

Partie III

Physique de la matière condensée

Chapitre 8

Matière condensée ordonnée

8.1 Classification des solides ordonnés

Il s'agit ici par définition des solides possédant un ordre à longue portée, en principe infinie. Un tel solide résulte du rapprochement d'entités bien définies avant la formation du cristal : atomes, molécules, ions. Bien sûr, la constitution du solide en tant qu'édifice stable s'accompagne d'altérations plus ou moins grandes de ces briques élémentaires constitutives ; on admettra "qu'il en reste toujours quelque chose", ce qui est presque une évidence sur le plan physique. Il y a donc dans le solide la trace des constituants à l'état libre : on parle alors de "cœur" pour désigner ce fantôme du constituant isolé. Les électrons complémentaires sont traditionnellement appelés électrons de valence en ce qui concerne ceux qui sont principalement responsables de la cohésion du solide, ou, s'il en reste, électrons de conduction puisque, presque libres, ils sont aptes à conduire le courant électrique.

Ceci étant, une première grande classification se crée spontanément sur la considération des propriétés électriques permettant de séparer nettement conducteurs et isolants, sur la base de leur résistivité électrique. La véritable explication de cette distinction ressort de la Mécanique Quantique et s'exprime par des considérations dans l'espace des impulsions. A défaut d'un critère précis défini sur la considération de grandeurs dans l'espace physique, il est cependant possible d'effectuer une distinction qualitative dans l'espace réel : en général, dans un métal, la distribution électronique est nettement plus diffuse (diluée, délocalisée) que dans les isolants, où les électrons de valence restent davantage situés près des cœurs, ou entre deux cœurs, pour fabriquer la "colle" assurant la stabilité de la liaison chimique.

Il s'avère très utile d'établir une sous-classification pour les isolants, fondée, elle, précisément sur la densité électronique. On distingue ainsi principalement :

- Les solides covalents, où l'on retrouve les caractéristiques *directionnelles* des liaisons chimiques. Le prototype de cette espèce de solide est le diamant, constitué d'atomes de carbone répartis dans l'espace suivant deux réseaux cubiques à faces centrées entremêlés, résultat de la valence 4 du carbone (structure tétraédrique¹). D'autres exemples : le silicium et le germanium, ou même le carbone sous sa forme graphite² – qui ont pourtant des propriétés électriques très différentes du diamant ! Alors que le diamant est un isolant remarquable, on sait bien que Ge et Si – même purs – sont des semi-conducteurs.

¹C'est alors l'hybridation sp^3 qui est pertinente.

²expliquée par l'hybridation sp^2 produisant les angles de 120° .

La différence tient bien sûr à la structure de bande et aux valeurs *numériques* des gaps d'énergie (à l'ambiante³ : 0.67 eV et 1.12 eV pour Ge et Si respectivement, 5.5 eV pour le diamant⁴).

- Les solides moléculaires, qui sont fondamentalement une juxtaposition d'atomes ou molécules très peu perturbés par rapport à leur état libre en phase diluée. Il y a peu de densité électronique entre les atomes. Les prototypes sont les solides de gaz rares (Néon, Argon, Krypton, Xénon⁵) et les solides de certaines molécules aromatiques (anthracène, par exemple).
- Les solides ioniques, par exemple le sel ordinaire (NaCl). Ils sont formés à partir de couples d'atomes ; l'un des deux est de type métallique (il perd un ou des électrons lors de la formation du solide, c'est ce que fait Na), alors que l'autre est très avide d'électrons (très électronégatif, "antimétallique", c'est le cas de Cl). Les électrons échangés restent très bien localisés près des centres, comme dans un cristal moléculaire, ce qui produit une structure formées de paires d'ions ; mais la réorganisation est importante par rapport à la structure des deux partenaires non-appariés, puisque l'un a perdu des électrons alors que l'autre en a gagné. Au total, les électrons restent bien localisés, l'interaction entre ions n'est pas écrantée et c'est donc l'interaction de Coulomb nue qui est à l'œuvre – bien évidemment complétée par une répulsion de cœur dur.

En tout état de cause, ce sont bien sûr les électrons plus ou moins partagés entre les "briques" du solide qui en constituent la colle, le ciment. Selon le cas, on parlera de liaison métallique, liaison covalente ou liaison ionique. En ce qui concerne les solides moléculaires, il s'agit plutôt d'une pseudo-liaison chimique (fragile) résultant d'une interaction du type van der Waals, interprétable en termes d'échanges de photons (virtuels) entre deux objets (atomes, molécules) globalement neutres. De façon plus élémentaire, il s'agit d'une interaction dipôle induit - dipôle induit : la présence du premier partenaire (et des charges électriques qu'il renferme) induit un moment dipolaire électrique d_2 au sein du deuxième partenaire, *via* la polarisabilité α :

$$d_2 \sim \alpha \mathcal{E} = \alpha \frac{d_1}{R^3} . \quad (8.1)$$

Comme l'interaction entre deux dipôles est du genre $\frac{d_1 d_2}{R^3}$, on en déduit une énergie d'interaction attractive variant comme $\frac{d_1}{R^3} \alpha \frac{d_1}{R^3} \propto R^{-6}$. Par $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$, il en résulte que les forces de van der Waals décroissent comme R^{-7} – aux distances grandes par rapport à l'échelle atomique, mais pas trop grandes : quand les photons (virtuels) – qui sont les vecteurs de l'interaction électromagnétique – mettent trop longtemps pour aller d'un atome à l'autre, il apparaît des corrections donnant finalement une décroissance plus rapide avec la distance (par exemple : $V \propto R^{-7}$, force en R^{-8}).

8.2 Énergie de cohésion des solides ordonnés

8.2.1 Généralités

L'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie qu'il faut fournir pour le séparer en ses constituants à l'état libre. Une telle définition est clairement ambiguë, car tout dépend des fragments que l'on définit. D'une façon générale, on choisit les éléments libres au vu de considérations physiques mais tout choix reste forcément un peu conventionnel ; les distinctions qui en résultent sont de peu d'intérêt. Par exemple, s'agissant de l'azote solide, on pourrait décider de décomposer le solide en molécules N_2 plutôt qu'en atomes N , mais peu importe au fond, puisque l'on connaît l'énergie de dissociation de la molécule N_2 .

D'une façon générale, un solide se forme par *condensation* d'objets élémentaires (typiquement des atomes ou des petites molécules) initialement en phase vapeur. Lors de la formation du solide, ces entités peuvent

³Au voisinage de l'ambiante, le gap varie linéairement en température. Ceci provient de la dilatation du réseau, ce qui induit une expansion du potentiel périodique.

⁴Ces valeurs ne sont pas d'un ordre de grandeur différent, mais rentrent dans des exponentielles, d'où les ordres de grandeurs différents pour la conductivité – sans compter avec les valeurs prises par la densité électronique.

⁵L'hélium fait bande à part : en vertu de sa petite masse, les effets quantiques ne peuvent jamais être ignorés et toute tentative de description classique est vouée à l'échec.

perdre une partie de leur intégrité, ce qui donne lieu précisément aux différents types de solides (moléculaires, ioniques, métalliques, *etc.*), comme brièvement discuté ci-dessus. On continuera ici à désigner par *cœurs* ce qui reste des objets libres après ce réarrangement ; en général, ceux-ci se définissent d'eux-mêmes sans aucune ambiguïté.

Afin de rester au niveau le plus simple, la discussion ci-dessous de l'énergie de cohésion est faite dans l'hypothèse où les cœurs sont fixes, et sont situés aux nœuds d'un réseau géométrique : on n'envisagera donc que des solides ordonnés. Il s'agit bien sûr d'une approximation, à la fois qualitative et quantitative : d'après la Mécanique Quantique, une particule ne peut être localisée strictement et est soumise aux inégalités de Heisenberg du genre $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$. Il en résulte que pour une particule de masse M , à une incertitude en position Δx correspond une énergie $\Delta E \sim \frac{\Delta p^2}{2M} \sim \frac{\hbar^2}{M\Delta x^2}$ – appelée énergie de point zéro quand il s'agit de vibrations – et qui, en toute rigueur, devrait être prise en compte dans le calcul de l'énergie de cohésion. Pour fixer les idées, avec $\Delta x \sim 0.5 \text{ \AA}$, et pour un atome de carbone, on trouve $\Delta E \sim 0.05 \text{ eV}$, ce qui est loin d'être négligeable devant l'énergie par atome que l'on trouvera dans l'hypothèse où le réseau est rigide. Clairement, traiter les cœurs comme des objets ponctuels classiques sera, de ce point de vue, d'autant meilleure que leur masse est élevée.

Il est possible de construire une théorie élémentaire de la cohésion pour les solides moléculaires et ioniques, n'utilisant que les idées classiques. En revanche, rien de tel n'existe pour les solides covalents – sous-jacente, il s'agit en fait de la théorie de la liaison chimique. Quant aux métaux, la situation est difficile à décrire convenablement : on ne peut pas ignorer les électrons presque libres – qu'il faut traiter quantiquement – et leurs interactions, même si elles sont en général assez fortement écrantées.

8.2.2 Cohésion des solides moléculaires

Le prototype du solide moléculaire est le cristal de gaz rare. Excluant l'hélium – si léger que les effets quantiques de point zéro ne peuvent être ignorés – on se place dans l'approximation où les atomes constitutifs sont traités comme des objets ponctuels classiques. Par définition d'un cristal moléculaire, ses atomes sont très peu modifiés par rapport à leur état libre lors de la formation du cristal ; c'est le cas quand il s'agit d'atomes très robustes comme les gaz rares avec leurs couches électroniques complètes.

L'interaction entre deux objets neutres, robustes et bien localisés se compose de deux contributions dont l'origine physique est évidente :

1. une répulsion forte à courte distance, chaque atome ayant par nature un domaine propre réservé résistant à toute invasion extérieure, en particulier à l'investissement d'un autre atome
2. une interaction attractive à longue portée, connue sous le nom d'interaction de van der Waals, donnant une énergie potentielle décroissant comme R^{-6} :

$$V(R) \simeq -\frac{C^{\text{ste}}}{R^6} \quad (R \gg a_0) . \quad (8.2)$$

Au total, l'interaction entre deux atomes neutres a l'allure représentée sur la figure (8.1).

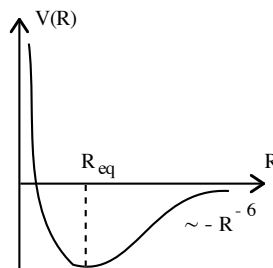


Figure 8.1: Allure de l'énergie potentielle d'interaction entre deux objets neutres.

Autant la forme à longue distance est parfaitement déterminée, et en un sens universelle, autant la répulsion de cœur varie d'un élément à l'autre. La modélisation précise de cette dernière n'a pas beaucoup d'importance (ce qui importe, c'est d'inclure de fait une répulsion), puisqu'elle intervient sur une petite échelle de distance, très peu "explorée" pour le problème ici analysé⁶. Le choix d'une dépendance en R ou d'une autre est largement dicté par le souci de la simplicité analytique. Un choix très courant consiste à poser :

$$V(R) \simeq + \frac{A}{R^{12}} \quad (R \lesssim a_0) , \quad (8.3)$$

et on obtient alors le "potentiel 6-12" de Lennard - Jones :

$$V(R) = 4v_0 \left[\left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right] \quad (v_0 > 0) . \quad (8.4)$$

Le 12 n'est finalement choisi que par commodité ($2 \times 6 = 12$!), aucune raison théorique ne le justifie, la seule contrainte est qu'il soit fortement répulsif⁷ – et il l'est. La distance d'équilibre pour une paire unique est $R_{\text{eq}} = 2^{1/6} d \simeq 1.12d$, ce qui donne le sens physique du paramètre d dans (8.4) ; quant à l'énergie de dissociation d'une paire, elle vaut $V(R_{\text{eq}})$; avec le calibrage (8.4), on a tout simplement $V(R_{\text{eq}}) = -v_0$.

L'existence d'une interaction entre les atomes entraîne que le gaz qu'ils constituent ne saurait être parfait. On peut donc espérer trouver les deux paramètres phénoménologiques⁸ d et v_0 en mesurant l'écart à la loi $PV = Nk_B T$. De fait, il existe un développement de l'équation d'état des fluides en puissances de la densité ρ de particules ($\rho = \frac{N}{V}$), appelé développement du Viriel. Celui-ci permet d'exprimer toutes les grandeurs thermodynamiques sous la forme d'un développement du même type ; en particulier, la pression P apparaît maintenant sous la forme :

$$P = N \frac{k_B T}{V} [1 - B(T)\rho - C(T)\rho^2 - \dots] . \quad (8.5)$$

Dans cette expression, le premier terme redonne la loi des gaz parfaits. Les fonctions $B(T)$, $C(T)$, \dots , sont par définition les coefficients du Viriel⁹, et s'expriment à l'aide d'intégrales impliquant justement l'interaction entre deux atomes ; par exemple :

$$B = 2\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr [e^{-\beta V(r)} - 1] . \quad (8.6)$$

La détermination de la quantité¹⁰ B (via la mesure des isothermes par exemple) permet de caractériser $V(R)$ et donne donc accès à v_0 et d – étant à nouveau entendu que des calculs de chimie quantique permettent aussi d'obtenir des valeurs numériques plus ou moins précises. B dépend de la température, mais pas de la densité ρ : ceci permet de comprendre que les valeurs obtenues par l'étude du gaz conservent toute leur utilité pour l'étude de la phase condensée. Quelques valeurs numériques :

	Ne	Ar	Kr	Xe	
v_0 (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200	.
R_{eq} (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98	

Comme le choix de la partie répulsive n'est pas critique, il arrive aussi souvent que l'on prenne un potentiel de sphère dure pour la représenter. Alors :

$$V(R) = \begin{cases} +\infty & \text{si } R < d \\ -\frac{C^{\text{ste}}}{R^6} & \text{si } R > d \end{cases} , \quad (8.8)$$

où d est une longueur atomique, d'ordre a_0 (voir figure 8.2).

⁶Tôt ou tard, des exponentielles de Boltzmann du genre $e^{-\beta V(R)}$ interviennent dans des intégrales ; à très courte distance et aux températures usuelles, ces exponentielles tendent vers zéro à toute vitesse et viennent donc "tuer" toute contribution à l'intégrale ; de ce fait, la forme précise de $V(R)$ à courte distance est en pratique sans grande importance.

⁷En tout cas, il doit diverger plus vite à l'origine que R^{-6} . D'une façon générale, les calculs quantiques avec les fonctions d'onde donnent plutôt une "divergence" exponentielle du genre $e^{2\alpha(R_{\text{eq}}-R)}$ ($R < R_{\text{eq}}$), que l'on trouve dans le potentiel de Morse $V(x) = -V_0[e^{-2\alpha(R-R_{\text{eq}})} - 2e^{-\alpha(R-R_{\text{eq}})}]$.

⁸Rappelons qu'en toute rigueur, seul le coefficient du terme en R^{-12} est d'essence phénoménologique. On peut en principe calculer le terme de van der Waals si l'on connaît les fonctions d'onde des atomes (ou des molécules).

⁹Il est clair qu'un tel développement n'a d'intérêt et d'utilité que pour des densités pas trop élevées. Par ailleurs, son existence est plausible physiquement, à condition d'être loin d'un point critique.

¹⁰Noter que B est une fonction de la température.

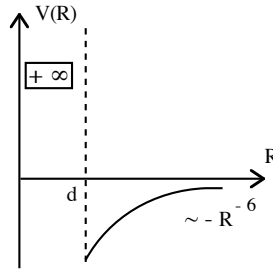


Figure 8.2: Allure de l'énergie potentielle d'interaction entre deux objets neutres avec un cœur dur d'extension d .

Dans tous les cas, les énergies de liaison par paire sont faibles – comme en attestent les valeurs de v_0 , comparées aux valeurs usuelles de la physique atomique ou de la chimie, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la nature physique d'un cristal moléculaire. En tout cas, c'est bien parce que les composants sont très peu altérés lors de la condensation que l'on peut utiliser les paramètres déduits de l'analyse en phase vapeur.

