

# Diffraction par des structures périodiques (Renaud Mathevet)

## I. Introduction

### a) contexte

Phénomène ondulatoire par excellence. Grimaldi 1665: littéralement le faisceau lumineux se fracture, considéré alors comme un troisième type de propagation de la lumière (en plus de réflexion et réfraction). Pour Newton, (Optiks 1704) le fait que deux personnes de part et d'autre d'un arbre s'entendent mais ne se voient pas, que les ombres portées ont des bords nets « démontre » que la lumière n'est pas une onde. S'oppose victorieusement à Huygens (1690) jusqu'à Young (1801) interférences lumineuses et surtout Fresnel (1815-17) qui établira une théorie quantitative de la diffraction. Couronnement de la théorie ondulatoire par Maxwell (1865) et confirmation expérimentale par Hertz (1885 ?).

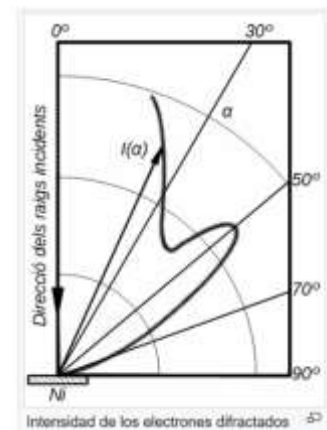
La présence d'obstacles matériels, a fortiori présentant une taille caractéristique (ex le bord d'écran, le point focal) n'est pas nécessaire. D'où la définition « en creux » de Sommerfeld (~1900) : toute déviation qui ne s'explique ni par une réflexion ni par une réfraction (retour à l'observation/intuition originelle de Grimaldi).

### b) Mécanique/Optique quantique

Quelques phénomènes expérimentaux résistent : corps noir, effet photoélectrique, diffusion Compton. Planck (1900, quantification ad hoc des échanges d'énergie) puis Einstein (1905  $E=h\nu$  quantas lumineux) puis (1917 : 3 types d'interactions lumière/matière). Une première réponse sera apportée par la MQ (pré-quantification de Bohr (1913), de Broglie (1923), Schrödinger (1926)).

Confirmation expérimentale par l'expérience de (1923-27) de diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal de nickel.

L'Optique Quantique (Dirac 30's, Glauber 50's) réconciliera les deux approches en considérant d'une part les modes du champ (solutions des éqs classiques de Maxwell) et les excitations élémentaires de ces modes (photons). C'est un domaine encore très actif qui a tranché des questions profondes de la théorie physique (paradoxe EPR ('35) – Bell ('64) – Aspect (80-82)) et qui est encore extraordinairement actif (cryptographie Q/ calcul et simulateurs Q).



### c) Conditions aux limites périodiques

Si le phénomène de diffraction n'est pas limité à l'interaction d'une onde avec une structure matérielle on assiste toutefois dans ces conditions à des phénomènes singuliers et spectaculaires, singulièrement lorsque les conditions aux limites imposées à l'onde sont périodiques (ce qui généralise au-delà des structures spatialement périodiques aux régimes forcés harmoniques et aux phénomènes de résonance : la figure de diffraction d'un réseau n'est qu'une forme de résonance - i.e. interférence constructive - pour des directions privilégiées). Dans ce cas le système possède une période spatiale  $a$  qui se compare à la période de l'onde incidente  $\lambda$  pour former un nombre sans dimensions caractéristique  $\lambda/a$  (de même du point de vue temporel  $\omega/\omega_0$ ).

#### d) Généralisation

Au-delà de la diffraction par un réseau en optique nous avons mentionné l'expérience de Davisson–Germer (1923-27) qui généralise aux ondes de matière la diffraction de Bragg (1913) des rayons X par les cristaux. Les premières expériences de diffraction de neutrons suivent de peu la mise au point des réacteurs nucléaires (Wollan 1945). Une intense activité expérimentale s'est développée par les progrès techniques dans les années 70 pour les neutrons et les électrons. A partir des années 80 de nombreuses expériences seront reproduites pour des atomes ou molécules (i.e. systèmes non élémentaires du point de vue quantique, Pritchard 1983) grâce aux techniques de refroidissement par laser. Aujourd'hui l'activité se poursuit avec des molécules de plusieurs centaines d'atomes pour sonder la limite quantique/classique (e.g. Arndt 2020 avec polypeptides naturels de 15 acide aminés.)

