d'Heisenberg $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(t)}$ (réf. [8] Chap. III) qui vaut :

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(t)} = e^{i\frac{H_c}{\hbar} t} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} e^{-i\frac{H_c}{\hbar} t}, \quad (\text{E.0.4})$$

ce qui donne

$$\langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} | \phi_i \rangle e^{i\frac{E_f - E_i}{\hbar} t} = \langle \phi_f | e^{i\frac{H_c}{\hbar} t} \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} e^{-i\frac{H_c}{\hbar} t} | \phi_i \rangle = \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(t)} | \phi_i \rangle, \quad (\text{E.0.5})$$

soit

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_i = \frac{k_d}{k_i} \sum_f \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \langle \phi_i | \sum_n b_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(0)} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | \sum_n b_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(t)} | \phi_i \rangle e^{i\omega t}, \quad (\text{E.0.6})$$

en remarquant que le premier terme est pris en $t = 0$.

Somme sur les états finaux. Cette expression de la section efficace peut être simplifiée en utilisant la relation de fermeture

$$\sum_f |\phi_f\rangle \langle \phi_f| = 1. \quad (\text{E.0.7})$$

On obtient alors :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_i = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \langle \phi_i | \sum_{nn'} b_n b_{n'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{n'}(t)} | \phi_i \rangle e^{i\omega t} \quad (\text{E.0.8})$$

Moyenne sur les états initiaux. On doit maintenant faire la moyenne sur les états initiaux ϕ_i de la cible (on peut aussi dire qu'on moyenne sur un temps initial t_0). Cette moyenne statistique est notée $\langle \dots \rangle$:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \left\langle \sum_{nn'} b_n b_{n'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{n'}(t)} \right\rangle e^{i\omega t} \quad (\text{E.0.9})$$

Moyenne spatiale. En suivant le même raisonnement que pour la diffusion des rayons X on pourrait introduire la fonction volume $V(\mathbf{r})$ pour prendre en compte exactement des bornes des sommes. Les formules de Van Hove s'obtiennent en faisant l'approximation $V(\mathbf{r}) \sim V$. On obtient :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{2\pi\hbar} \int \sum_m \langle b_n b_{n+m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{n+m}(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n(0)} \rangle e^{i\omega t} dt} \quad (\text{E.0.10})$$

Dans cette expression, la moyenne $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne spatiale et statistique comme au chapitre 14.

Ce résultat est remarquable car il s'applique aux deux types de quantons en changeant b_n en $b_{Th} f_n(\mathbf{q})$ dans le cas des photons.

Annexe F

Diffusion résonante

F.1 Modèle de l'oscillateur forcé

On considère le modèle de Thomson de l'électron oscillant, mais sans négliger la fréquence propre d'oscillation de l'électron lié ω_0 et en y incluant une force de friction $k\mathbf{v}$ proportionnelle à la vitesse d'oscillation de l'électron. L'équation de mouvement est alors :

$$m\mathbf{a} = -e\mathbf{E} + k\mathbf{v} - m\omega_0^2\mathbf{r} \quad (\text{F.1.1})$$

Ce qui donne, tout calcul fait :

$$f = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega\Gamma}, \quad (\text{F.1.2})$$

où $\Gamma = k/m$. Cette constante Γ , qui donne la largeur en énergie du pic de résonance, est faible devant la fréquence de résonance ω_0 .

Si $\omega_0 = 0$ et $k = 0$, on retrouve le calcul de l'électron libre et $f = f_0 = 1$. Près de la résonance (seuil d'absorption), on a donc une modification de f_0 , auquel on doit ajouter une composante réelle et une composante complexe : $f = f_0 + f' + f''$. Cette dernière traduit le fait qu'une partie de l'onde incidente est absorbée par l'atome.