L'interaction d'une paire étant précisée, il convient maintenant de considérer effectivement un *cristal*, construit en disposant aux nœuds d'un réseau géométrique les atomes en interaction par $V(\vec{R})$. Si \vec{R}_i repère un point de ce réseau, l'interaction totale est :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j, i \neq j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) , \quad (8.9)$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ évite de compter deux fois l'interaction au sein d'une même paire. Dans la limite d'un cristal macroscopique contenant N ($\sim 10^{23}$) atomes, il y a une quasi-invariance par translation (discrète), l'énergie E est une grandeur extensive¹¹ et il vient simplement, aux termes de surface près :

$$E \rightarrow \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} V(\vec{R}) \quad (N \gg 1) . \quad (8.10)$$

Dans cette limite, on peut donc définir une énergie de cohésion par particule, ε :

$$\varepsilon \equiv \frac{E}{N} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} V(\vec{R}) . \quad (8.11)$$

On peut aussi dire que, fixant une particule (à l'origine par exemple), son interaction avec toutes les autres est $\sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} V(\vec{R})$, ce qui fournit $N \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} V(\vec{R})$ pour les N particules ; mais alors, on a compté deux fois l'interaction d'une même paire (i, j) , d'où le facteur $\frac{1}{2}$.

Si l'on choisit le potentiel (8.4), il faut donc calculer :

$$\varepsilon = 4v_0 \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} \left[\left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right] . \quad (8.12)$$

où la somme court sur tous les nœuds du réseau, chacun d'entre eux étant caractérisé par un vecteur \vec{R} . Par exemple, pour un réseau cubique de côté a , on doit calculer des sommes¹² du genre :

$$\left(\frac{d}{a} \right)^n \sum_{m_1, m_2, m_3} \frac{1}{\| m_1 \vec{i} + m_2 \vec{j} + m_3 \vec{k} \|^n} \equiv \left(\frac{d}{a} \right)^n A_n \quad (8.13)$$

¹¹L'argument ne vaut que dans la mesure où les forces ne sont pas à portée infinie : de ce fait, les effets de surface/volume s'évanouissent à la limite thermodynamique. En effet, si ξ désigne la portée des interactions, le nombre d'atomes de surface en interaction mutuelle est $\sim (N/L^3) \xi L^2$, pour un échantillon cubique de côté L , soit $N (\xi/L)$. Dans la limite thermodynamique, pour une grandeur extensive comme l'énergie, les corrections de surface s'annulent comme L^{-1} , soit comme $N^{-1/3}$ lorsque la densité est maintenue constante.

¹²dites *sommes de réseau*.

avec $n = 6, 12$ et où les m_i sont des entiers naturels ; le calcul de telles sommes (triples !) n'est pas si simple et des méthodes ingénieuses ont été mises au point pour accélérer la convergence.

Dans le cas d'un réseau quelconque, il est commode de poser $\vec{R} = l\vec{\rho}(\vec{R})$, où l est la distance entre plus proches voisins (par exemple, pour un cubique faces centrées (CFC) de maille conventionnelle de côté a , $l = a\frac{\sqrt{2}}{2}$, pour un cubique centré (CC), $l = a\frac{\sqrt{3}}{2}$). Avec ces notations, il faut calculer des sommes du genre S_n :

$$\left(\frac{d}{l}\right)^n \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \frac{1}{\|\vec{\rho}(\vec{R})\|^n} \equiv \left(\frac{d}{l}\right)^n A_n \quad (8.14)$$

Pour un réseau CFC (le cas des gaz rares), les sommes de réseau donnent :

$$A_6 \simeq 14.45, \quad A_{12} \simeq 12.13, \quad (8.15)$$

Il en résulte que l'énergie de cohésion par particule est :

$$\varepsilon = 2v_0 \left[A_{12} \left(\frac{d}{l}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{d}{l}\right)^6 \right]. \quad (8.16)$$

Par minimisation, on trouve la distance d'équilibre l_{eq} , reliée en principe le côté de la maille cubique conventionnelle du cristal CFC constitué ($a_{\text{eq}} = \sqrt{2}l_{\text{eq}}$) :

$$l_{\text{eq}} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6} d \simeq 1.09 d, \quad a_{\text{eq}} \simeq 1.54 d. \quad (8.17)$$

La distance l_{eq} inférieure est à la valeur d'équilibre d'une seule paire ($\simeq 1.12 d$), traduisant l'augmentation de densité d'un "dimère" quand on passe en phase solide – indépendamment de la structure cristalline (compacte puisqu'il s'agit d'un CFC) : une grande quantité d'atomes qui tous s'attirent ont évidemment tendance à former un assemblage relativement compact – seule la répulsion à courte distance prévenant le *collapse*. Les valeurs numériques sont en assez bon accord avec l'expérience :

	Ne	Ar	Kr	Xe	
l_{eq} (expérimental, Å)	3.13	3.75	3.99	4.33	.
$l_{\text{eq}} = 1.09 d$ (Å)	2.99	3.71	3.98	4.34	

On constate d'ailleurs que l'accord est d'autant meilleur que l'atome est plus lourd : l'oubli des termes de point-zéro est bien de moins en moins préjudiciable quand la masse des atomes augmente. D'une façon générale, les vibrations irréductibles d'après Heisenberg jouent le rôle d'une répulsion effective : quand les atomes vibrent, ils occupent plus de place et leur distance d'équilibre se trouve, de fait, augmentée.

Une fois obtenue la distance d'équilibre, on trouve l'énergie de cohésion par particule en reportant l'expression (8.17) de l_{eq} dans (8.16) :

$$\varepsilon_{\text{eq}} = 2v_0 \left[A_{12} \left(\frac{A_6}{2A_{12}}\right)^2 - A_6 \frac{A_6}{2A_{12}} \right] = -v_0 \frac{A_6^2}{2A_{12}}. \quad (8.19)$$

Pour le CFC, on a ainsi :

$$\varepsilon_{\text{eq}} \simeq -8.60 v_0. \quad (8.20)$$

L'accord est convenable, comme le montre la table ci-dessous ; à nouveau, il est d'autant meilleur que l'atome est plus massif. Les énergies expérimentales sont plus élevées (en valeurs algébriques, l'énergie de liaison est plus faible, la liaison est donc plus fragile) puisque l'on a négligé une contribution *positive* à l'énergie, à savoir l'énergie de vibration¹³. On note la faiblesse de la liaison comparée à une liaison chimique ordinaire, plutôt de l'ordre de l'eV.

	Ne	Ar	Kr	Xe	
ε (expérimental, eV)	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17	.
$\varepsilon_{\text{eq}} = -8.60 v_0$ (eV)	-0.027	-0.089	-0.120	-0.172	

On note qu'il y a presque un facteur 10 entre ε_{eq} et v_0 : rapportée à un constituant, l'énergie de cohésion du solide CFC X est beaucoup plus grande que l'énergie d'une molécule X_2 .

¹³L'énergie de vibration contient deux termes (cinétique et potentiel), tous deux positifs.

8.2.3 Cohésion des réseaux ioniques

On considère à nouveau le cas le plus simple : un ensemble d'ions fixés aux nœuds d'un réseau et en prenant comme fragments les ions isolés. Il n'y a toujours pas d'énergie cinétique (les ions sont fixés) et l'interaction dominante à une distance $\gtrsim a_0$ est maintenant celle de Coulomb, qui décroît très lentement comme R^{-1} . Il existe toujours une répulsion à courte distance, de sorte qu'il faut écrire (dans la limite macroscopique) :

$$E = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R}} [V_{\text{cœurs}}(\vec{R}) + V_{\text{Coulomb}}(\vec{R})] \equiv E_{\text{cœurs}} + E_{\text{Coulomb}} . \quad (8.22)$$

En raison de la décroissance lente de l'interaction de Coulomb, le calcul de la somme impliquant V_{Coulomb} n'est pas aussi simple qu'il pourrait paraître à première vue. La difficulté est visible immédiatement pour un réseau à une dimension, où alternent des ions positifs et des ions négatifs, portant chacun une charge élémentaire et situés à la distance a les uns des autres. L'énergie potentielle de l'ion situé à l'origine avec tous les autres est :

$$2 \frac{e'^2}{a} \left[-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \dots \right] . \quad (8.23)$$

Le facteur 2 global prend en compte les deux moitiés du réseau, à gauche et droite de l'origine. La série harmonique alternée est convergente :

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} = -\ln 2 , \quad (8.24)$$

mais converge avec une lenteur désespérante. D'ailleurs, on pourrait décider de compter autrement, en prenant d'abord l'interaction entre l'ion à l'origine avec tous ses partenaires de même signe ; ainsi viendrait la première série :

$$2 \frac{e'^2}{a} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{2n} . \quad (8.25)$$

L'interaction entre le même ion central et ceux de charges opposées est :

$$-2 \frac{e'^2}{a} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{2n+1} . \quad (8.26)$$

Les deux séries (8.25) et (8.26) sont ... divergentes !

Le même type de difficulté se produit dans le cas tridimensionnel ; la série est mal conditionnée et il faut en fait construire le cristal de façon astucieuse, afin d'obtenir rapidement la bonne réponse. Par exemple, le cristal de sel, NaCl, est un cubique à faces centrées : deux réseaux CFC de même côté (paramètre) a , mais décalés de $\frac{a}{2}$ le long d'un côté du cube. La distance entre l'ion à l'origine (Na^+ , par exemple) et ses homologues situés en \vec{R} est de la forme $\rho(\vec{R})a$, où ρ est la fonction vectorielle donnant, en unités a , la distance entre deux ions Na^+ . L'énergie électrostatique prend alors la forme :

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2} \frac{Ne'^2}{a} \left[- \sum_{\forall \vec{R}} \frac{1}{\rho(\vec{R} + \vec{d})} + \sum_{\forall \vec{R} \neq \vec{0}} \frac{1}{\rho(\vec{R})} \right] , \quad (8.27)$$

où \vec{d} est la translation d'un demi-côté du cube. L'énergie par paire d'ions¹⁴ est donc :

$$\varepsilon_{\text{Coulomb}} = \frac{e'^2}{a} \left[-\frac{1}{\rho(\vec{d})} - \sum_{\forall \vec{R} \neq \vec{0}} \left(\frac{1}{\rho(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\rho(\vec{R})} \right) \right] . \quad (8.28)$$

Compte tenu de la décroissance lente de l'interaction de Coulomb, la série apparaissant dans (8.28) est *conditionnellement* convergente : suivant les regroupements de termes effectués, on peut lui donner à peu près n'importe quelle valeur !

¹⁴S'agissant des cristaux ioniques, l'usage est de compter l'énergie par paire d'ions, plutôt que par ion.

La difficulté peut aussi se sentir qualitativement en invoquant le théorème de Gauss, à propos d'une distribution de charge à symétrie sphérique, de rayon R . On sait que le champ ressenti par une charge-test située à la distance $r > R$ est le même que si toute la charge était concentrée au centre. Autrement dit, quand on ajoute des charges en surface, l'effet global est le même, indépendant de la distance R de ces charges aux charges situées vers le centre de la distribution. Ainsi, une distribution de charge, aussi étendue qu'elle soit, est sensible à ce qui se passe en surface.

Pour contourner la difficulté, on peut construire mentalement le cristal en le complétant à chaque fois par des fragments de charge totale nulle. Clairement, l'adjonction d'un tel fragment donnera des contributions positives et négatives à l'énergie d'interaction et, la distance aidant, les termes supplémentaires seront d'autant plus petits que la taille du système est grande. Dans ces conditions, la série devient (plus ou moins) rapidement convergente.

Dans le cas d'un cristal à symétrie cubique, il est possible de fournir un argument plus quantitatif permettant de comprendre ce qui se passe, et par là de construire des méthodes introduisant des séries rapidement convergentes. Le développement multipolaire s'obtient en faisant un développement de Taylor, ce qui peut s'écrire en utilisant la relation formelle (employée en Mécanique quantique à plusieurs reprises) :

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = e^{\vec{a} \cdot \vec{\nabla}} f(\vec{r}) = [1 + \vec{a} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2!} (\vec{a} \cdot \vec{\nabla})^2 + \dots] f(\vec{r}) ; \quad (8.29)$$

ainsi, en développant autour du point \vec{r} ($\vec{a} = -\vec{r}'$), il vient :

$$\frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} = \frac{1}{r} - (\vec{r}' \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} + \frac{1}{2} (\vec{r}' \cdot \vec{\nabla})^2 \frac{1}{r} + \dots = \frac{1}{r} + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^3} + \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{r}')^2 - \vec{r}^2 \vec{r}'^2}{r^5} + \frac{1}{r} \mathcal{O} \left(\frac{r'}{r} \right)^3 . \quad (8.30)$$

Avec :

$$\vec{r}' \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r} = \vec{r}' \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} , \quad (\vec{r}' \cdot \vec{\nabla})^2 = \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{r}')^2 - \vec{r}^2 \vec{r}'^2}{r^5} , \quad (8.31)$$

l'interaction entre le cristal déjà constitué de densité $\rho(\vec{r})$, et celle du fragment ajouté de densité $\rho_{\text{fr}}(\vec{r}')$ est :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^3 r \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{\text{fr}}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r' = \\ \frac{1}{2} \int d^3 r \frac{\rho(\vec{r})}{4\pi\epsilon_0} \left[\int d^3 r' \frac{1}{r} \rho_{\text{fr}}(\vec{r}') + \int d^3 r' \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^3} \rho_{\text{fr}}(\vec{r}') + \int d^3 r' \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{r}')^2 - \vec{r}^2 \vec{r}'^2}{r^5} \rho_{\text{fr}}(\vec{r}') + \dots \right] . \end{aligned} \quad (8.32)$$

Quand le fragment ajouté est de charge totale nulle, le premier terme du crochet est nul. Le second l'est tout autant si $\rho_{\text{fr}}(\vec{r}')$ est pair dans l'inversion d'espace, c'est-à-dire si la densité du morceau ajouté est invariante dans le changement $\vec{r}' \rightarrow -\vec{r}'$. Enfin, si le fragment supplémentaire a la symétrie cubique du cristal, le terme en r^{-5} est aussi nul (rapporté au vecteur unitaire \vec{r}/r , il est en r^{-3}), puisque la symétrie cubique assure que $3 \cos^2 \theta - 1$ est nul. Le terme suivant (non-écrit) – en r^{-4} suivant la même convention – est encore nul par parité. Finalement le premier terme non nul est en r^{-5} : clairement, la série devient rapidement convergente¹⁵.

D'autres méthodes de sommation existent et donnent d'une façon ou d'une autre l'énergie de Coulomb ; pour un réseau cubique de côté a , elle est nécessairement de la forme :

$$E_{\text{Coulomb}} \propto -N \frac{e'^2}{a} . \quad (8.33)$$

En comptant par paire d'ions (l'habitude pour les cristaux ioniques), on définit précisément une constante A , dite *constante de Madelung*, par la relation :

$$E_{\text{Coulomb}} = -A \frac{N}{2} \frac{e'^2}{a} ; \quad (8.34)$$

¹⁵À la réflexion, l'argumentation peut paraître un peu spéculaire, car la Nature se moque de savoir comment le Physicien s'y prend pour faire ses calculs. Et, en définitive, comment peut-on être sûr que le calcul, fait d'une façon ou d'une autre, donne le bon résultat ? En réalité, il faut bien comprendre ceci : quoiqu'il en soit, les cristaux sont toujours de taille *finie*, contenant N ions. Alors, quel que soit N , aussi gigantesque que l'on veut, le résultat est unique, indépendant de la procédure de sommation utilisée. Finalement, s'agissant de calculer la somme d'un grand nombre de termes, c'est le souci d'une bonne efficacité numérique qui dicte le choix d'une méthode ou d'une autre. Physiquement, la réponse est satisfaisante si, une fois la somme calculée par la méthode la plus rapide, l'énergie devient – à l'approximation souhaitée – une grandeur extensive.

