TD n°2 : RESEAU RECIPROQUE – DISTANCES INTERETICULAIRES

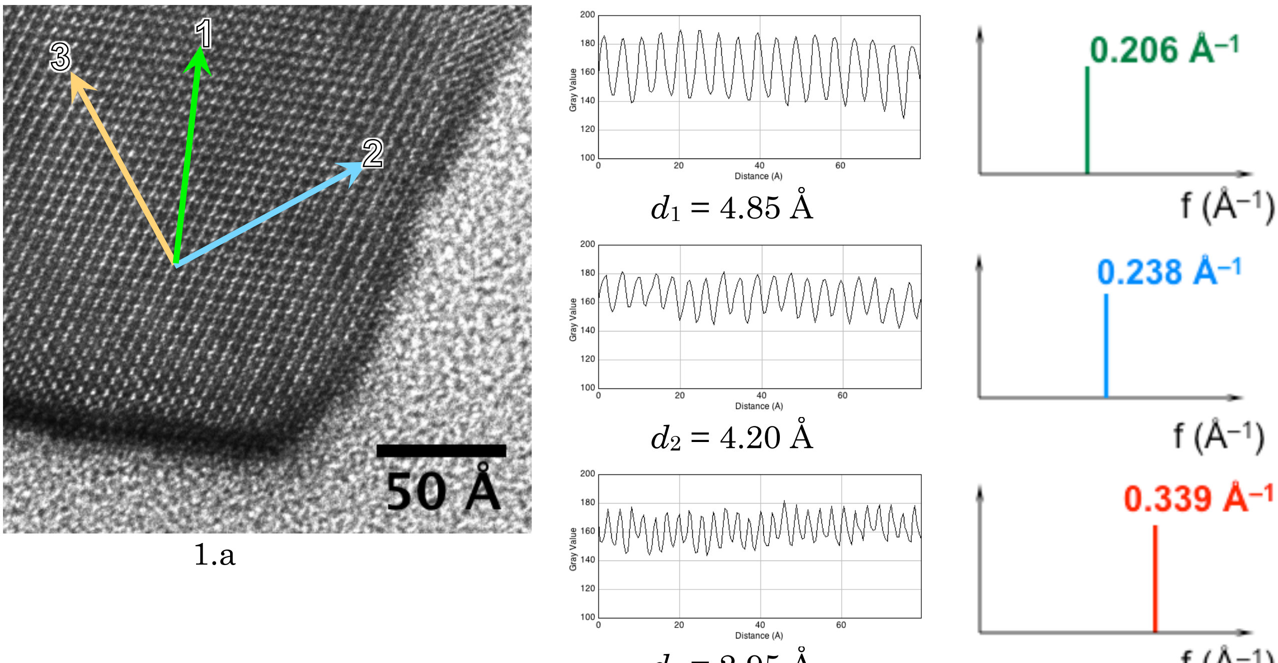
RAPPEL : RESEAU – RESEAU DE BRAVAIS

La notion de réseau réciproque (*R.R.*) d'un réseau cristallin a été introduite par Ewald en 1917, un de ses principaux intérêts est de simplifier l'interprétation des expériences de diffraction. Expérimentalement, la détermination directe des structures cristallines n'est généralement pas possible. On peut déterminer celles-ci en procédant à l'analyse quantitative des expériences de diffraction des rayons X, des neutrons voire des électrons par la matière. Comme cela sera montré en cours, le réseau réciproque d'un réseau cristallin peut être défini comme étant la transformée de Fourier de la distribution des centres diffuseurs vis à vis du rayonnement considéré (la densité électronique pour les rayons X, les noyaux atomiques pour les neutrons).

Approche intuitive de la notion de réseau réciproque :

Avant de définir mathématiquement le réseau réciproque, il peut être intéressant d'essayer de comprendre le lien entre réseaux réciproque et direct à partir d'un exemple concret.

La figure 1.a ci-dessous représente une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un cristal de magnétite Fe_3O_4. Ce type d'observation résulte de phénomènes d'interférences et ne permet de « voir » directement les atomes. Cependant, les variations périodiques de contraste correspondent aux distances inter-réticulaires. En procédant à l'analyse du contraste de l'image, il est possible de tracer le profil d'intensité (blanc = 0, noir = 255) dans certaines directions afin d'en déduire la période et ainsi la distance entre plans cristallographiques (deuxième colonne de la figure ci-dessous).