Ce modèle donne pour les corrections f' et f'' :

$$f' = \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2) - (\omega\Gamma)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\Gamma)^2} \quad \text{et} \quad f'' = -\frac{\omega^3\Gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\Gamma)^2}$$

On peut remarquer que le coefficient f'' est négatif, de manière cohérente avec les définitions adoptées ici. Les courbes représentatives de f' et f'' sont indiquées sur la figure F.1. Bien que ces courbes suivent grossièrement les variations réelles de coefficients anomaux mesurés, il est clair que ce modèle n'est pas suffisant pour rendre compte des expériences. Il faut pour cela faire un calcul de physique quantique, qui ne sera pas présenté ici.

F.2 Kramers-Kronig

On peut calculer les variations en énergie du coefficient f' en utilisant les relations de Kramers-Kronig et un modèle présenté ci-dessous inspiré de [11]. Les relations de Kramers-Kronig relient la partie réelle et imaginaire de la fonction de réponse d'un système physique, satisfaisant au principe de causalité. Ces relations sont les suivantes :

$$\begin{aligned} f'(\omega) &= \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ f''(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \quad (\text{F.2.1})$$

En utilisant le théorème optique :

$$\sigma_a(\omega) = -\frac{4\pi}{k} b_{th} f''(\omega) = -\frac{4\pi c r_e f''(\omega)}{\omega}, \quad (\text{F.2.2})$$

on trouve une formule reliant l'absorption, qui peut être mesurée, et la partie réelle $f'(\omega)$, que l'on peut donc également obtenir de l'expérience :

$$f'(\omega) = -\frac{1}{2\pi^2 r_e c} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega'^2 \sigma_a(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{F.2.3})$$

Le petit modèle suivant permet d'obtenir une expression analytique pour les coefficient anomaux $f'(\omega)$ et $f''(\omega)$ d'un atome libre. Dans ce modèle, on définit l'absorption par :

$$\sigma_a(\omega'/\omega_K) = \sigma_a^- \left(\frac{\omega'}{\omega_K} \right)^{-3} \quad \text{si } \omega < \omega_K \quad (\text{F.2.4})$$

$$= \sigma_a^+ \left(\frac{\omega'}{\omega_K} \right)^{-3} \quad \text{si } \omega > \omega_K \quad (\text{F.2.5})$$

En posant $x = \omega/\omega_K$ et $x' = \omega'/\omega_K$

$$\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega'^2 \sigma_a(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \sigma_a^- \omega_K \mathcal{P} \int_0^1 \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' + \sigma_a^+ \omega_K \mathcal{P} \int_1^\infty \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' \quad (\text{F.2.6})$$

Pour calculer la primitive de la fonction (de x') $\frac{1}{x'(x'^2 - x^2)}$, on utilise ensuite l'identité :

$$\frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} = \frac{1}{x^2} \left(\frac{x'}{x'^2 - x^2} - \frac{1}{x'} \right) \quad (\text{F.2.7})$$

qui permet d'obtenir :

$$\left[\frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} \right] = \frac{1}{2x^2} \ln \left(\text{sgn}(x' - x) \left(1 - \left(\frac{x}{x'} \right)^2 \right) \right) \quad (\text{F.2.8})$$

Si l'on néglige σ_a' , on obtient si $x < 1$:

$$\mathcal{P} \int_1^\infty \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' = \left[\frac{1}{2x^2} \ln \left(1 - \left(\frac{x}{x'} \right)^2 \right) \right]_1^\infty \quad (\text{F.2.9})$$