A est un simple facteur numérique. En définitive, l'enjeu des différentes méthodes de sommation se réduit au calcul de cette constante. Par paire d'ions, (8.34) donne :

$$\varepsilon_{\text{Coulomb}} = -A \frac{e'^2}{a} . \quad (8.35)$$

La constante de Madelung ne dépend que de la structure cristalline et peut être calculée numériquement ; par exemple :

Structure cristalline	Constante de Madelung, A	
CsCl	1.7627	(8.36)
NaCl	1.7476	
Pechblende	1.6381	

Ceci est une borne supérieure de l'énergie de liaison, puisque la répulsion de cœur (déstabilisante) n'est pas prise en compte. En adoptant une loi-puissance pour cette dernière, l'énergie de cohésion dans le modèle à ions fixes est :

$$E = \frac{N}{2} \varepsilon \quad \varepsilon = -A \frac{e'^2}{a} + \frac{C}{a^m} \quad (N \gg 1) . \quad (8.37)$$

La distance d'équilibre s'obtient par minimisation :

$$A \frac{e'^2}{a^2} - m \frac{C}{a^{m+1}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{eq}} = \left(\frac{mC}{Ae'^2} \right)^{1/(m-1)} . \quad (8.38)$$

On en tire l'énergie par paire d'ions à l'équilibre en utilisant (8.38) au passage :

$$\varepsilon_{\text{eq}} = -A \frac{e'^2}{a_{\text{eq}}} + \frac{C}{a_{\text{eq}}^m} = -A \frac{e'^2}{a_{\text{eq}}} + \frac{A}{m} \frac{e'^2}{a_{\text{eq}}} = -A \frac{m-1}{m} \frac{e'^2}{a_{\text{eq}}} . \quad (8.39)$$

Pour m assez grand, ce dernier résultat est très peu différent de $-A(e'^2/a_{\text{eq}})$; a_{eq} dépend faiblement de m : finalement, pour les cristaux ioniques, le cœur fortement répulsif joue peu de rôle. En raison de son intensité et de sa longue portée, l'interaction de Coulomb est, dans ces systèmes, de loin l'interaction dominante.

8.2.4 Cohésion des solides covalents

Avec les solides covalents (exemple : la variété diamant du carbone), on rentre dans le domaine des solides dont les constituants, une fois rassemblés, sont grandement perturbés par rapport à leur état libre isolé (il en va de même pour les métaux). La liaison est maintenant du type liaison chimique, ce qui constitue une théorie en soi, débordant largement le cadre de ce cours. Il n'existe donc pas de théorie simple bâtie sur des objets libres ; il reste toutefois possible de donner quelques idées qualitatives.

Il est facile de comprendre pourquoi le carbone, par exemple, ne relève pas du tout du même traitement qu'un gaz rare. Dans un gaz rare, toutes les couches atomiques sont saturées et l'addition d'un électron demanderait une énergie importante destinée à peupler un état initialement vide : le principe de Pauli joue à fond son rôle. En revanche, le carbone, avec ses 6 électrons, a la configuration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$: la sous-couche (2p) est incomplète (elle peut recevoir 6 électrons), il y a donc beaucoup de place disponible, la case (2p) est de ce fait très malléable. La liaison chimique s'établit grâce au partage des électrons entre plusieurs atomes de carbone, cette mise en commun étant rendue possible par la place disponible chez l'un des électrons de l'autre. Ceci produit une délocalisation des électrons partagés et le calcul montre que cette délocalisation produit un abaissement de l'énergie – très schématiquement, quand Δx augmente, Δp_x diminue – et la formation d'une liaison se trouve donc favorisée¹⁶. Une caractéristique importante de la liaison chimique est son aspect directionnel, qui se traduit par une forte densité électronique le long de l'axe joignant les deux membres de la paire d'atomes engagés dans la liaison. Physiquement, c'est cette directivité qui est en grande partie responsable de la "rigidité" des molécules.

¹⁶C'est ce que l'on appelle en Chimie la stabilisation par *résonance* (exemple : les formules résonnantes du benzène).

8.2.5 Cohésion des métaux

En première approximation, un métal peut se représenter comme un réseau d'ions tous positifs noyés dans une mer d'électrons presque libres, mais néanmoins soumis au potentiel périodique du réseau. Ce sont ces électrons, libérés lors de la formation du cristal (dont les fragments sont neutres au départ), qui constituent la colle assurant la cohésion du cristal – autrement, tous les ions positifs se repoussant, l'édifice ne pourrait être stable et exploserait. Dans la théorie des métaux, il est d'usage d'introduire le rayon de la sphère “occupée” par un électron, noté r_s , défini comme¹⁷ :

$$V = N \frac{4\pi r_s^3}{3} , \quad (8.41)$$

où N est le nombre total d'électrons et V le volume de l'échantillon ; pour les métaux ordinaires, r_s vaut quelques a_0 .

L'énergie de cohésion se définit par référence à l'énergie des constituants séparés. Dans le cas des métaux, des électrons sont libérés lors de la formation du solide et se retrouvent presque libres (dans le cas d'un cristal ionique, chaque électron libéré par l'atome d'une espèce est piégé par un atome de l'autre). L'énergie du cristal constitué doit donc incorporer l'énergie d'interaction entre les ions (comme avant), mais également toutes les énergies relatives aux électrons (énergie potentielle et énergie cinétique).

L'énergie potentielle est celle de l'interaction de Coulomb ; elle donne lieu à plusieurs sortes de contributions :

- les interactions entre ions, répulsives
- les interactions entre électrons, également répulsives
- les interactions entre les ions et les électrons, attractives.

Dans une approche élémentaire, on oublie les vibrations possibles des ions positifs ; ceux-ci se bornent alors à jouer le rôle de charges ponctuelles fixes immergées dans un fond continu négatif compensateur (les électrons), le système étant globalement neutre. Le calcul peut se faire suivant les mêmes techniques que pour les réseaux ioniques, et on trouve, par atome, dans le cas d'un réseau cubique centré :

$$\varepsilon_{\text{Coulomb}} = - \frac{24.35}{r_s/a_0} \text{ eV} . \quad (8.42)$$

Le résultat (8.42) est purement classique et incorpore toutes les interactions coulombiennes *classiques* de la distribution de charge (électrons et ions) ainsi définie (réseau d'ions fixes, de structure déterminée et distributions électronique uniforme et continue).

En fait, le calcul du terme de répulsion entre électrons ne se réduit pas au terme classique inclus dans (8.42) qui, par nature, ignore le Principe de Pauli. Dans l'approximation minimale prenant ce dernier en compte pour des fermions (une fonction d'onde en forme de déterminant de Slater), on sait de l'étude de l'atome d'hélium, qu'apparaissent en plus des termes dits d'échange donnant au total une contribution toujours négative pour deux électrons de même spin (trou de Fermi). Ceci réduit fortement la répulsion de Coulomb (qui est déstabilisante) par rapport à la situation “spinless”¹⁸ ; au total, la prise en compte de ces termes abaisse la moyenne de l'énergie potentielle totale de façon importante. Pour la contribution d'échange, on trouve très précisément¹⁹ :

$$\varepsilon_{\text{échange}} = - \frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{e'^2}{2a_0} \simeq - \frac{12.4}{r_s/a_0} \text{ eV} , \quad (8.43)$$

¹⁷La définition de r_s fluctue d'un auteur à l'autre ; l'autre définition usuelle donne un r_s adimensionné (on compte le rayon de la sphère en unités a_0) :

$$V = N \frac{4\pi r_s^3}{3} a_0^3 . \quad (8.40)$$

¹⁸En effet, pour la moitié des paires d'électrons, la répulsion est fortement diminuée par le trou de Fermi.

¹⁹Ce calcul n'est pas difficile, mais n'est pas pour autant élémentaire. Il passe par le calcul de l'énergie à deux corps dans une approximation de type déterminant de Slater ou, ce qui ici revient au même comme on peut s'en convaincre, un calcul de perturbation au premier ordre.

de sorte que la prise en compte de l'indiscernabilité des électrons donne au total l'énergie de Coulomb :

$$\varepsilon_{\text{Coulomb}} \simeq -\frac{36.8}{r_s/a_0} \text{ eV} . \quad (8.44)$$

Ceci étant, à cause de la faible inertie des électrons et de leur mouvement presque libre au sein du métal, il faut prendre en compte leur énergie cinétique, qui entre bien dans le bilan d'énergie par rapport aux constituants (atomes neutres) séparés. En raison de la rusticité du modèle en cours d'analyse, on va calculer cette énergie cinétique comme si les électrons étaient complètement libres – ce qui suppose que l'énergie potentielle de chaque électron dans le champ des ions positifs est une petite correction²⁰. L'énergie de l'un d'entre eux est alors :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (8.45)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde. Dans le cas d'un alcalin par exemple, il y a un électron "libre" par maille, c'est-à-dire que s'il y a N ions dans le cristal il y a aussi N électrons, qu'il faut répartir dans les états à une particule conformément au Principe de Pauli. Les électrons étant considérés comme libres, ils sont représentés par des ondes planes $\propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$; en adoptant des conditions cycliques de Born - von Karman dans une boîte cubique de côté L , les valeurs de \vec{k} sont quantifiées, chaque composante étant un multiple entier de $\frac{2\pi}{L}$: l'élément de volume dans l'espace réciproque est donc un petit cube "infinitésimal" de côté $\frac{2\pi}{L}$.

Le principe de Pauli exige de répartir les électrons dans ces états mettant au plus 2 électrons par état, compte tenu du spin. En procédant ainsi, on remplit ceux-ci jusqu'à un certain vecteur d'onde k_F , appelé vecteur d'onde de Fermi. Dans la sphère de rayon k_F , il y a :

$$\frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (8.46)$$

petits cubes et chacun peut accepter deux électrons. Pour un alcalin, le nombre d'électrons "libres" est égal au nombre d'atomes, soit N ; au total, on a :

$$2 \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\frac{2\pi^3}{L^3}} = N \iff k_F = \frac{2\pi}{L} \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} . \quad (8.47)$$

Maintenant, l'énergie cinétique de ces N électrons est :

$$E_{\text{cin}} = \sum_{\text{spin}} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (8.48)$$

Une intégration élémentaire fournit :

$$E_{\text{cin}} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv N \frac{3}{5} \varepsilon_F , \quad (8.49)$$

la dernière égalité définissant l'énergie de Fermi ε_F pour le gaz d'électrons libres. En introduisant la longueur r_s , on trouve finalement l'énergie cinétique par électron sous la forme :

$$\varepsilon_{\text{cin}} = \frac{3}{5} \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \iff \varepsilon_{\text{cin}} \simeq \frac{30.1}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV} . \quad (8.50)$$

Notons que comme k_F augmente avec la densité N/V , il en va de même de E_{cin} .

En additionnant maintenant toutes les contributions à l'énergie (8.42), (8.50) et (8.43), on obtient :

$$\varepsilon = \frac{30.1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36.8}{r_s/a_0} \text{ eV} . \quad (8.51)$$

²⁰Cette idée est le fondement de l'approximation dite des *électrons presque libres*, qui sera exposée ultérieurement. Notons toutefois que même si l'effet du réseau est quantitativement petit, il provoque néanmoins une modification qualitative spectaculaire de la loi de dispersion de l'électron : la parabole libre devient une succession d'arcs déformés et disjoints, d'où l'apparition de *gaps* d'énergie.

La minimisation par rapport à r_s donne :

$$\left(\frac{r_s}{a_0}\right)_{\text{eq}} \simeq 1.6 . \quad (8.52)$$

L'énergie de cohésion à l'équilibre s'en déduit²¹ :

$$|\varepsilon(r_{s,\text{eq}})| \simeq 11.2 \text{ eV} . \quad (8.53)$$

Ces résultats sont médiocres. Notamment, les valeurs expérimentales de $\frac{r_s}{a_0}$ varient en fait entre 2 et 6 ; par ailleurs, on trouve évidemment la même valeur d'équilibre pour tous les alcalins²², indépendamment de leur masse atomique, puisque les ions ont été pris ponctuels. Les raisons de ces insuccès sont de plusieurs ordres.

D'abord, comme les ions ne sont pas ponctuels, les électrons de conduction ne peuvent pas en fait s'approcher aussi près des ions qu'on l'a supposé : il existe une sorte de volume exclu. Il en résulte d'une part que l'interaction électrostatique élection - ion n'est pas aussi grande en valeur absolue et que d'autre part, là où elle prend des valeurs notables, la densité électronique est en réalité plus élevée, ce qui produit une énergie cinétique plus grande. En conséquence, le terme $\varepsilon_{\text{Coulomb}}$ est moins négatif et l'énergie ε_{cin} est plus élevée. Ces deux tendances se conjuguent pour donner une valeur d'équilibre plus grande que ne le prévoit la formule simpliste (8.51). En outre, en prenant de fait en compte la variation du rayon ionique avec la masse, un calcul excluant les cœurs peut de fait prédire que les différents alcalins ont bien des distances d'équilibre distinctes.

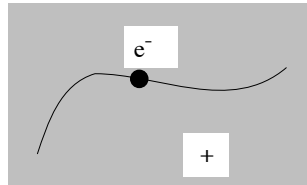


Figure 8.3: Représentation schématique du *jellium*.

Pour les métaux, on dispose aussi d'un autre modèle élémentaire donnant de meilleurs résultats pour r_s – en améliorant le résultat numérique pour les termes de Coulomb – tout en continuant à donner, par construction, une valeur indépendante de l'alcalin considéré. Il s'agit du *jellium*, qui reprend l'essentiel du modèle précédent mais remplace les ions ponctuels par un fond continu positif, d'où son nom. Le calcul de l'énergie cinétique des électrons est évidemment inchangé, et celle-ci est donc toujours donnée par (8.50). En ce qui concerne l'énergie de Coulomb, elle contient toujours des termes “classiques” et des termes d'échange venant du Principe de Pauli. Le calcul donne²³ :

$$\varepsilon_{\text{Coulomb}} = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{e'^2}{2a_0} \simeq -\frac{12.4}{r_s/a_0} \text{ eV} . \quad (8.54)$$

Au total, l'énergie par électron est :

$$\varepsilon(r_s) = \frac{30.1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{12.4}{r_s/a_0} \text{ eV} . \quad (8.55)$$

Comme le terme attractif est plus petit que précédemment en valeur absolue, la valeur d'équilibre de r_s s'en trouve augmentée ; elle vaut maintenant :

$$\left(\frac{r_s}{a_0}\right)_{\text{eq}} \simeq 4.8 , \quad (8.56)$$

²¹ $\varepsilon(r_{s,\text{eq}})$ est évidemment négatif.

²²Rappelons que le calcul a été fait pour N atomes (hypothèse nécessaire pour arriver à (8.42)), et que l'on a considéré un nombre égal d'électrons pour obtenir (8.49). Le calcul ne vaut donc bien que pour les éléments de la première colonne, soit Li, Na, K, Rb, Cs.

²³On note, par comparaison avec (8.43), que la contribution totale des interactions coulombiennes est maintenant égale au terme d'échange ; en effet, le calcul détaillé montre que, dans le cas du *jellium*, les termes directs (positifs) compensent très exactement la contribution (qui se trouve être négative) liée à l'existence du fond continu positif (*self-répulsion* de ce fond et attraction entre les électrons et le fond).

d'où l'énergie de cohésion à l'équilibre :

$$|\varepsilon(r_{s,\text{eq}})| \simeq 1.3 \text{ eV} . \quad (8.57)$$

La valeur de $r_{s,\text{eq}}$ est nettement plus satisfaisante, mais ne doit pas faire illusion et faire oublier le caractère un peu artificiel du *jellium*.