1.a

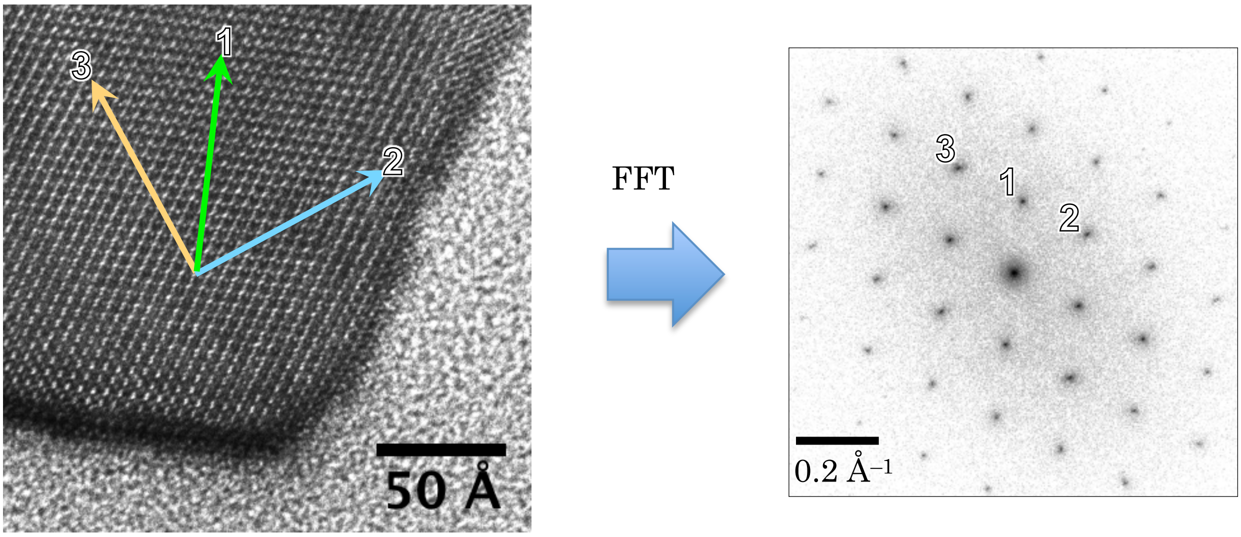
$d_1 = 4.85$ Å

$d_2 = 4.20$ Å

$d_3 = 2.95$ Å

Dans la mesure où le contraste varie périodiquement, il est possible – à l'instar de ce qui se fait pour l'analyse d'un signal sonore périodique – de définir une fréquence spatiale (troisième colonne). Par analogie avec l'analyse spectrale d'un signal sonore (période en s, fréquence en s^{-1}), la fréquence spatiale a les dimensions de l'inverse d'une longueur ($Å^{-1}$ ou nm^{-1}).

Nos venons de procéder à l'analyse de quelques fréquences spatiales présentes dans l'image haute résolution d'un cristal et ce, dans des directions cristallographiques bien précises. Grâce à des logiciels appropriés (ImageJ), on peut précéder à l'analyse complète de l'image grâce au calcul de la transformée de Fourier de l'ensemble de l'image (figure 2.b) :



(2.a) (2.b)

La figure 2.b correspond à un plan du réseau réciproque observé selon une direction cristallographique particulière du cristal étudié. Chaque point sombre correspond à un nœud du RR, le point central étant l'origine du réseau réciproque. Les vecteurs reliant l'origine du RR à chaque nœud constituent les vecteurs du RR. Chaque vecteur est perpendiculaire à une famille de plans (*hkl*) et la norme de chaque vecteur est inversement proportionnelle à l'espacement interéticulaire (figure 3).

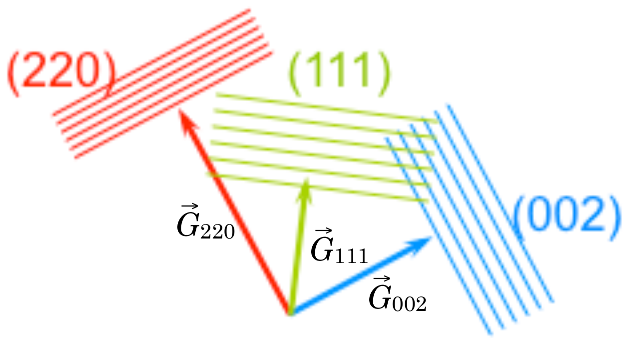


figure 3

On voit dès lors l'intérêt du RR : les caractéristiques géométriques du réseau direct (distances interéticulaires, angles entre les plans, propriétés de symétries) sont directement accessibles.

Définition des vecteurs du réseau réciproque

Le réseau réciproque est défini à partir des vecteurs de base d'une maille primitive (ce qui est toujours possible quel que soit le réseau initialement considéré, cf. TD #1)

On définit les vecteurs de base du réseau réciproque $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$et $\vec{c}^*$ par :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{a},\, \vec{b},\, \vec{c})} \;; \qquad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{(\vec{a},\, \vec{b},\, \vec{c})} \;; \qquad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{(\vec{a},\, \vec{b},\, \vec{c})}$$

Le produit mixte $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ présent au dénominateur est égal au volume de la maille primitive. L'analyse dimensionnelle montre que les normes des vecteurs du RR sont des inverses de longueur.