$$= -\frac{1}{2x^2} \ln(1 - x^2) \quad (\text{F.2.10})$$

Si $x > 1$, le calcul est plus long car il faut prendre la partie principale de l'intégrale, soit :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P} \int_1^\infty \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_1^{x-\epsilon} \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' + \int_{x+\epsilon}^\infty \frac{1}{x'(x'^2 - x^2)} dx' \right) \\
&= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\left[\frac{1}{2x^2} \ln \left(\left(\frac{x}{x'} \right)^2 - 1 \right) \right]_1^{x-\epsilon} + \left[\frac{1}{2x^2} \ln \left(1 - \left(\frac{x}{x'} \right)^2 \right) \right]_{x+\epsilon}^\infty \right) \\
&= -\frac{1}{2x^2} \ln(x^2 - 1) + \frac{1}{2x^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \left(\frac{((x+\epsilon)^2 - x^2)(x-\epsilon)^2}{(x^2 - (x-\epsilon)^2)(x+\epsilon)^2} \right) \\
&= -\frac{1}{2x^2} \ln(x^2 - 1) + \frac{1}{2x^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \left(\frac{x-\epsilon}{x+\epsilon} \right) \tag{F.2.11}
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2x^2} \ln(x^2 - 1) \tag{F.2.12}$$

Le résultat s'exprime finalement :

$$f'(\omega) = \begin{cases} \frac{\sigma_a^+ \omega_K}{4\pi^2 r_e c} \left(\frac{\omega_K}{\omega} \right)^2 \ln \left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_K} \right)^2 \right) & \text{si } \omega < \omega_K \\ \frac{\sigma_a^+ \omega_K}{4\pi^2 r_e c} \left(\frac{\omega_K}{\omega} \right)^2 \ln \left(\left(\frac{\omega}{\omega_K} \right)^2 - 1 \right) & \text{si } \omega > \omega_K \end{cases} \tag{F.2.13}$$

Avec les mêmes notations, f'' vaut :

$$f''(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega < \omega_K \\ \frac{\sigma_a^+ \omega_K}{4\pi r_e c} \left(\frac{\omega_K}{\omega} \right)^2 & \text{si } \omega > \omega_K \end{cases} \tag{F.2.14}$$

Les courbes représentatives sont indiquées figure F.2. Les ordres de grandeur sont obtenus en prenant $\frac{\sigma_a^+ \omega_K}{4\pi^2 r_e c} = 3,13$. Cette valeur est obtenu pas les auteurs de [11, p.212,244], dans le cas de deux électrons de la couche K. L'unité utilisée est le nombre d'électron. Ainsi, dans cet exemple, $f_0 = 2$. On retrouve qualitativement le fait qu'avant le seuil le système n'absorbe pas les rayons X (nous l'avions introduit dans le modèle...), et, ce qui est moins évident, que le coefficient f' est négatif. Ici, le facteur de diffusion f_0 est presque compensé par le facteur correctif.

En réalité, c'est au voisinage des seuils que l'effet est le plus important. Pour l'Ar par exemple, $f' = -7$ au seuil d'absorption K.

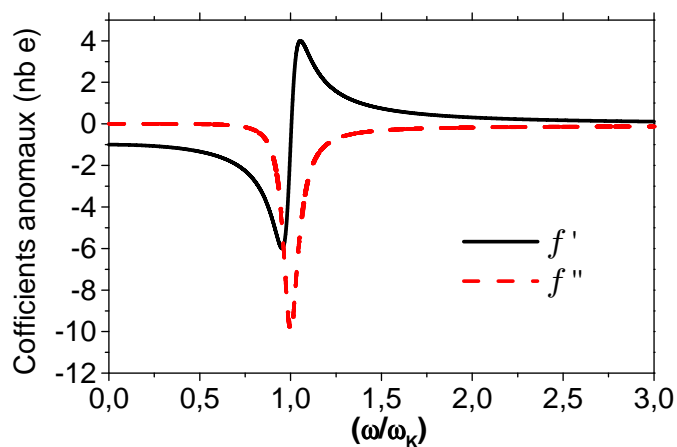


FIGURE F.1 – Variation des coefficient anomaux f' et f'' en fonction de l'énergie au voisinage de la fréquence de résonance ω_K dans le modèle de l'électron lié. La constante Γ a été choisie égale à $\omega/10$.