Clairement, c'est du côté des hautes densités électroniques que le *jellium* trouve sa pleine validité ; en effet, lorsque r_s est petit, c'est l'énergie cinétique ε_{cin} qui est dominante et la prise en compte élémentaire (*i.e.* par perturbations) de l'interaction coulombienne concerne alors des termes énergétiques relativement petits. À l'autre extrême (faibles densités, grand r_s), le calcul précédent tend à montrer (malgré ses limites) que l'énergie potentielle est dominante, l'énergie cinétique est petite (les électrons sont peu mobiles). En 1938, par de tout autres moyens, Wigner a prévu l'existence d'un cristal bidimensionnel triangulaire d'électrons. Cette prévision théorique a reçu une confirmation expérimentale dans les années '80, par la mesure de la modification des ondes capillaires de l'hélium liquide, à la surface duquel un gaz d'électrons avait été déposé. Les altérations observées sont compatibles avec le réseau triangulaire proposé par Wigner.

D'une façon générale, la théorie de perturbation ordinaire pour traiter l'interaction de Coulomb entre électrons n'est pas satisfaisante : le calcul à des "ordres supérieurs" fait apparaître des termes singuliers du genre $r_s \ln r_s$.

8.3 Structures cristallines

8.3.1 Réseau de Bravais

Soit, dans \mathbb{R}^3 , trois vecteurs linéairement indépendants \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , et \vec{a}_3 . On appelle réseau de Bravais l'ensemble des points dont le rayon-vecteur \vec{R} est de la forme :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (n_i \in \mathbb{Z}) . \quad (8.58)$$

À l'ensemble des vecteurs \vec{R} , on peut associer un ensemble de translations $\mathcal{T}(\vec{R})$, appelé translations du réseau ; toute translation du réseau relie deux points du réseau. On peut définir de la même façon un réseau uni- ou bi-dimensionnel ($d=1$ et 2 respectivement) ; généralement, un réseau en dimension d peut être noté \mathbb{Z}^d . Un réseau de Bravais est infini dans toutes ses directions et offre exactement la même vision de quelque point qu'on le regarde (de chaque point, on voit exactement le même paysage que de tous les autres) ; chaque point du réseau est aussi appelé nœud. Les vecteurs \vec{a}_i sont appelés vecteurs primitifs, puisqu'ils permettent d'engendrer le réseau par la relation de définition (8.3.1) ; leur choix n'est pas unique en général, voir l'exemple donné sur la figure 8.4, dans le cas d'un réseau \mathbb{Z}^2 .

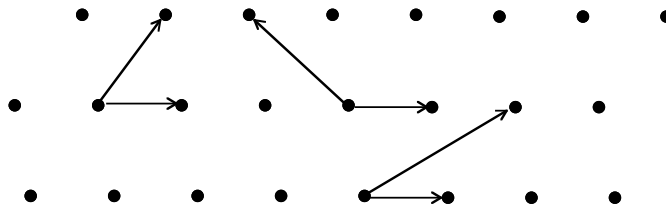


Figure 8.4: Différents choix possibles pour les vecteurs primitifs \vec{a}_i d'un réseau bidimensionnel.

Le mot réseau désigne plus généralement un ensemble infini de points régulièrement répartis dans l'espace suivant une règle précise et non-ambiguë. Tous les réseaux ne sont pas des réseaux de Bravais, l'exemple le plus connu étant le réseau en nid d'abeille (figure 8.5). En effet, si on considère les deux vecteurs \vec{u} et \vec{v} , on peut bien engendrer tout le réseau, mais aussi *en plus* des points (par exemple les centres des hexagones) qui n'appartiennent pas au réseau initialement défini ; il est facile de se convaincre géométriquement qu'il n'existe pas deux vecteurs permettant de construire tous les points du réseau nid d'abeille et eux seulement : le réseau en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais. Le réseau de Bravais engendré à partir de \vec{u} et \vec{v} (donc avec un nœud au centre de chaque hexagone) s'appelle réseau hexagonal.

L'analyse systématique montre qu'il existe en tout et pour tout 14 réseaux de Bravais distincts (cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, triclinique), chacun pouvant exister sous différentes formes (par exemple, pour le cubique : simple, centré et à faces centrées).

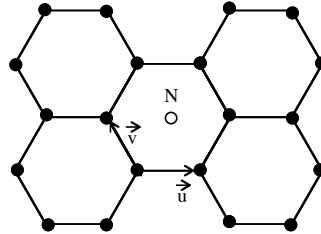


Figure 8.5: Le réseau en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais : le point N obtenu par la somme $\vec{u} + \vec{v}$ ne lui appartient pas.

Évidemment, outre la symétrie de translation, un réseau peut posséder d'autres éléments de symétrie (rotation, réflexion dans un plan, inversion d'espace, *etc.*), qui se distinguent des translations en ce sens qu'elles possèdent des points fixes (invariants). L'ensemble de ces opérations constitue la symétrie dite ponctuelle²⁴. Un point mérite d'être mentionné : la symétrie d'ordre 5 (une rotation de $\frac{2\pi}{5}$ par exemple) est incompatible avec la symétrie de translation d'un réseau de Bravais. On a toutefois découvert récemment (1984) des matériaux remarquables en ce sens qu'ils exhibent une symétrie pentagonale, tout en donnant des clichés diffraction à l'instar d'un réseau de Bravais. Ces systèmes, appelés quasi-cristaux, semblent donc à première vue invalider le dogme de la cristallographie interdisant la symétrie d'ordre 5. On reviendra sur ce point dans la suite.

Les réseaux cubiques sont des réseaux de Bravais. Le plus simple d'entre eux est le cubique simple (C) – un nœud en chacun des huit sommets –, de côté a , engendré par trois vecteurs \vec{a}_i de même longueur a et orthogonaux entre eux ; si $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ désigne une base orthonormalisée de \mathbb{R}^3 , on peut prendre :

$$\vec{a}_1 = a \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a \vec{j} \quad \vec{a}_3 = a \vec{k} . \quad (8.59)$$

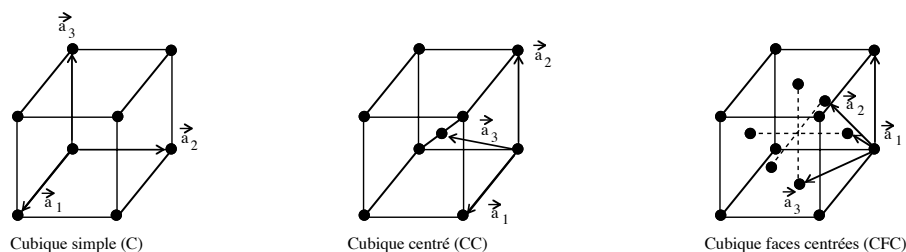


Figure 8.6: Réseaux cubique simple (C), cubique centré (CC) et cubique faces centrées (CFC), avec un choix de vecteurs primitifs.

Un autre réseau cubique est le cubique centré (CC) : il y a un nœud aux huit sommets d'un cube et un autre au centre du cube. Un choix de vecteurs primitifs est :

$$\vec{a}_1 = a \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a \vec{j} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) . \quad (8.60)$$

Un autre choix plus symétrique est :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) . \quad (8.61)$$

Le dernier réseau cubique important est le cubique faces centrées (CFC), qui, outre les huit nœuds aux sommets d'un cube, a un nœud au centre de chacune des 6 faces de ce dernier ; on peut l'engendrer avec les vecteurs primitifs suivants :

$$\vec{a}_1 = a \vec{i} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) . \quad (8.62)$$

²⁴le qualificatif veut rappeler, précisément, qu'il existe des points fixes.

À nouveau, il existe des choix plus symétriques, par exemple :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) . \quad (8.63)$$

Ces trois réseaux jouent un rôle éminent, car, dans les conditions ordinaires, de nombreux matériaux cristallisent dans le système cubique. Toutefois, le cubique simple est très rare, un exemple connu étant la phase dite α du Polonium.

Etant donné un point d'un réseau, le nombre de ses plus proches voisins, souvent noté z , est appelé coordination. Pour un cubique simple, $z = 6$ ($z = 2d$) ; de surcroît, on voit facilement que :

$$z_{CC} = 8 \quad z_{CFC} = 12 . \quad (8.64)$$

Dans ces réseaux, pour a donné, la matière est donc nettement plus dense que dans le cubique simple.

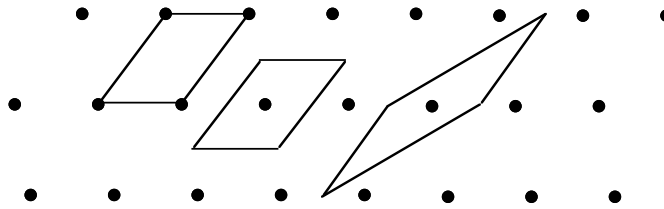


Figure 8.7: Différents choix possibles pour la maille primitive d'un réseau bidimensionnel.

On définit également la maille primitive d'un réseau de Bravais. C'est le volume (ou la surface si $d = 2$) qui, soumis à *toutes* les translations du réseau (construites sur les vecteurs primitifs) remplit complètement l'espace sans aucun recouvrement : c'est la brique élémentaire (incompressible !) pavant l'espace sans laisser le moindre trou. Un réseau étant donné, il y a un choix infini de mailles primitives (voir figure 8.7). Une maille primitive contient exactement un point du réseau et un seul ; tout point situé en surface est partagé entre les mailles adjacentes et compte donc pour une fraction de point – un demi-point s'il est sur la face commune à deux mailles. Soit un ensemble fini de N points construits sur trois vecteurs primitifs, dont le volume est V . La densité de points est donc $n = \frac{N}{V}$; si v désigne le volume d'une maille primitive, on a (aux effets de surface près) :

$$V \simeq N v = (nV) v \quad (N \gg 1) . \quad (8.65)$$

Dans la limite du cristal infini, les effets de surface s'annulent strictement et il vient, après simplification par V :

$$1 = n v \quad \Longleftrightarrow \quad v = \frac{1}{n} . \quad (8.66)$$

Ceci est vrai quelle que soit la maille primitive choisie : toutes les mailles primitives ont donc le même volume v , égal au module du produit mixte construit sur trois vecteurs primitifs :

$$v = |(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)| . \quad (8.67)$$

On voit en outre que, deux mailles primitives étant choisies, l'une reproduit l'autre exactement quand on la découpe judicieusement en morceaux, auxquels on applique les bonnes translations du réseau.

Une fois définis les vecteurs primitifs, le choix le plus naturel pour la maille primitive est le volume dont tous les points ont pour rayon-vecteur \vec{r} tel que :

$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \quad (0 \leq x_i < 1) . \quad (8.68)$$

Il est d'usage courant, pour la commodité des représentations géométriques, de manipuler des mailles qui ne sont pas primitives au sens où on peut reproduire tout le réseau en leur appliquant seulement un *sous*-ensemble des translations. De telles mailles sont appelées mailles élémentaires conventionnelles. Par exemple, pour le cubique centré, une telle maille est constituée par le cube de côté a , munie de son atome central ; cette

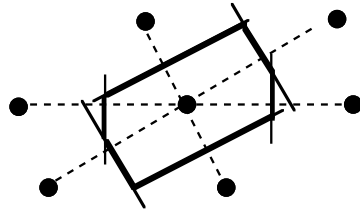


Figure 8.8: La maille primitive de Wigner-Seitz contient tous les points de l'espace plus proches d'un nœud donné que de tous les autres nœuds.

maille conventionnelle est deux fois plus grande en volume que toute maille primitive du CC puisqu'elle contient deux points du réseau²⁵.

Par ailleurs, il est toujours possible de choisir comme maille primitive une maille ayant par elle-même la symétrie (ponctuelle) du réseau. Un exemple est la maille dite²⁶ de Wigner - Seitz, constituée des points de \mathbb{R}^3 qui sont plus proches d'un nœud donné que de tous les autres nœuds. De façon évidente, il s'agit d'un polyèdre (ou d'un polygone pour $d = 2$) dont les faces (ou les côtés) sont dans les plans médiateurs (ou sur les médiatrices) des segments joignant deux voisins du réseau de Bravais (voir figure 8.8). Il s'agit bien d'une maille primitive, car elle restitue convenablement tout l'espace sans recouvrements quand on lui applique les translations du réseau. Par ailleurs, elle présente l'avantage d'être indépendante du choix des vecteurs primitifs (elle est construite directement sur les points du réseau) et c'est d'ailleurs pour cette raison qu'elle possède la même symétrie que ce réseau.

8.3.2 Structure physique d'un réseau de Bravais

Un réseau de Bravais est donc une construction purement géométrique dont les principales caractéristiques viennent d'être énoncées et constituée de points mathématiques. Pour définir un système physique construit de la sorte, il faut préciser la nature des objets situés aux nœuds de ce réseau. On appelle base l'unité physique (atome, molécule, ion, *etc.*) attachée à un nœud et dont la duplication à l'infini par translation reproduit le cristal physique, supposé parfait d'un point de vue structurel. Dans la figure 8.9, on donne l'exemple d'un matériau où une molécule diatomique hétéronucléaire occupe chaque nœud.

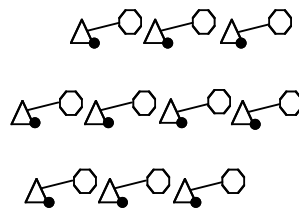


Figure 8.9: Réseau bidimensionnel avec pour base (motif) une molécule diatomique hétéronucléaire.

Un autre exemple intéressant (voir fig 8.10) montre comment un réseau en nid d'abeille – qui n'est pas un réseau de Bravais – peut être construit à partir d'un réseau triangulaire muni d'une base à deux points.

L'ensemble réseau et base définit complètement la structure cristalline.

²⁵Le même argument vaut pour le CFC. Si on prend une maille cubique de côté a , elle contient 6 points (ceux au centre de chaque face) partagés entre deux cubes et 8 points (ceux des sommets) partagés chacun entre 8 cubes. Le nombre de points est donc $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$ et le volume de cette maille conventionnelle est $4 v_{\text{CFC}}$.

²⁶Dans la littérature mathématique des réseaux de points, la maille de Wigner-Seitz s'appelle maille (ou cellule) de Voronoï. Par ailleurs, cette maille a été introduite en premier par Brillouin pour le réseau réciproque.

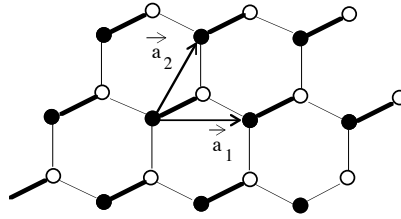


Figure 8.10: Réseau en nid d'abeille construit sur un réseau triangulaire avec deux atomes par nœud.

À l'inverse, pour mettre en avant la symétrie et/ou pour pouvoir raisonner géométriquement plus facilement, certains réseaux de Bravais authentiques peuvent être définis comme des réseaux plus "simples", mais munis d'une base non ponctuelle. Par exemple, le cubique centré peut être défini comme un cubique simple avec sa maille primitive cubique de côté a construite sur une base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ et muni de la base à deux points de coordonnées :

$$(0, 0, 0) \quad \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) . \quad (8.69)$$

De la même façon, le cubique faces centrées peut être construit sur un cubique simple avec une base à quatre points de coordonnées :

$$(0, 0, 0) \quad \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right) \quad \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right) \quad \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) . \quad (8.70)$$

8.4 Réseau réciproque

8.4.1 Définition et propriétés du réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais apparaît spontanément dès que l'on fait de l'analyse de Fourier. En effet, un réseau de points étant donné, l'objet fondamental de l'analyse de Fourier est l'onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ où \vec{k} est le vecteur d'onde. Par ailleurs, on connaît l'importance du fait que $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1$: c'est la condition pour avoir des interférences constructives. On en vient ainsi tout naturellement, un réseau de Bravais $\{\vec{R}\}$ étant donné, à considérer l'ensemble des points caractérisés par un vecteur d'onde, noté \vec{K} pour le distinguer, satisfaisant la relation :

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 . \quad (8.71)$$

L'ensemble des vecteurs \vec{K} est plongé dans \mathbb{R}^3 , mais ce n'est pas l'espace réel – ses vecteurs sont homogènes à l'inverse d'une longueur (comme un vecteur d'onde) – et s'appelle espace réciproque. Il est clair que l'ensemble des points satisfaisant (8.71) ne forme pas un *continuum* mais a la nature discrète d'un réseau, appelé réseau réciproque. En définitive, le réseau réciproque est l'ensemble des points satisfaisant la relation de définition :

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{B} \quad (8.72)$$

où \mathcal{B} désigne un réseau de Bravais. Le réseau réciproque de \mathcal{B} sera noté $\vec{\mathcal{B}}$. De la relation de définition (8.72), il résulte immédiatement :

$$\forall \vec{r} \in \mathbb{R}^3 : e^{i\vec{K}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} . \quad (8.73)$$

Une fois introduit le réseau réciproque d'un réseau de Bravais, ce dernier est parfois appelé réseau direct, pour la symétrie du langage.