À toute famille de plans (*hkl*) correspond nœud noté *hkl* et un vecteur du RR noté $\vec{G}_{\mathrm{hkl}}$ ou $\vec{G}^*_{\mathrm{hkl}}$ défini par :

$$\vec{G}^*_{\mathrm{hkl}} = \vec{G}_{\mathrm{hkl}} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$\vec{G}_{\mathrm{hkl}}$ est perpendiculaire à tous les plans de la famille (*hkl*).

La distance interéticulaire d'une famille de plans (*hkl*) est égal à l'inverse de la norme du vecteur du RR correspondant :

$$d_{\mathrm{hkl}} = |\vec{G}^*_{hkl}|^{-1}$$

2.1 Plans en zone

Trois plans (h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2) et (h_2, k_2, l_2) sont dits “en zone“ si ils possèdent une rangée commune.

- Quelle relation les indices de Miller des 3 familles de plans doivent-ils alors vérifier ?

2.2 Réseau réciproque d'une maille cubique P

On considère un réseau cubique primitif de paramètre a.

- Sur un même schéma, représenter les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ et $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ (on s'intéresse uniquement aux sens et directions de ces vecteurs)
- Représenter la première zone de Brillouin

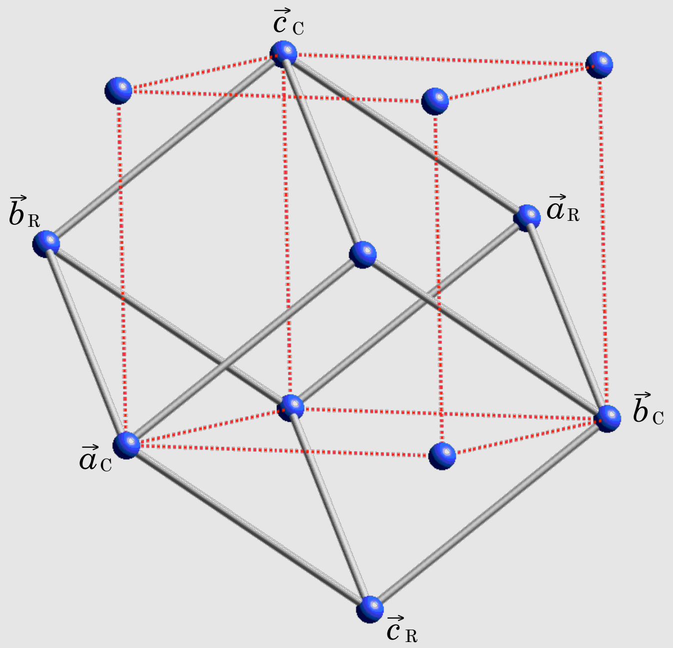
2.3 Réseau réciproque d'un réseau monoclinique

On considère un réseau monoclinique de paramètres a, b, c et $\beta > 90°$.

- Sur un même schéma, représenter les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ et $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ (on s'intéresse uniquement aux sens et directions de ces vecteurs)
- Calculer les normes respectives de $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$et $\vec{c}^*$ en fonction de a, b, c et β.
- Calculer la distance interéticulaire d_{hkl} en fonction de h, k, l, a, b, c et β.
- En déduire l'expression de d_{hkl} dans le cas d'une maille hexagonale définie par les paramètres $a = b \neq c$ et $\gamma = 120°$.

2.4 Réseau réciproque d'un réseau cubique I

On considère un réseau cubique centré de paramètres a. La maille primitive est définie par les vecteurs $\vec{a}_\mathrm{R}$, $\vec{b}_\mathrm{R}$ et $\vec{c}_\mathrm{R}$ représentés ci-dessous :



- Exprimer $\vec{a}_\mathrm{R}$, $\vec{b}_\mathrm{R}$ et $\vec{c}_\mathrm{R}$ en fonction de $\vec{a}_\mathrm{C}$, $\vec{b}_\mathrm{C}$ et $\vec{c}_\mathrm{C}$.
- Calculer le volume de la maille primitive en fonction de a.
- Exprimer $\vec{a}^*_\mathrm{R}$, $\vec{b}^*_\mathrm{R}$ et $\vec{c}^*_\mathrm{R}$ en fonction de $\vec{a}_\mathrm{C}$, $\vec{b}_\mathrm{C}$ et $\vec{c}_\mathrm{C}$.
- Quelles sont les caractéristiques de la maille primitive du réseau cubique F (voir figure ci-dessous) ?
- Conclusions ?

Rappel : maille primitive d'une maille cubique F