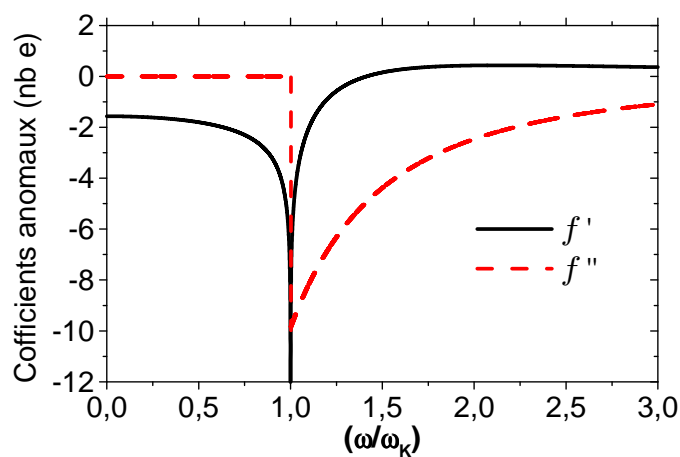


FIGURE F.2 – Variation des coefficient anomaux f' et f'' en fonction de l'énergie au voisinage de la fréquence de résonance ω_K pour les deux électrons de la couche K d'après le modèle exposé dans le texte.

Annexe G

Transformée de Fourier du champ créé par un dipôle

Le champ magnétique créé en un point \mathbf{R} créé par un moment magnétique \mathbf{M}_S à l'origine s'écrit :

$$\mathbf{B} = \mathbf{Rot}\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}\mathbf{Rot}\frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} \quad (\text{G.0.1})$$

La première étape du calcul est d'utiliser la relation :

$$\mathbf{grad}\frac{1}{R} = -\frac{\mathbf{R}}{R^3} \quad (\text{G.0.2})$$

ainsi que le développement en série de Fourier de $\frac{1}{R}$:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d^3\mathbf{q} \quad (\text{G.0.3})$$

En effet :

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d^3\mathbf{q} &= 2\pi \int_0^\infty dq \int_0^\pi e^{iqR \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin qR}{qR} dq = \frac{4\pi}{R} \int_0^\infty \frac{\sin u}{u} du = \frac{2\pi^2}{R} \end{aligned}$$

Le rotationnel s'exprime alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{Rot}\frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} &= -\frac{1}{2\pi^2}\mathbf{Rot}\left(\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{grad} \int \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d^3\mathbf{q}\right) \\ &= -\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{q^2} \mathbf{Rot}(\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{grad} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}) d^3\mathbf{q} \\ &= -\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{q^2} \mathbf{Rot}(\mathbf{M}_S \wedge i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}) d^3\mathbf{q} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{q^2} \mathbf{q} \wedge (\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d^3\mathbf{q} \end{aligned}$$

250 ANNEXE G. TRANSFORMÉE DE FOURIER DU CHAMP CRÉÉ PAR UN DIPÔLE

soit, en introduisant $\hat{\mathbf{q}}$, le vecteur direction de \mathbf{q} :

$$\mathbf{Rot} \frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} = \frac{1}{2\pi^2} \int \hat{\mathbf{q}} \wedge (\mathbf{M}_S \wedge \hat{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} d^3 \mathbf{q} \quad (\text{G.0.4})$$

En développant le double produit vectoriel, on voit que :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{q}} \wedge (\mathbf{M}_S \wedge \hat{\mathbf{q}}) &= (\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}) \mathbf{M}_S - (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_S) \hat{\mathbf{q}} \\ &= \mathbf{M}_S - \mathbf{M}_{S//} = \mathbf{M}_{S\perp} \end{aligned}$$

est la projection de \mathbf{M}_S sur le plan orthogonal à \mathbf{q} .