Il est facile de voir que le réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais. En effet, soit \vec{K}_1, \vec{K}_2 et \vec{K}_3 trois vecteurs linéairement indépendants satisfaisant (8.72). Formons maintenant le vecteur \vec{K} :

$$\vec{K} = m_1 \vec{K}_1 + m_2 \vec{K}_2 + m_3 \vec{K}_3 \quad (m_j \in \mathbb{Z}) . \quad (8.74)$$

Alors, $\forall \vec{R} \in \mathcal{B}$ et puisque les \vec{K}_j satisfont (8.72) et que les m_j sont entiers :

$$e^{i \vec{K} \cdot \vec{R}} = e^{i \sum_{j=1}^3 m_j \vec{K}_j \cdot \vec{R}} = \prod_{j=1}^3 e^{i m_j \vec{K}_j \cdot \vec{R}} = \prod_{j=1}^3 1^{m_j} = \prod_{j=1}^3 1 = 1 . \quad (8.75)$$

Le vecteur \vec{K} satisfait (8.72) lui aussi, c'est donc un vecteur de $\tilde{\mathcal{B}}$; sa construction avec des coordonnées entières selon (8.74) montre que $\tilde{\mathcal{B}}$ est un réseau de Bravais. Il s'agit sûrement de la preuve la plus simple et la plus directe de cette propriété fondamentale du réseau réciproque.

Une autre démonstration passe par un choix de vecteurs primitifs pour le réseau direct \mathcal{B} , supposé à trois dimensions. Ceux-ci étant donnés, on considère les trois vecteurs \vec{b}_i définis comme suit :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} . \quad (8.76)$$

On va montrer que les \vec{b}_i sont des vecteurs primitifs de $\tilde{\mathcal{B}}$. On note d'abord que $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi$ et que $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0$, ..., soit plus généralement :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} . \quad (8.77)$$

Chaque \vec{b}_j est orthogonal aux deux \vec{a}_i qui rentrent dans sa définition (8.76), ce qui est évident par la définition du produit vectoriel. Soit maintenant d'une part un vecteur \vec{k} défini comme une combinaison linéaire des \vec{b}_j :

$$\vec{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \vec{b}_j \quad (k_j \in \mathbb{R}) , \quad (8.78)$$

d'autre part un vecteur $\vec{R} \in \mathcal{B}$ d'un réseau de Bravais (direct) :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (n_i \in \mathbb{Z}) . \quad (8.79)$$

Alors, compte tenu de (8.77) :

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i k_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i k_i \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{B} . \quad (8.80)$$

Prenons maintenant $k_j = m_j \in \mathbb{Z}$; alors la somme $\sum_{j=1}^3 n_i k_j$ est elle-même un nombre entier. Il en résulte que tout vecteur \vec{k} de la forme $\sum_{j=1}^3 m_j \vec{b}_j$ est tel que le produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{R}$ est égal à $2\pi \times$ entier, $\forall \vec{R} \in \mathcal{B}$ ²⁷ ; autrement dit, ce vecteur est un vecteur du réseau réciproque $\tilde{\mathcal{B}}$, que l'on peut noter \vec{K} :

$$\vec{K} = \sum_{j=1}^3 m_j \vec{b}_j \quad (m_j \in \mathbb{Z}) \iff \vec{K} \in \tilde{\mathcal{B}} . \quad (8.81)$$

Ceci établit que les \vec{b}_j sont bien des vecteurs primitifs de $\tilde{\mathcal{B}}$.

Le produit mixte $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ est, au signe près, le volume de la maille primitive de \mathcal{B} :

$$|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = v . \quad (8.82)$$

Calculons le volume de la maille primitive de $\tilde{\mathcal{B}}$; on a :

$$\vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^2}{[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]^2} [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] . \quad (8.83)$$

²⁷Le quantificateur $\forall \vec{R} \in \mathcal{B}$ est essentiel. Pour un choix donné des k_i (par exemple des rationnels), on pourrait trouver des n_i particuliers tels que $\sum_{j=1}^3 n_i k_j$ prend une valeur entière.

En vertu de la relation :

$$(\vec{U} \times \vec{V}) \times \vec{W} = (\vec{W} \cdot \vec{U}) \cdot \vec{V} - (\vec{V} \cdot \vec{W}) \cdot \vec{U} , \quad (8.84)$$

on a :

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = [(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3] \cdot \vec{a}_1 - [\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] \cdot \vec{a}_3 . \quad (8.85)$$

Le dernier crochet est nul, d'où :

$$\vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \vec{a}_1 . \quad (8.86)$$

Il en résulte :

$$\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} , \quad (8.87)$$

la dernière égalité résultant de (8.77). Le volume de $\tilde{\mathcal{B}}$, \tilde{v} , est au signe près le produit mixte $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$:

$$\tilde{v} = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| . \quad (8.88)$$

v et \tilde{v} sont donc reliés par :

$$v \tilde{v} = (2\pi)^3 . \quad (8.89)$$

Le produit est bien un nombre pur puisque $[v] = [\text{longueur}^3]$ et que $[\tilde{v}] = [\text{longueur}]^{-3}$.

Le réseau réciproque étant un réseau de Bravais, il possède donc lui aussi un réseau réciproque— qui n'est autre que le réseau direct de départ :

$$\tilde{\tilde{\mathcal{B}}} = \mathcal{B} . \quad (8.90)$$

Ce résultat peut se démontrer de plusieurs façons. Une démonstration directe utilise la définition (8.76) et considère les trois vecteurs \vec{c}_k :

$$\vec{c}_1 = 2\pi \frac{\vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} \quad \vec{c}_2 = 2\pi \frac{\vec{b}_3 \times \vec{b}_1}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} \quad \vec{c}_3 = 2\pi \frac{\vec{b}_1 \times \vec{b}_2}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} . \quad (8.91)$$

D'après (8.86) et (8.87), on a par exemple :

$$\vec{c}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \vec{a}_1 = \vec{a}_1 , \quad (8.92)$$

et de même $\vec{c}_2 = \vec{a}_2$, $\vec{c}_3 = \vec{a}_3$. L'identité $\vec{c}_i = \vec{a}_i$ est d'ailleurs évidente géométriquement.

On peut aussi raisonner plus formellement comme suit. Par définition, le réseau réciproque de $\tilde{\mathcal{B}}$ est l'ensemble de tous les vecteurs \vec{T} tels que :

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{T}} = 1 \quad \forall \vec{K} \in \tilde{\mathcal{B}} . \quad (8.93)$$

Par ailleurs, les vecteurs \vec{K} sont tels que :

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{B} . \quad (8.94)$$

Il en résulte que tous les vecteurs \vec{R} appartiennent au réciproque du réciproque :

$$\{\vec{R}\} \subseteq \{\vec{T}\} . \quad (8.95)$$

En outre, soit $\vec{t} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i$ un vecteur n'appartenant pas à \mathcal{B} (l'un des réels x_i au moins n'est pas entier relatif, par exemple x_1). Prenant $\vec{K} = \vec{b}_1$ et $\vec{T} = \vec{t}$, il vient :

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{T}} = e^{i \sum_i x_i 2\pi \delta_{ij}} = e^{i x_1 2\pi} \neq 1 \quad (x_1 \notin \mathbb{Z}) . \quad (8.96)$$

Ainsi, un vecteur n'appartenant pas à \mathcal{B} n'appartient pas non plus à $\tilde{\tilde{\mathcal{B}}}$. Compte tenu de (8.93) et 8.96, on a donc :

$$\tilde{\tilde{\mathcal{B}}} = \mathcal{B} . \quad (8.97)$$

Toutes les définitions ont été données dans le cas d'un réseau \mathcal{B} à trois dimensions. Elles s'appliquent également en dimension inférieure (en pratique $d = 1$ ou 2). Par exemple, soit à construire le réseau réciproque d'un réseau bidimensionnel engendré par les deux vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , faisant entre eux l'angle θ . Rien n'interdit de définir formellement (et provisoirement) une troisième direction, de vecteur primitif \vec{a}_3 ; de surcroît, la prendre perpendiculaire au plan défini par \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ne nuit aucunement à la généralité. L'astuce consiste à faire tendre en temps utile, la norme de \vec{a}_3 vers l'infini. Autrement dit, on introduit un réseau monoclinique dont la direction droite est en bout de course dilatée à l'infini.

Compte tenu de la définition (8.76) et du choix de \vec{a}_3 (perpendiculaire aux plans réticulaires), le vecteur \vec{b}_1 est dans le plan (\vec{a}_1, \vec{a}_2) et sa norme est :

$$\|\vec{b}_1\| = 2\pi \frac{a_2 a_3}{a_1 a_2 a_3 \sin \theta} = \frac{2\pi}{a_1 \sin \theta} , \quad (8.98)$$

et, de même :

$$\|\vec{b}_2\| = 2\pi \frac{a_3 a_1}{a_1 a_2 a_3 \sin \theta} = \frac{2\pi}{a_2 \sin \theta} \quad \|\vec{b}_3\| = 2\pi \frac{a_1 a_2 \sin \theta}{a_1 a_2 a_3 \sin \theta} = \frac{2\pi}{a_3} . \quad (8.99)$$

On prend maintenant la limite $a_3 \rightarrow +\infty$; la norme de \vec{b}_3 s'annule et on obtient²⁸ le réseau réciproque, de dimension 2 et situé géométriquement dans le même plan que le réseau direct; \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont orthogonaux respectivement à \vec{a}_2 et \vec{a}_1 . Enfin, pour un réseau unidimensionnel engendré par \vec{a} , le réseau réciproque engendré par le seul et unique vecteur \vec{b} , colinéaire à \vec{a} (il reste orthogonal à deux dimensions fictives que l'on peut toujours choisir orthogonales à \vec{a}) et de norme $b = 2\pi/a$.

Remarque

Affirmer que le réseau réciproque d'un réseau de Bravais bidimensionnel est de dimension $d = 2$ est conforme à l'usage; toutefois, si l'on s'en tient à la définition première (8.71), il est plus logique de dire que, en pareil cas, $\vec{\mathcal{B}}$ est constitué de droites infinies perpendiculaires au réseau direct et dont les intersections avec \mathbb{R}^2 constituent le réseau réciproque bidimensionnel défini par le processus de limite ci-dessus. En effet, soit un vecteur \vec{K} ainsi défini dans le plan ($\vec{K} \in \vec{\mathcal{B}}_{d=2} \equiv \mathbb{Z}^2$) et satisfaisant donc :

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{B}_{d=2} \equiv \mathbb{Z}^2 . \quad (8.100)$$

Alors, si on ajoute à \vec{K} (dans le plan) n'importe quel vecteur perpendiculaire \vec{K}_\perp à ce plan :

$$\vec{K}' = \vec{K} + \vec{K}_\perp , \quad (8.101)$$

l'égalité (8.100) sera encore satisfaite. Le même argument permet de dire que le réseau réciproque d'un réseau de Bravais unidimensionnel $\mathcal{B}_{d=1} \equiv \mathbb{Z}$ de pas a est un ensemble de plans parallèles perpendiculaires à ce réseau. Le réseau direct coupe cette famille de plans en des points équidistants d'abscisses $m(2\pi)/a$, $m \in \mathbb{Z}$.

Ces distinctions peuvent jouer un rôle important quand la loi de conservation de l'impulsion est pertinente. Par exemple, si des photons (définis dans \mathbb{R}^3 !) d'impulsion $\hbar\vec{k}$ sont couplés à de la matière bidimensionnelle, la loi de conservation de l'impulsion ne contraint que la *projection* de \vec{k} : tous les photons ne différant que par un vecteur quelconque perpendiculaire au plan de la matière satisfont la conservation de l'impulsion. Autrement dit, une excitation matérielle d'impulsion $\hbar\vec{q}$ se trouve couplée à un *continuum* de photons de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{q} + \vec{q}_\perp$, avec $\vec{q} \cdot \vec{q}_\perp = 0$.

8.4.2 Exemples de réseaux réciproques

Donnons maintenant quelques exemples de réseaux réciproques. Il est évident que le réseau cubique simple de paramètre a a pour réseau réciproque un réseau également cubique simple, de côté $2\pi/a$. Pour le cubique centré,

²⁸En réalité, les choses sont plus subtiles. Il est sûr que si l'on prend la limite $a_3 \rightarrow +\infty$, tout point d'abscisse entière *finie* se retrouve dans le plan. Mais *quid* des points à l'infini ?

choisissons les vecteurs primitifs suivants :

$$\vec{a}_1 = a\vec{i} \quad \vec{a}_2 = a\vec{j} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) . \quad (8.102)$$

On a $(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = a^2 (a/2) = a^3/2$. Maintenant :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a^3/2} \frac{a^2}{2} \vec{j} \times (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{k}) , \quad (8.103)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a^3/2} \frac{a^2}{2} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \times \vec{i} = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} - \vec{k}) , \quad (8.104)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a^3/2} a^2 \vec{i} \times \vec{j} = \frac{4\pi}{a} \vec{k} . \quad (8.105)$$

De façon équivalente, on peut aussi introduire :

$$\vec{b}'_1 = \vec{b}_1 + \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{k} + \vec{i}) , \quad \vec{b}'_2 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) , \quad \vec{b}'_3 = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j}) , \quad (8.106)$$

et on reconnaît en $(\vec{b}'_1, \vec{b}'_2, \vec{b}'_3)$ un jeu de vecteurs primitifs du CFC de maille cubique conventionnelle de côté $\frac{4\pi}{a}$. La maille primitive du CC direct a pour volume $v = \frac{a^3}{2}$, celle du réseau réciproque a pour volume $\tilde{v} = \frac{(2\pi)^3}{(a^3/2)} = \frac{16\pi^3}{a^3}$. D'un autre côté, le volume de la maille primitive d'un CFC de côté $4\pi/a$ est $(1/4)(4\pi/a)^3 = 16\pi^3/a^3 = \tilde{v}$, comme il se doit.

Comme le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct, le réseau réciproque d'un CFC est un réseau CC. Si le volume v du CFC est $\frac{a^3}{4}$, celui de son réseau réciproque est $\frac{(2\pi)^3}{a^3/4} = \frac{32\pi^3}{a^3} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^3$. Le réciproque d'un CFC de côté a est donc le CC de côté $\frac{4\pi}{a}$.

Comme dernier exemple, prenons un réseau hexagonal, engendré par deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de même norme et faisant entre eux un angle de $\frac{\pi}{3}$, et par un vecteur \vec{c} perpendiculaire au plan défini par \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et de longueur arbitraire c . Pour faire le calcul, on définit un repère orthonormé $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ sur lequel :

$$\vec{a}_1 = a\vec{i} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \quad \vec{a}_3 = c\vec{k} . \quad (8.107)$$

On trouve alors :

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{ac}{2}(\sqrt{3}\vec{i} - \vec{j}) \quad \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = ac\vec{j} \quad \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{k} , \quad (8.108)$$

et :

$$(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c . \quad (8.109)$$

Il en résulte :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\sqrt{3}\vec{i} - \vec{j}) \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\vec{j} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\vec{k} . \quad (8.110)$$

Ces résultats montrent que le réseau réciproque de l'hexagonal (a, c) est un réseau hexagonal $(4\pi/a\sqrt{3}, 2\pi/c)$, simplement tourné de $\pi/6$ par rapport au réseau direct. Si on prend le réciproque de ce dernier, il faut encore tourner de $\pi/6$ et on retrouve le réseau de départ. Enfin, en faisant tendre c vers l'infini pour construire le réseau réciproque du réseau bidimensionnel, la longueur du vecteur \vec{b}_3 tend vers zéro : les points de \vec{B} le long de \vec{k} deviennent infiniment proches les uns des autres et engendrent une pseudo-droite ayant la puissance de \mathbb{Z} (voir la note 28).

Comme le réseau réciproque est un réseau de Bravais, tout ce qui a été dit concernant le choix des vecteurs primitifs, la maille primitive, la maille conventionnelle, *etc.* est applicable à \vec{B} . En particulier, on peut définir une maille du genre Wigner - Seitz pour \vec{B} . Pour des raisons qui seront plus claires dans la suite, la maille de Wigner - Seitz du réseau réciproque est appelée 1^{ère} zone de Brillouin (en abrégé : BZ1). Ainsi, ce que l'on appelle 1^{ère} zone de Brillouin d'un CFC est géométriquement identique à la maille de Wigner - Seitz d'un CC.

8.4.3 Plans réticulaires

On appelle plan réticulaire un plan contenant au moins trois nœuds d'un réseau de Bravais, c'est-à-dire, partant de là, une infinité. Il existe une relation très étroite entre les plans réticulaires et les vecteurs du réseau réciproque ; cette relation joue un rôle important pour les phénomènes de diffraction et peut être appréhendée sur une stricte base géométrique.

Trois nœuds définissent un plan ; tous les plans parallèles à un même plan forment une famille de plans, équidistants les uns des autres d'une distance d dépendant de la famille considérée. Il y a manifestement une infinité de façons de résoudre un réseau en un ensemble de plans réticulaires.

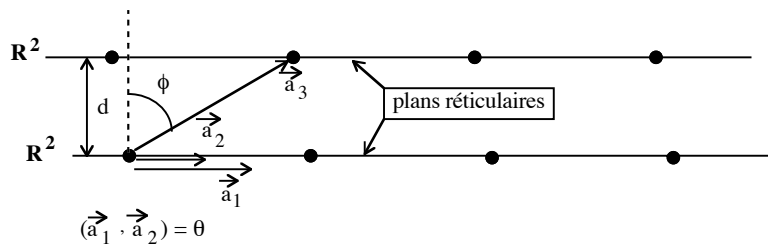


Figure 8.11: La distance d entre deux plans adjacents d'une même famille contenant \vec{a}_1 et \vec{a}_2 est simplement reliée au module de \vec{b}_3 (voir (8.112)).

Un plan réticulaire est un sous-réseau de dimension 2, où on peut définir deux vecteurs primitifs notés \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Par définition, le vecteur \vec{b}_3 est orthogonal à \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , c'est donc une normale à ce plan. Prenons pour \vec{a}_3 le vecteur indiqué sur la figure 8.11. Si θ est l'angle entre \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et ϕ l'angle entre \vec{a}_3 et la normale au plan, on a :

$$\|\vec{b}_3\| = 2\pi \frac{|a_1 a_2 \sin \theta|}{|\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|} = 2\pi \frac{a_1 a_2 |\sin \theta|}{a_1 a_2 a_3 |\sin \theta \cos \phi|} . \quad (8.111)$$

Comme $a_3 |\cos \phi| = d$, distance entre deux plans adjacents, il vient finalement :

$$\|\vec{b}_3\| = \frac{2\pi}{d} . \quad (8.112)$$

Ainsi, une famille de plans étant précisée, il existe des vecteurs du réseau réciproque orthogonaux à cette famille et le plus petit d'entre eux²⁹ a une norme s'exprimant simplement, par (8.112), en fonction de la distance entre deux plans consécutifs. Clairement, l'argument précédent ne privilégie pas un certain vecteur primitif de $\vec{\mathcal{B}}$ (celui noté \vec{b}_3 ci-dessus) et vaut pour l'ensemble du réseau réciproque : tout en conservant les \vec{a}_i précédents (donc les mêmes \vec{b}_j), mais en choisissant une autre famille de plans, on montrerait de la même façon qu'il existe un vecteur \vec{K} orthogonal à cette famille et ayant *a priori* trois composantes non-nulles sur ces \vec{b}_j .

La relation étroite entre une famille de plans réticulaires et les vecteurs du réseau réciproque permet de définir commodément l'orientation de la famille considérée. Comme il est usuel de définir un plan par sa normale, on peut se donner un certain vecteur du réseau réciproque pour qualifier une famille de plans. On en vient ainsi à ce que l'on appelle les indices de Miller d'un plan : ce sont les composantes du plus petit vecteur de $\vec{\mathcal{B}}$ normal à ce plan, dont la longueur est de ce fait reliée à la distance entre deux plans réticulaires voisins selon (8.112) ; on les note traditionnellement (h, k, l) et la distance correspondante est notée d_{hkl} . Ainsi, un plan dont les indices de Miller sont (h, k, l) est un plan normal au vecteur $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. Les indices de Miller sont donc des entiers et comme il s'agit du plus petit vecteur réciproque, les trois nombres h, k et l sont premiers entre eux (par exemple, ils ne sauraient être tous pairs). Bien sûr, le triplet (h, k, l) dépend du choix des vecteurs primitifs \vec{b}_j .

Les indices de Miller ont une interprétation géométrique simple dans le réseau direct, laquelle sert d'ailleurs parfois de définition. Etant donné (h, k, l) , l'équation du plan perpendiculaire au vecteur réciproque

²⁹ \vec{b}_3 est bien le plus petit vecteur réciproque normal aux plans considérés.

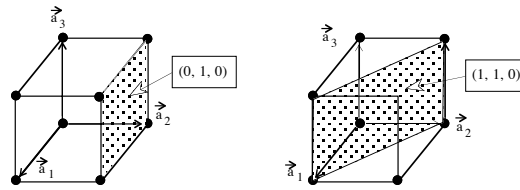


Figure 8.12: Exemples d'indices de Miller pour un réseau cubique simple

correspondant, \vec{K} , est $\vec{K} \cdot \vec{r} = C$, avec $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ et C une constante. Ce plan coupe les axes portant les \vec{a}_i en trois points d'abscisses x_1 , x_2 et x_3 . Ces points, appartenant au plan, satisfont son équation et on a donc :

$$\vec{K} \cdot (x_i \vec{a}_i) = C \quad (i = 1, 2, 3) . \quad (8.113)$$

Comme $\vec{K} \cdot \vec{a}_i = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \vec{a}_i$ et compte tenu de (8.77), on trouve :

$$2\pi x_1 h = 2\pi x_2 k = 2\pi x_3 l = C , \quad (8.114)$$

soit :

$$x_1 = \frac{C}{2\pi h} \quad x_2 = \frac{C}{2\pi k} \quad x_3 = \frac{C}{2\pi l} . \quad (8.115)$$

Les coordonnées des points d'intersection des plans d'une famille sont donc inversement proportionnelles aux indices de Miller (voir figure 8.12).

8.5 Diffraction par un réseau

En raison de l'ordre géométrique à longue distance présent dans un cristal, il existe un très grand nombre N de diffuseurs qui vont pouvoir *coopérer* et produire des figures de diffusion extrêmement sélectives en direction, la longueur d'onde du rayonnement étant fixée. On parle alors traditionnellement de *diffraction* pour désigner cette sélectivité étant entendu que, au niveau de chaque diffuseur, il s'agit toujours de la simple diffusion élastique de la lumière au sens rappelé ci-dessus. C'est l'énormité de N allié à l'existence d'un ordre à portée infinie qui change qualitativement les phénomènes observés quand on passe d'un milieu désordonné (ou présentant un ordre à courte distance) à un cristal. En parlant schématiquement, on passe d'une réponse *floue* dans le premier cas à une réponse par tout ou rien dans le second.

8.5.1 Diffusion des rayons X et des neutrons

La diffusion des rayons X et des neutrons³⁰ est un outil de tout premier plan pour étudier la structure de la matière, qu'elle soit en phase diluée ou condensée. Le principe en est simple : on envoie sur le système à étudier une "sonde" externe parfaitement caractérisée (énergie ou longueur d'onde, polarisation³¹). L'interaction sonde - système est complexe en général ; pour simplifier, seules les interactions *élastiques* seront considérées dans la suite³². Dans ce cadre, la "lumière" issue du milieu a la même fréquence (énergie) que l'onde incidente ; son vecteur d'onde \vec{k}_f a donc le même module que celui du faisceau incident, \vec{k}_i :

$$\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| . \quad (8.116)$$

En tout cas, l'interaction sonde - cible est supposée faible, puisque l'on veut une photographie de la matière telle qu'elle est, c'est-à-dire perturbée aussi peu que possible.

³⁰et des électrons pour les surfaces.

³¹Dans le cas des neutrons, la polarisation est liée au spin ($\pm\hbar/2$) des neutrons incidents ; un faisceau non polarisé est un faisceau dans lequel l'orientation du spin est aléatoire.

³²Bien sûr, les expériences de diffusion inélastique sont aussi d'usage courant et apportent d'autres informations.

Rayons X

Dans le cas des rayons X, l'énergie des photons est de quelques dizaines de keV, très supérieure aux énergies intra-atomiques ou intra-moléculaires, qui sont de l'ordre de quelques eV au plus. Le rayonnement électromagnétique incident, essentiellement par son champ électrique (de module \mathcal{E}_0), met en vibration forcée, à la même fréquence, les électrons du milieu (qui lui apparaissent comme presque libres) : classiquement, c'est ce que l'on appelle généralement la diffusion Thomson³³. Pour une onde incidente non polarisée, la diffusion Thomson est caractérisée à haute fréquence par une section efficace indépendante de la fréquence, $\sigma_T = (8\pi/3)r_e^2$, où r_e est appelé historiquement le "rayon classique" de l'électron ($r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2) \approx 3 \times 10^{-15}$ m)³⁴ ; r_e est la longueur la plus simple que l'on peut former avec la vitesse de la lumière, la masse et la charge de l'électron. La vibration forcée donne aux électrons une accélération non-nulle et, comme toute particule chargée accélérée rayonne, ceux-ci émettent un rayonnement électromagnétique, évidemment de même fréquence puisqu'il s'agit d'une vibration forcée. La puissance rayonnée vers l'extérieur par une charge accélérée, \mathcal{P} , est donnée par la formule classique de Larmor :

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} \frac{e'^2 \dot{v}^2}{c^3} \quad \left(e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) . \quad (8.117)$$

En ne retenant que les effets majoritaires, l'accélération d'un électron, \dot{v} , se déduit immédiatement du champ électrique de l'onde qui le met en mouvement³⁵. Pour un électron accéléré bien localisé dans un domaine très petit par rapport à la longueur d'onde incidente, le champ électrique qu'il rayonne à une grande distance R a pour amplitude :

$$\mathcal{E} = \frac{r_e}{R} \mathcal{E}_0 , \quad (8.118)$$

\mathcal{E}_0 étant l'amplitude du champ externe. En réalité, pour les atomes et les molécules, les électrons sont répartis sur des distances de l'ordre de l'Å ; le caractère diffus de la densité électronique produit un premier type de déphasage spatial et donne lieu à des effets d'interférences dont il faut tenir compte³⁶. Ceci introduit un facteur multiplicatif, usuellement noté f et appelé facteur de structure (intra-atomique) ; c'est essentiellement la transformée de Fourier de la densité électronique, calculée pour le transfert de moment $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$; $f(\vec{q} = 0)$ est égal à Z , nombre total d'électrons appartenant au centre diffuseur.

En raisonnant d'emblée avec les composantes de Fourier, il convient de trouver les déphasages relativement à un point arbitraire. Par rapport à l'origine $\vec{r} = 0$, le déphasage de la lumière émise par un seul centre diffuseur de facteur de structure f_1 situé au point \vec{r}_1 est $f_1 e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_1}$; l'amplitude (complexe) du champ électrique émis par vibration forcée est, à la distance R , donnée par³⁷ :

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0 f_1 \frac{r_e}{R} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_1} . \quad (8.119)$$

Pour un ensemble de N diffuseurs situés aux points \vec{r}_n , $n = 1, 2, \dots, N$, l'amplitude diffusée est la somme :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \sum_{n=1}^N f_n e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_n} . \quad (8.120)$$

Ceci suppose que le champ est polarisé rectilignement, mettant tous les oscillateurs en vibration forcée le long de la *même* direction. Le carré du champ électrique rayonné vaut donc :

$$\mathcal{E}^2 = \left(\mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \right)^2 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} . \quad (8.121)$$

³³Il existe également une diffusion inélastique, appelée diffusion Compton, qui peut donner de précieux renseignements sur la distribution des vitesses au sein du système.

³⁴La section efficace Thomson est donc microscopique à l'échelle atomique – c'est une surface dont le rayon est de l'ordre des dimensions nucléaires. Au contraire, la section efficace de diffusion *résonnante* est, elle, gigantesque par rapport à la taille atomique puisqu'elle vaut en gros λ_0^2 , où λ_0 est la longueur d'onde de résonance, qui est dans le domaine optique ou UV pour les transitions électroniques ordinaires des atomes et des molécules.

³⁵Pour une onde polarisée, l'électron est mis en vibration le long de la direction fixée par la polarisation électrique.

³⁶Dans l'optique ou le visible, ce déphasage est négligeable pour les transitions de type dipolaire électrique.

³⁷On omet tous les facteurs temporels $e^{i\omega t}$ qui, pour les processus élastiques, seront communs à toutes les ondes diffusées. Le calcul détaillé du déphasage, faisant apparaître le transfert de moment, est rappelé plus loin (section 8.5, figure 8.13).

Enfin, si la source n'est pas polarisée, il convient de moyenner sur les angles, ce qui revient à moyenner sur toutes les directions possibles les petites "antennes" électroniques. Comme toujours, on suppose que l'absence de polarisation de l'onde incidente se traduit par une équiprobabilité des directions de vibration de son champ électrique. \vec{k}_f et \vec{k}_i étant fixés une fois pour toutes et si θ désigne l'angle de diffusion, $\theta = (\vec{k}_i, \vec{k}_f)$, on trouve que le carré du module du champ moyen est :

$$\bar{\mathcal{E}}^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \left(\mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \right)^2 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} . \quad (8.122)$$

En introduisant finalement l'angle $\alpha_{nm} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i, \vec{r}_n - \vec{r}_m)$, en désignant par λ la longueur d'onde incidente et en posant $r_{nm} = \|\vec{r}_n - \vec{r}_m\|$, l'intensité diffusée I peut se mettre sous la forme ($\|\vec{q}\| = 2 \|\vec{k}_i\| \sin(\theta/2)$) :

$$I = I_0 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{iK r_{nm} \cos \alpha_{nm}} , \quad K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} . \quad (8.123)$$

Le cas de diffuseurs immobiles situés aux nœuds d'un réseau sera traité dans la section suivante. Dans un milieu désordonné (un fluide par exemple, ou un verre), l'intensité mesurée correspond en fait à la moyenne des orientations de $\vec{r}_n - \vec{r}_m$. L'exponentielle portant les déphasages spatiaux dans (8.123) doit donc être moyennée sur l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin \alpha_{nm} d\alpha_{nm}$; en admettant un désordre complet, pour toute distance r_{nm} donnée, toutes les orientations possibles sont équiprobables ; dans ces conditions, cette moyenne s'écrit :

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} e^{iK r_{nm} \cos \alpha_{nm}} , \quad (8.124)$$

et se calcule aisément :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi \sin \alpha d\alpha e^{iK r_{nm} \cos \alpha} = \frac{\sin K r_{nm}}{K r_{nm}} . \quad (8.125)$$

L'intensité moyenne est ainsi donnée par :

$$\bar{I} = I_0 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* \frac{\sin K r_{nm}}{K r_{nm}} . \quad (8.126)$$

Ceci constitue la formule de Debye, à laquelle on peut donner une forme plus agréable. On commence par isoler les termes carrés $n = m$ ($\sum_{n,m=1}^N = \sum_{n=1}^N + \sum_{n \neq m=1}^N$) ; dans l'hypothèse d'un échantillon de taille macroscopique (où l'on peut oublier les effets de surface), tout se passe comme s'il existait une quasi-invariance par translation : il en résulte que la somme double est extensive en N . Enfin, en prenant des diffuseurs monoatomiques tous identiques ($f_n = f \forall n$), (8.126) prend finalement la forme :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left(1 + \sum_n \frac{\sin K r_n}{K r_n} \right) . \quad (8.127)$$

La somme discrète peut toujours s'écrire sous forme intégrale. En effet, s'il s'agit de se borner aux propriétés à grande échelle, on peut définir une densité ρ : c'est, pour un volume mésoscopique δV , le nombre de particules dans ce volume "élémentaire" divisé par δV et alors une description pseudo-continue peut être utilisée ; si l'aspect granulaire de la matière doit être conservé, il suffit d'introduire des fonctions de Dirac pour représenter les densités atomiques.