On obtient finalement :

$$\boxed{\mathbf{Rot} \frac{\mathbf{M}_S \wedge \mathbf{R}}{R^3} = \frac{1}{2\pi^2} \int \mathbf{M}_{S\perp} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} d^3 \mathbf{q}} \quad (\text{G.0.5})$$

Bibliographie

- [1] Feng Duan & Jin Guojun, *Introduction to condensed matter physics*, World Scientific, Singapore, (2005).
- [2] Bernard Pullma, *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, Fayard (1995).
- [3] N.W. Ashcroft & N.D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions 1976.
- [4] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod 1983.
- [5] P.M. Chaikin & T.C. Lubenski. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press 1995
- [6] P.-G. De Gennes et J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*, second edition, Oxford Science Publications, 1993
- [7] J.-M. Levy-Leblond et F. Balibar, *Quantique*, CNRS & InterEdition, 1984
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc & G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, CNRS & InterEdition, 1984.
- [10] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 7^e édition, 2002.
- [11] J. Als-Nielsen & D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons, 2001.
- [12] M. Van Meerssche & J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*. Oyez ed. 1977.
- [13] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and amorphous bodies*. Dover Publications, 1994
- [14] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, HERMES Science Publications, Paris, 2002.
- [15] B.K. Vainshtein. *Fundamentals of Crystals* (Vol. 1,2,3,4). Spinger Verlag 1994
- [16] J. Sivardière, *La symétrie en mathématiques, physique et chimie*, Presses Universitaires de Grenoble 1995.
- [17] Henri Bacry, *La symétrie dans tous ses états*, Vuibert (2000).
- [18] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Publications, Oxford (1957)
- [19] Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibar, *Quantique, Rudiments*, InterEditions, Paris (1984).
- [20] G.L. Squires. *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering*. Dover Publications (1976).
- [21] L. Dobrzynski et K. Blinowski, *Neutrons and Solid State Physics*, Ellis Horwood (1994).
- [22] C. Janot. *Quasicrystals : A primer*. Oxford Science Publication. 1994

- [23] Jean-François Sadoc et Rémy Mosseri, *Frustration géométrique*, Eyrolles, 1997.
- [24] G. Venkataraman. *Beyond the crystalline State*. Springer Verlag 1989
- [25] *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, Vol. 1, Cours de l'école HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems) Ed. J. Baruchel, J. L. Hodeau, M.S. Lehmann, J. P. Regnard et C. Shlenker, Les éditions de physique/Springer Verlag (1993).
- [26] *The International Tables for Crystallography*, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, (1995).

Références

- [27] D. Gratias, L. Bresson, et M. Quiquandon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35**, 75-98 (2003)
- [28] T. Giamarchi et P. Le Doussal, dans "Spin Glasses and Random Fields", ed. A.P. Young, World Scientific (Singapore) 1998, p.321. Aussi dans cond-mat/9705096.
- [29] P. A. Heiney, P. W. Stephens, R. J. Birgeneau, P. M. Horn et D. E. Moncton, *Phys. Rev. B* **28**, 6416 (1983).
- [30] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984)
- [31] A. J. Schultz, J. M. Williams, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid et A. J. Heeger, *Inorg. Chem.* **17**, 646 (1978).
- [32] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon, et S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4081 (1999). Voir aussi V. Heine, *Nature (London)*, **403**, 836 (2000), et U. Schwarz, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, et M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4085 (1999) pour le cas du rubidium.
- [33] Ian Stewart, *L'erreur de Curie*, Vision géométriques, Bibliothèque Pour la science, Belin (1994).
- [34] P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J.M. Dubois et M. Lambert, dans « Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals », p. 545-554, World Scientific, Singapore, 1991.
- [35] J.P Mathieu, A. Kastler et P. Fleury, *Dictionnaire de physique*, Masson-Eyrolles (1991).
- [36] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 7 ed. 1999.
- [37] L. Mandel And E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, 1995.
- [38] J. W. Goodman, *Statistical Optics*, Wiley, New York, 1985.
- [39] A. Issolah, Y Garreau, B. Lévy et G. Loupiau, *Phys. Rev. B* **44**, 11029 (1991).
- [40] P. Dreier, P. Rabe, W. Malzfeldt, et W. Niemann, *J. Phys. C*, **17**, 3123 (1984).
- [41] J. M. Bijvoet, A. F. Peederman et A. J. van Bommel, *Nature (London)*, **168**, 271 (1951)
- [42] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel et S. H. Koenig, *Phys. Rev. A* **7**, 2130 (1973)
- [43] M. Holt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3317 (1999).
- [44] P. A. Albouy, J.-P. Pouget et H. Strzelecka, *Phys. Rev.* **35**, 173 (1987).