Notant $G(r)$ le nombre de particules par unité de volume situées à la distance r de l'origine³⁸, l'intensité moyenne (8.127) s'écrit comme suit dans la description continue³⁹ :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left(1 + \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr G(r) \frac{\sin Kr}{Kr} \right) , \quad (8.128)$$

³⁸La fonction G est supposée à symétrie sphérique. C'est en fait le nombre de particules situé à la distance r de l'une d'entre elles, c'est donc la fonction de corrélation de paire.

³⁹ $\int_{0 \leq r \leq \mathcal{R}} d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr (\sin Kr)/(Kr)$

où \mathcal{R} représente le rayon de l'échantillon, supposé sphérique. Pour extraire la composante représentant la diffusion triviale vers l'avant ($\vec{q} = \vec{0}$), il suffit d'ajouter et de retrancher la densité moyenne ρ :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left[1 + \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr [G(r) - \rho] \frac{\sin Kr}{Kr} + \rho \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr \frac{\sin Kr}{Kr} \right]. \quad (8.129)$$

Pour un échantillon macroscopique (où l'on peut oublier les effets de surface), la dernière intégrale peut être remplacée par $(2\pi)^3 \delta(\vec{K})$; ce terme représente la diffusion vers l'avant, sans intérêt car ne contenant aucune information relative au système étudié. Au contraire, cette dernière est contenue dans les deux premiers termes du crochet ; on définit ainsi précisément, en posant $G(r) = \rho g(r)$:

$$S(K) = 1 + \rho \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr [g(r) - 1] \frac{\sin Kr}{Kr}, \quad (8.130)$$

qui est réellement la signature du système (on voit apparaître la fonction $h(r) = g(r) - 1$, qui tend vers zéro aux grands r , une condition nécessaire pour pouvoir lui associer une transformée de Fourier). En jouant avec la symétrie sphérique, on voit que $S(\vec{K})$ (qui, en fait, ne dépend ici que de $\|\vec{K}\|$) est aussi :

$$S(\vec{K}) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}, \quad (8.131)$$

ce qui permet d'effectuer à vue l'inversion de Fourier pour obtenir :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3\rho} \int d^3K [S(\vec{K}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (8.132)$$

et en déduire finalement la relation d'intérêt pratique :

$$g(r) - 1 \equiv h(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_0^{+\infty} dK [S(K) - 1] K \sin Kr. \quad (8.133)$$

En effet, en mesurant $S(K)$ avec une très bonne résolution en K (et en explorant un grand intervalle en K), on peut reconstruire $g(r)$ par la transformation intégrale (8.133). Cette relation joue donc un rôle majeur pour toutes les expériences de diffusion X.

Neutrons

La diffusion des neutrons⁴⁰ relève de la même description. La longueur d'onde à prendre en compte est la longueur d'onde associée par la relation de de Broglie $\lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{h}{\sqrt{2ME}}$; pour les neutrons ceci s'exprime commodément comme suit :

$$\lambda_{\text{\AA}} \simeq \frac{0.286}{\sqrt{E_{\text{eV}}}}. \quad (8.134)$$

Pour un neutron thermique, $E \approx (k_B T)_{T=300\text{K}} \approx 25$ meV, de sorte que $\lambda \approx 1.8$ \AA. C'est dire que ce sont les neutrons thermiques qu'il convient d'utiliser pour sonder la matière ordinaire, qu'elle soit à l'état fluide ou solide. Bien sûr, un faisceau neutronique est en général non monochromatique et la distribution du module de la vitesse (une distribution de Maxwell) reflète l'état thermique du modérateur ; si celui-ci est à une température de l'ordre de 100 K, le maximum de la maxwellienne survient précisément pour E de l'ordre de 25 meV.

Les neutrons incidents et les constituants du fluide peuvent interagir principalement de deux façons, étant entendu que le neutron est insensible à l'interaction électromagnétique⁴¹. La première, relevant de l'interaction forte, est à très courte portée (la dimension nucléaire) et peut être considérée comme étant de contact⁴² pour

⁴⁰ Les techniques de diffusion neutronique sont nettement plus récentes que celles utilisant les rayons X ; elles ont commencé à se développer dans les années 50, lorsque des sources de neutrons suffisamment intenses sont devenues opérationnelles. Le formalisme théorique de base est principalement dû à Fermi et Schwinger.

⁴¹ en mettant de côté des effets extrêmement fins impliquant la structure de charge du neutron.

⁴² Une interaction est dite de *contact* si elle est de portée nulle (les objets n'interagissent que s'ils sont au contact l'un de l'autre) ; on la représente alors par une fonction de Dirac.

la diffusion sur des atomes ou des molécules. Le neutron, grâce à son moment magnétique associé à son spin ($S = \frac{1}{2}$ en unités \hbar), peut en outre se coupler aux électrons non appariés, auquel cas la portée de l'interaction effective est d'ordre atomique (l'échelle de longueur des fonctions d'onde de ces électrons).

En ce qui concerne le couplage de contact résultant de l'interaction forte, on l'écrit usuellement :

$$V_c(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) . \quad (8.135)$$

C'est ce que l'on appelle le pseudo-potential de Fermi. \vec{r} et \vec{R} sont respectivement les positions du neutron et du noyau diffuseur ; b est la longueur de diffusion⁴³, qui varie d'un noyau à l'autre (et donc en particulier d'un isotope à l'autre) et dépend également du spin nucléaire. De la forme (8.135), il résulte que pour un diffuseur unique les sections efficaces différentielle et totale sont (voir (8.169)) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 , \quad \sigma = 4\pi b^2 . \quad (8.136)$$

b rentre dans ces expressions de la même façon que le rayon d'une sphère dure pour un problème classique de diffusion⁴⁴.

En ce qui concerne le couplage magnétique, notamment avec les spins des électrons célibataires, l'interaction est principalement de la forme dipolaire magnétique :

$$V_{\text{magn}} = -\gamma\mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{B} , \quad (8.137)$$

où $\gamma = -1.91$ est le facteur gyromagnétique du neutron, $\mu_N = |e| \hbar / (2M) > 0$ est le magnéton nucléaire et \vec{B} le champ magnétique produit par les électrons non-appariés – dont l'expression est loin d'être simple [2] : elle contient non seulement le champ dipolaire dû aux spins électroniques (couplage spin-spin) mais également le champ magnétique créé par le mouvement orbital des électrons (couplage spin-orbite). $\vec{\sigma}$ est l'opérateur vectoriel construit avec les trois matrices de Pauli.

D'une façon ou d'une autre, la diffusion élastique des neutrons, avec ses spécificités, donne accès, tout comme la diffusion X, à la fonction de corrélation $g(r)$, par l'intermédiaire de $S(K)$ (par exemple, par la relation (8.132)). Il est à noter que la diffusion *inélastique* (diffusion Brillouin), avec variation du nombre de phonons, donne des renseignements sur la loi de dispersion de ces derniers, principalement sur la vitesse du son au sein du milieu⁴⁵.

8.5.2 Conditions de von Laue et de Bragg

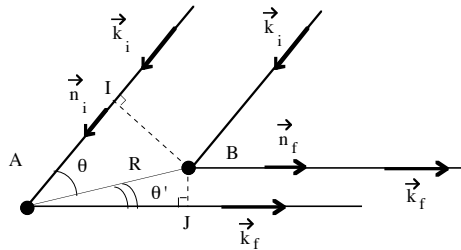


Figure 8.13: Déphasage pour deux diffuseurs séparés de la distance R .

Le lien entre sélectivité et effets coopératifs de diffuseurs ordonnés est facile à saisir. Soit \vec{k}_i le vecteur d'onde incident, \vec{k}_f le vecteur d'onde diffusé élastiquement. L'onde diffusée par l'atome situé au nœud \vec{R} d'un

⁴³Dans \mathbb{R}^3 , la fonction $\delta(\vec{r})$ est homogène à L^{-3} ; il en résulte que b a bien la dimension d'une longueur.

⁴⁴au facteur 4 près lié à la spécificité quantique (voir par exemple [1], complément C_{VIII}).

⁴⁵Si $\omega(\vec{k})$ est la loi de dispersion des phonons acoustiques, la vitesse du son, usuellement notée c , est simplement reliée à $(\vec{\nabla}\omega)_{\vec{k}=0}$ (pour un milieu isotrope, $c = \|(\vec{\nabla}\omega)_{\vec{k}=0}\|$).

réseau de Bravais est caractérisé par un déphasage $\vec{q} \cdot \vec{R}$ où $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ est le transfert de moment. En effet (voir figure 8.13), la différence de chemin pour les ondes diffusées par A et B est IA+AJ, soit :

$$R \cos \theta + R \cos \theta' \equiv \vec{R} \cdot (-\vec{n}_i) + \vec{R} \cdot \vec{n}_f = \vec{R} \cdot (\vec{n}_f - \vec{n}_i) \quad (\vec{R} = \vec{AB}) . \quad (8.138)$$

Pour deux diffuseurs séparés par \vec{R} le déphasage est donc :

$$\frac{2\pi}{\lambda} \vec{R} \cdot (\vec{n}_f - \vec{n}_i) \equiv \vec{R} \cdot (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \equiv \vec{R} \cdot \vec{q} \quad \left(\lambda = \frac{2\pi}{\|\vec{k}_i\|} = \frac{2\pi}{\|\vec{k}_f\|} \right) . \quad (8.139)$$

Il en résulte que l'amplitude de l'onde diffusée par un réseau de Bravais \mathcal{B} est de la forme⁴⁶ :

$$\Re A_0 \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{R})} = \Re A_0 e^{-i\omega t} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} . \quad (8.140)$$

La sommation sur \vec{R} est⁴⁷ :

$$S \equiv \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} = \sum_{\{n_i\} \in \mathbb{Z}^3} \prod_{i=1}^3 e^{in_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i} = \prod_{i=1}^3 \sum_{n_i \in \mathbb{Z}} e^{in_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i} = \prod_{i=1}^3 \left[2\pi \sum_{p_i \in \mathbb{Z}} \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_i - p_i 2\pi) \right] . \quad (8.142)$$

L'apparition des fonctions de Dirac révèle la sélectivité de la diffusion coopérative d'une infinité dénombrable

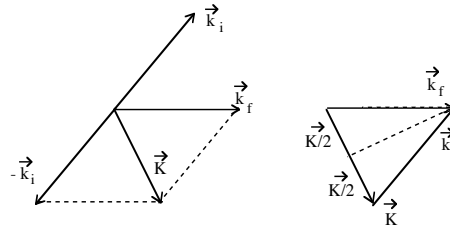


Figure 8.14: Illustration géométrique de la condition de von Laue.

d'objets ordonnés dans l'espace. $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ étant un vecteur de l'espace réciproque⁴⁸, il est naturel de le représenter (décomposer) sur les vecteurs primitifs \vec{b}_j du réseau réciproque :

$$\vec{q} = \sum_{j=1}^3 \mu_j \vec{b}_j , \quad (8.143)$$

où les μ_j sont des réels quelconques. Alors :

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_i = \sum_{j=1}^3 \mu_j \vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi \mu_i , \quad (8.144)$$

de sorte que la somme S définie en (8.142) est :

$$S = \prod_{i=1}^3 \left[2\pi \sum_{p_i \in \mathbb{Z}} \delta(2\pi \mu_i - p_i 2\pi) \right] = \prod_{i=1}^3 \left[\sum_{p_i = -\infty}^{+\infty} \delta(\mu_i - p_i) \right] . \quad (8.145)$$

Ceci, compte tenu de la définition (8.143) des μ_j , montre que la somme S est nulle sauf si le transfert de moment \vec{q} est précisément un vecteur du réseau réciproque :

$$\exists \vec{K} \in \vec{\mathcal{B}} : \quad \vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i . \quad (8.146)$$

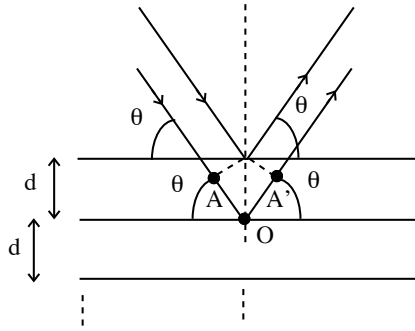


Figure 8.15: Illustration géométrique de la condition de Bragg.

Cette condition, dite condition de von Laue, a une traduction géométrique simple ; compte tenu du fait que les deux vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f ont même module, $-\vec{k}_i$ et \vec{k}_f forment un losange dont \vec{K} est une diagonale ; ou encore : le vecteur formant la base d'un triangle isocèle construit sur \vec{k}_i et \vec{k}_f est un vecteur \vec{K} du réseau réciproque (voir figure 8.14).

Notons que la condition de von Laue ne fait aucune hypothèse particulière (autre qu'élastique) sur la nature de la diffusion de la lumière et résulte uniquement de l'existence d'un ordre à longue portée, matérialisé par le réseau de Bravais. Elle est équivalente à la condition dite de Bragg, qui repose au contraire sur une hypothèse supplémentaire, celle de la réflexion *spéculaire* sur les plans réticulaires (voir figure 8.15), chaque plan se comportant exactement comme un miroir. La différence de marche entre deux plans consécutifs est $AO + OA' = 2d \sin \theta$. L'interférence entre ces deux plans est donc constructive si :

$$2d \sin \theta = \text{entier} \times \text{longueur d'onde} . \quad (8.147)$$

Pour un ensemble semi-infini de plans, la sélectivité en direction est absolue et il n'y aura réflexion que pour les angles θ satisfaisant :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \in \mathbb{N}) . \quad (8.148)$$

Cette relation est appelée condition de diffraction de Bragg⁴⁹.

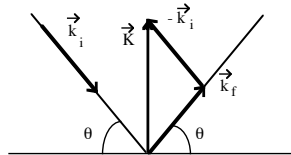


Figure 8.16: Equivalence entre les conditions de von Laue et de Bragg.

L'équivalence entre les deux conditions de von Laue et de Bragg se voit comme suit. En partant du schéma de Bragg (réflexion spéculaire sur un plan), on peut construire le vecteur $\vec{k}_f - \vec{k}_i$, qui est perpendiculaire au plan choisi, et a pour longueur (voir figure (8.16)) :

$$2 k_i \sin \theta = 2k_i \frac{n\lambda}{2d} = n \frac{2\pi}{d} . \quad (8.149)$$

Mais $(2\pi/d)$ est précisément la longueur du plus petit vecteur réciproque perpendiculaire à la famille de plans considérée, et, par ailleurs, $\vec{k}_f - \vec{k}_i \in \tilde{\mathcal{B}}$ est la condition de von Laue – ce qui achève de montrer l'équivalence.

⁴⁶ \Re désigne la partie réelle.

⁴⁷On utilise trois fois le résultat :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{inx} = 2\pi \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \delta(x - p2\pi) . \quad (8.141)$$

⁴⁸Il s'agit bien de l'espace réciproque, pas du réseau réciproque $\tilde{\mathcal{B}}$, où celui-ci est plongé. Les composantes de \vec{q} sont pour l'instant des nombres quelconques, pas entiers.

⁴⁹Elle montre en particulier qu'il ne peut y avoir réflexion de Bragg que si $\lambda/(2d) > 1$.

Que l'on raisonne d'une façon ou d'une autre, il existe donc une condition stricte pour que la diffraction se produise, que l'on peut traduire géométriquement par la construction dite d'Ewald. Étant donné le vecteur \vec{k}_i , on fixe son extrémité sur un nœud quelconque, O, du réseau réciproque et on trace une sphère centrée sur l'extrémité de ce vecteur, de rayon k_i ; par construction, tous les vecteurs \vec{k}_f allant du centre de la sphère à n'importe quel point de sa surface satisfont la condition (8.146). Il en résulte que tous les points de $\tilde{\mathcal{B}}$ se trouvant sur la surface de la sphère donnent lieu à la diffraction (voir figure 8.17). En général, il n'y a aucune coïncidence, ce qui traduit le fait que pour \vec{k}_i quelconque (en module et en orientation par rapport au cristal), il n'y a pas de diffraction de Bragg. \vec{k}_i étant fixé, il convient donc d'orienter convenablement le cristal pour observer un pic de Bragg.

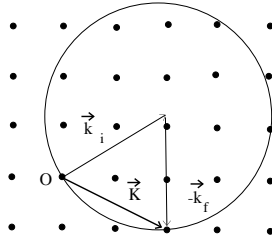


Figure 8.17: Construction d'Ewald.

Toutefois, plusieurs méthodes permettent d'obtenir des pics de diffraction sans prendre de précautions particulières :

- on utilise une source de rayons X polychromatique, comprise entre deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Alors, en traçant les deux sphères d'Ewald correspondantes, on voit que tous les nœuds du réseau situés *entre* les deux sphères donneront une diffusion sélective (voir figure 8.18)
- La méthode du cristal tournant. Maintenant, la source monochromatique étant fixe, on fait tourner le cristal lentement après l'avoir entouré d'un film sensible aux rayons X. Ainsi, la sphère d'Ewald tourne, balaie le réseau réciproque et rencontre donc un certain nombre de nœuds.
- La méthode des poudres (dite de Debye - Scherrer), qui utilise non un monocristal, mais une poudre polycristalline dont les grains, quoique petits (en fait, mésoscopiques), contiennent encore un nombre gigantesque de points du réseau direct, donnant une hypersélectivité, même avec les plus grandes résolutions spectrales.

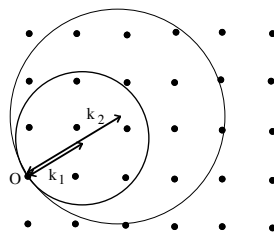


Figure 8.18: Utilisation d'une source polychromatique : tous les points de $\tilde{\mathcal{B}}$ situés entre les deux sphères donnent lieu à une diffraction de Bragg.

8.5.3 Facteurs de structure (géométrique et atomique)

Jusqu'à présent, seule la diffusion coopérative d'un ensemble ordonné d'objets ponctuels identiques a été considérée. Autrement dit, on a supposé que chaque maille primitive contient un objet à symétrie sphérique assez petit pour que sa dimension linéaire soit non-pertinente, autorisant à l'assimiler à un point. Par ailleurs, rien

n'a été dit sur l'objet qui se tient en chaque nœud, mais il est clair que l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à un certain facteur f mesurant l'aptitude de cet objet à diffuser plus ou moins le rayonnement incident.

En pratique, les solides cristallisés sont construits le plus souvent sur des réseaux avec base, formée de n objets (toujours ponctuels pour l'instant) assemblés suivant une géométrie connue (par exemple, un cubique simple avec une molécule diatomique à chaque nœud, et orientée d'une façon connue). Dès lors, l'interférence constructive des mailles primitives équivalentes par translation est modulée en amplitude par des déphasages additionnels de l'onde sur le volume contenant les objets non-structurés constituant la base. Ainsi, pour une diffraction associée au vecteur du réseau réciproque \vec{K} , il apparaît en outre un déphasage $\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)$ pour tout couple de diffuseurs situés aux points définis par les vecteurs \vec{d}_i et \vec{d}_j , représentant leur position \vec{d} relativement à une maille primitive. La lumière diffusée par une maille primitive a pour amplitude la somme des amplitudes diffusées par chaque élément du motif (base) ; supposant toujours pour l'instant que tous les diffuseurs sont physiquement identiques, chaque facteur $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$ de la somme S (8.142) est alors remplacé par :

$$\sum_{j=1}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{d}_j)} . \quad (8.150)$$

Il en résulte que S devient :

$$S \equiv \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \rightsquigarrow S' = \sum_{\vec{R}} \sum_{j=1}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{d}_j)} . \quad (8.151)$$

Par définition, toutes les mailles primitives se valent et contiennent donc la même somme \sum_j . Celle-ci se factorise, d'où :

$$S' = \sum_{\vec{R}} \sum_{j=1}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{d}_j)} = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \equiv S_{\vec{q}} S , \quad (8.152)$$

de sorte que l'effet du motif se traduit par l'introduction d'un facteur global d'amplitude $S_{\vec{K}}$:

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} . \quad (8.153)$$

La quantité $S_{\vec{K}}$ est connue sous le nom de facteur de diffusion géométrique, puisqu'elle ne dépend que de la géométrie de la base associée à une maille primitive. En général $S_{\vec{K}} \in \mathbb{C}$.

A titre d'exemple, soit un réseau cubique centré, dont le volume de la maille primitive est $v = a^3/2$. On peut évidemment raisonner avec son réseau réciproque $\tilde{\mathcal{B}}$, qui est CFC. Il est toutefois presque plus commode de considérer le réseau \mathcal{B} comme un cubique simple muni de la base diatomique : un atome à l'origine du cube, un autre au centre du cube, de coordonnées $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$. Ceci étant fait, on voit que le facteur de forme est :

$$S_{\vec{K}} = 1 + e^{i\frac{a}{2} \vec{K} \cdot (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})} . \quad (8.154)$$

Dans cette optique, le réseau réciproque est un cubique simple de côté $2\pi/a$, et on a :

$$\forall \vec{K} \in \tilde{\mathcal{B}}_C \quad \vec{K} = \frac{2\pi}{a} (n_1 \vec{i} + n_2 \vec{j} + n_3 \vec{k}) , \quad (8.155)$$

d'où :

$$\vec{K} \cdot (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = \frac{2\pi}{a} (n_1 + n_2 + n_3) . \quad (8.156)$$

Finalement, d'après (8.154) :

$$S_{\vec{K}} = 1 + e^{i\pi (n_1 + n_2 + n_3)} = \begin{cases} 0 & \text{si } n_1 + n_2 + n_3 \text{ est impair} \\ 2 & \text{si } n_1 + n_2 + n_3 \text{ est pair} \end{cases} . \quad (8.157)$$

Ceci constitue une sorte de règle de sélection – d'origine purement géométrique – aussi appelée règle d'extinction. Ici, $S_{\vec{K}}$ est réel.

Bien évidemment, le spectre de diffraction ne dépend pas de la convention choisie pour le raisonnement : on obtient les mêmes résultats physiques en raisonnant directement avec le CC sans base. Dans cette optique, le réseau réciproque est un CFC dont le côté⁵⁰ de la maille conventionnelle est $\frac{4\pi}{a}$, et tout vecteur réciproque de \vec{B}_{CFC} est de la forme :

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{a} \left(m_1 \frac{\vec{i} + \vec{j}}{2} + m_2 \frac{\vec{j} + \vec{k}}{2} + m_3 \frac{\vec{k} + \vec{i}}{2} \right) = \frac{2\pi}{a} \left[(m_1 + m_3)\vec{i} + (m_1 + m_2)\vec{j} + (m_2 + m_3)\vec{k} \right]. \quad (8.158)$$

La comparaison des deux expressions de \vec{K} (8.155) et (8.158) montre que l'on a :

$$n_1 = m_1 + m_3, \quad n_2 = m_1 + m_2, \quad n_3 = m_2 + m_3, \quad (8.159)$$

de sorte que :

$$n_1 + n_2 + n_3 = 2m_1 + 2m_2 + 2m_3. \quad (8.160)$$

Cette somme est bien un nombre pair, comme le prescrit la règle de sélection additionnelle (8.157) obtenue quand on raisonne avec le réseau cubique simple muni de la base diatomique restituant le CC. Ceci montre bien que le choix d'une maille conventionnelle (par opposition à une maille primitive) impose la prise en compte du facteur géométrique associé à la base ainsi introduite *de facto*.

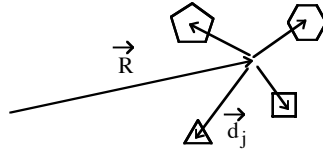


Figure 8.19: Notations utilisées dans (8.162).

Enfin, le plus souvent, les différents objets constituant la base ne sont pas tous identiques physiquement. Chaque onde réémise par un diffuseur contient un facteur d'amplitude spécifique à ce diffuseur, noté f et appelé facteur de forme atomique, qui dépend notamment du transfert de moment $\vec{q} = \vec{K}$. Si tous les objets de la base sont les mêmes, il s'agit d'un simple facteur commun à toutes les amplitudes partielles, et on peut l'absorber dans d'autres constantes multiplicatives. En revanche, si les constituants de la base sont distincts physiquement, le facteur de forme géométrique doit en tenir compte (voir figure 8.19) ; dans un tel cas, on définit un facteur de structure englobant les deux aspects⁵¹ :

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j}. \quad (8.162)$$

La dépendance de f_j vis-à-vis de \vec{K} provient du déphasage calculé sur la densité $\rho(\vec{r})$ des particules qui se couplent à la sonde à l'intérieur d'un diffuseur. Il s'agit donc essentiellement d'une transformée de Fourier⁵² :

$$f_j(\vec{K}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}). \quad (8.163)$$

⁵⁰La maille élémentaire du cubique centré a pour volume $v = \frac{a^3}{2}$, celui de la maille primitive du réseau réciproque CFC est $\tilde{v} = \frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{16\pi^3}{a^3}$. Comme la maille conventionnelle du CFC possède 4 atomes, son volume est $\frac{1}{4}\tilde{a}^3$ où \tilde{a} est le côté de la maille conventionnelle du CFC ; de $\frac{1}{4}\tilde{a}^3 = \frac{16\pi^3}{a^3}$, on déduit $\tilde{a} = \frac{4\pi}{a}$: la maille conventionnelle du réseau réciproque CFC est donc bien un cube de côté $\frac{4\pi}{a}$.

⁵¹Il s'agit de la définition usuelle. Ceci étant, il serait alors plus logique, dans le cas où les atomes du motifs sont identiques, de définir $S_{\vec{K}}$ (voir eq. (8.153)) comme :

$$S_{\vec{K}} = f(\vec{K}) \sum_{j=1}^n e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j}, \quad (8.161)$$

où $f(\vec{K})$ est le facteur commun à tous les éléments du motif. Les définitions utilisées ici sont strictement celles de Ashcroft et Mermin [3].

⁵²Avec cette définition, le facteur de forme atomique f_j est sans dimension.

$f_j(\vec{K})$ est appelé *facteur de forme atomique* ; sa dépendance angulaire vis-à-vis de la direction de \vec{K} donne une idée précise de la forme du diffuseur (anisotropie), sa dépendance par rapport au module de \vec{K} donne des informations sur sa dimension (son extension spatiale). Avec les rayons X, $f_j(\vec{K})$ fournit la photo de la distribution électronique au sein de l'atome.

Pour des objets de dimensions atomiques et pour des rayons X, la quantité $\vec{K} \cdot \vec{r}$ est d'ordre 1 et la dépendance en \vec{K} ne doit être *a priori* négligée. Au contraire, pour la diffusion des neutrons sur la matière ordinaire, on pourra – en ce qui concerne l'interaction de Fermi – négliger cette dépendance de f_j : l'interaction est en effet alors essentiellement de contact, examinée à l'échelle de longueur de la matière condensée usuelle et seul $f_j(\vec{K} = 0)$ est pertinent.

Remarque

La diffraction de Bragg résulte de la diffusion (élastique) coopérative de diffuseurs répartis dans l'espace suivant un ordre parfait, un fait dont rend compte le calcul du déphasage spatial pour deux ondes planes $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ et $e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}$. Ce calcul est manifestement d'inspiration classique.

Il est possible de donner une version quantique du même phénomène. Essentiellement, l'ingrédient que la description classique laisse sous le tapis est la *probabilité* pour le photon (ou le neutron) d'être diffusé de \vec{k}_i en \vec{k}_f . Cette probabilité peut se calculer par la théorie des perturbations et plus particulièrement par la règle d'or de Fermi ; ceci étant obtenu, on en déduit la section efficace de diffusion (finalement, c'est la quantité mesurée), qui fait ressortir la condition de von Laue. La présentation ci-dessous donne les idées principales pour la diffusion des neutrons.

D'après la règle d'or, la probabilité (par unité de temps) de la diffusion $\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f$ est :

$$\mathcal{P}_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{L^3} d^3r \psi_{\vec{k}_f}^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \right|^2 \rho_{\vec{k}_f}(E_f) , \quad (8.164)$$

où $\rho_{\vec{k}}(E)$ est la densité d'états en énergie telle que :

$$\rho_{\vec{k}}(E)dE = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d^3k , \quad d^3k = k^2 dk d\Omega . \quad (8.165)$$

Pour des neutrons (masse M , vecteur d'onde \vec{k}) et avec des conditions cycliques dans un cube de côté L , (8.165) donne :

$$\rho_{\vec{k}}(E)dE = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{Mk}{\hbar^2} d\Omega . \quad (8.166)$$

Dans (8.164), les fonctions d'onde initiale et finale d'un neutron seront ⁵³ les ondes planes $L^{-3/2} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{r}}$ avec $s = i, f$; $V(\vec{r})$ est l'interaction entre un neutron et un seul diffuseur : c'est par exemple le pseudo-potential de Fermi donné en (8.135).

Une fois connue la probabilité de transition par unité de temps, on peut écrire la section efficace élémentaire $d\sigma$:

$$d\sigma = \frac{\mathcal{P}_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f}}{\text{courant incident}} . \quad (8.167)$$

Pour un neutron de vitesse $v = \hbar k_i / M$ dans le volume L^3 , le courant est $L^{-3} (\hbar k_i / M)$. En combinant (8.164), (8.166) et (8.167), on trouve :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int_{L^3} d^3r e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \right|^2 , \quad \vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f . \quad (8.168)$$

Si maintenant on fait le choix selon Fermi, (8.135), pour un noyau situé au site \vec{R} , on trouve le résultat très simple :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| b e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \right|^2 = b^2 . \quad (8.169)$$

⁵³En toute rigueur, l'état final est un état de diffusion du potentiel $V(\vec{r})$.

La longueur de diffusion de Fermi donne directement la section efficace, et joue exactement le même rôle que le rayon d'une sphère dure dans une collision classique. La section efficace totale est $\sigma = 4\pi b^2$.

Pour des diffuseurs tous identiques ordonnés suivant le réseau \mathcal{B} , $V(\vec{r})$ est :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) . \quad (8.170)$$

La section efficace est alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| b \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \right|^2 \equiv b^2 |S|^2 . \quad (8.171)$$

Pour un réseau avec une base formée de n noyaux de longueurs de diffusion b_j , on a :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \sum_{j=1}^n b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{d}_j)} \right|^2 = \left| \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \right|^2 \left| \sum_{j=1}^n b_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j} \right|^2 . \quad (8.172)$$

Le facteur de diffusion géométrique dû au motif est maintenant :

$$\mathcal{S}_{\vec{q}} = \sum_{j=1}^n b_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j} , \quad (8.173)$$

et a ici la dimension d'une longueur ; les b_j jouent dans (8.173) le même rôle que les f_j dans (8.162) et n'apportent pas de dépendance en \vec{q} puisque le potentiel de Fermi est de contact : pour cette interaction, ce qui tient lieu de facteur de forme "atomique" est indépendant du transfert de moment.

Bibliographie

- [1] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)
- [2] W. Marshall et S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Holt, Rinehart et Winston, Oxford, 1971)
- [3] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Clarendon Press, Oxford, New York 1976)