Web

- [45] Site de l'union internationale de cristallographie : www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets.html

- [46] Site de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble : www.ill.fr.
- [47] www.ill.fr/Info/diff_neutrons/Programme/Programme.htm
- [48] Site du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay : www-llb.cea.fr.
- [49] Site du centre d'Oak Ridge (USA) : neutrons.ornl.gov
- [50] www.isis.rl.ac.uk
- [51] Site de l'ESRF : www.esrf.fr
- [52] Bases de données du National Institute of Standards and Technology : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>.
- [53] T. Head-Gordon et M. E. Johnson, PNAS 103, 16615, (2006)
- [54] P. Wochner, C. Gutt, T. Autenrieth, T. Demmer, V. Bugaev, A. Díaz Ortiz, A. Duri, F. Zontone, G. Grübel, et H. Dosch, PNAS 106, 11511, (2009)
- [55] X. Lu, S.G. Mochrie, S. Narayanan, A.R. Sandy et M. Sprung, Soft Matter, 6, (2010), 6160.

Glossaire des symboles

$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$	Vecteurs de base du réseau direct [4.1]
(a, b, c)	Module des vecteurs de base du réseau direct [4.1]
(α, β, γ)	Angles entre les vecteurs du réseau direct [4.1]
$(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$	Vecteurs de base du réseau réciproque [6.1]
A_n	Opérateur de rotation d'ordre n [4.2]
A	Masse atomique [10.1.2]
b	Longueur de diffusion (neutrons)
$d_{hkl}(d)$	Distance entre plans d'une famille de plans réticulaire (hkl) [4.3]
$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}(e^{2i\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}})$	Onde plane (notation cristallographique) [6.2]
$g(\mathbf{r})$	Fonction de corrélation de paire atome-atome [2.2]
$g_t(\tau)$	Fonction de cohérence temporelle [11.2]
$\mathbf{G}_{hkl}(\mathbf{G})$	Vecteur du réseau réciproque dans la convention des cristallographes ($\mathbf{G}_{hkl}\cdot\mathbf{R}_{uvw} = n$) [6.2]
h, k, l	Indices de Miller du réseau réciproque [4.3]
(h, k, l)	Famille de plans réticulaires[4.3]
$\{h, k, l\}$	Famille de plans réticulaires équivalents par symétrie [4.3]
$\mathbf{k}_i(\mathbf{k}_d)$	Vecteur d'onde incident (diffusé), neutrons ou rayons X. $k = 2\pi/\lambda$ [6.6]
N	Nombre de mailles du cristal [2.2]
μ	Coefficient linéaire d'absorption [10.1.2]
$\mathbf{Q}_{hkl}(\mathbf{Q})$	Vecteur du réseau réciproque ($\mathbf{Q}_{hkl}\cdot\mathbf{R}_{uvw} = 2\pi n$) [6.2]
$\mathbf{q}(= \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i)$	Vecteur de diffusion (physique des solides) [6.5.1]
$\mathbf{R}_{uvw}(\mathbf{R})$	Position du noeud situé en $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ [4.1]
\mathbf{r}	Vecteur quelconque de l'espace direct [2.2]
σ	Section efficace [10.1.2]
$\mathbf{s}(= (\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i)/2\pi)$	Vecteur de diffusion en convention cristallographique [6.5.1]
\mathbf{T}	Translation du réseau direct [4.1]

u, v, w	Indices d'une maille
$[u, v, w]$	Direction d'une rangée du réseau direct [4.3]
$\langle u, v, w \rangle$	Direction des familles de rangées du réseau direct équivalentes par symétrie [4.3]
V	Volume du cristal [2.2]
v	Volume d'une maille
v^*	Volume de la maille réciproque [6.1]
v_a	Volume atomique moyen [2.2]
$\mathcal{V}(\mathbf{r})$	Visibilité de franges [12.2.4]
$\mathcal{V}(\mathbf{r})$	Potentiel d'interaction neutron-noyau

Index

- absorption, 112
 - neutrons, 114
 - rayons X, 114
- antiferromagnétisme, 208
- approximation cinématique, 141
- BaTiO₃, 106
- Bragg, 12, 217
- classe, 44
- coefficient d'absorption, 113
- cohérence, 127
- colon, 128
- Compton (Effet), 135
- conditions d'extinction, 164
- conditions de Laue, 153
- cotra, 128
- cristal
 - cristal aperiodique, 19, 83
 - cristal incommensurable, 19, 85
 - cristaux liquides, 22
 - désordonné, 171
- cristal tournant
 - méthode, 161
- Curie
 - principe de Curie, 97
 - principe généralisé, 99
- défauts, 33
- désordre
 - de déplacement, 174
 - de substitution, 185
- diffusion, 116
 - anormale, 137
 - inélastique des neutrons, 197
 - incohérente (isotopique), 196
 - incohérente de spin, 202
 - magnétique des neutrons, 201
 - neutrons, 191
 - par un atome, 132
 - par un corps de structure quelconque, 141
 - par un cristal périodique, 153
 - Thomson, 129
- diffusion diffuse, 172
- Ewald
 - construction, sphère, 157
- EXAFS, 116
- facteur de diffusion atomique, 133
- facteur de structure, 154
- facteur Debye-Waller, 175
- ferroelectricité, 100
- ferromagnétisme, 206
- fonction de corrélation de paires, 16, 196
- fonction de diffusion, 151
- fonction de Patterson, 167
- formules de Van Hove, 196
- groupe
 - groupe d'espace, 64
 - groupe ponctuel, 44
 - continu (ou de Curie), 49
 - notations, 46
- historique, 12
- indice de réfraction, 120
- indices de Miller, 58, 74
- influent, 141
- loi de Friedel, 157
- maille, 51
 - maille de Wigner-Seitz, 52
 - maille multiple, 51, 76
- neutron, 111
- ordre, 25
 - différents types d'ordre, 16
 - ordre à courte distance, 17
 - ordre à grande distance, 18

- ordre local, 31
- ordre périodique, 51
- quasi-ordre à grande distance, 21

- Pasteur, 213
- Penrose (pavage de), 20, 88
- photon X (caractéristiques), 111
- piézoélectricité, 101
- plan réticulaire, 58, 73
- potentiel d'interaction, 25
- poudres
 - méthode, 161
- production des rayons x, 125
- projection stéréographique, 41
- pseudo-potentiel de Fermi, 193

- quasi-cristal, 20, 87

- Röntgen, 12, 215
- réflexion avec glissement, 62
- réfraction, 119
- réseau, 51
 - réseau réciproque, 71
 - réseaux de Bravais, 54
- rangées, 58

- section efficace
 - absorption, 112
 - de diffusion des neutrons, 192
 - diffusion, 117
 - diffusion Thomson, 131
- spectromètre trois axes, 200
- super-espace, 89
- symétrie
 - symétrie d'orientation, 38
 - symétrie de position, 38, 61
 - symétrie des réseaux, 52
- symorphique (non-symorphique), 62
- systèmes cristallins, 55

- théorème d'Euler, 42
- transformée de Fourier, 77
- transition de phases, 105, 187
- translation hélicoïdale, 64

- XANES, 116