#### e) Annonce du plan

Rappel : réseau mince 1D en optique

Réseau 1D épais : MAO

Réseau 3D : diffraction des rayons X

Autres ondes, autres conditions aux limites, autres informations

## II. Réseau mince 1D en optique

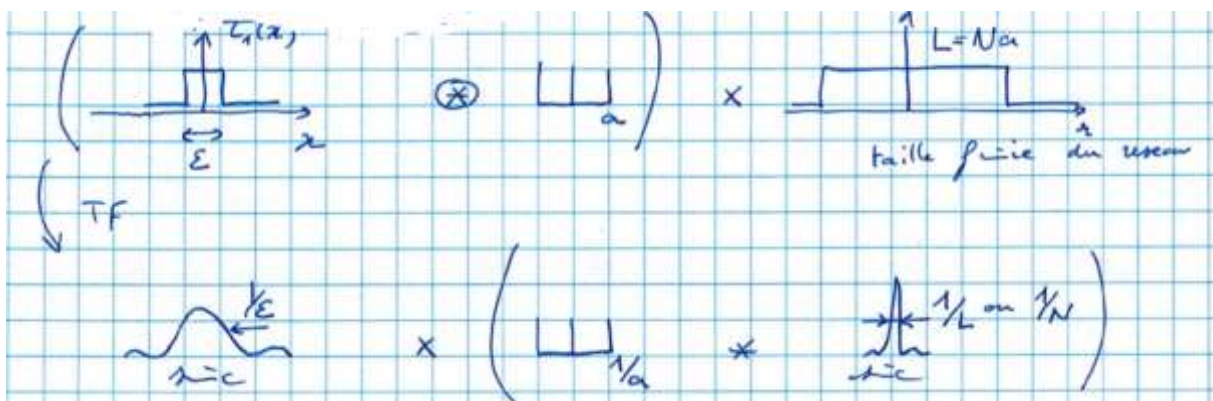
### a) Condition d'interférence constructive

Très rapide, il s'agit de rappels de leçons précédentes spécialisées (en optique ici). Pour ceux qui sont à l'aise, on va droit au but :

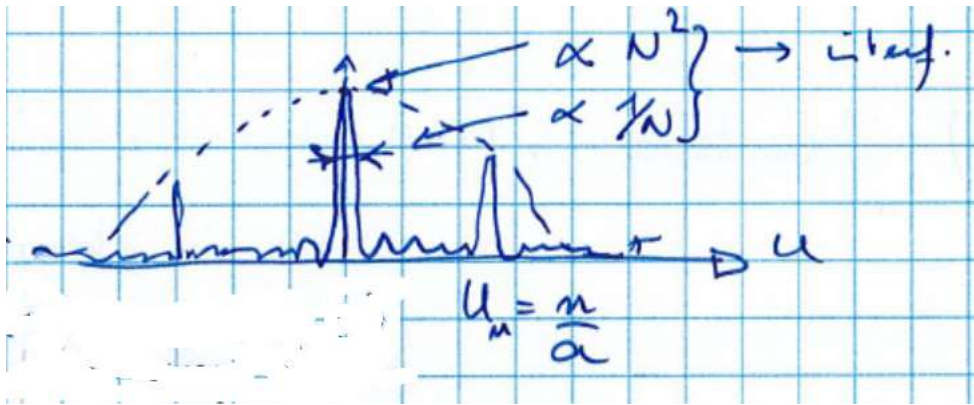
1 : diffraction de Fraunhofer = TF(transmittance)

2 : réseau : motif (e.g. fente rectangulaire), répété de façon périodique (= convolution par peigne Dirac de période  $a$ ), limité à  $N$  fentes (multiplié par porte de largeur  $Na$ )

3 : TF (convolution)= produit simple et réciproquement



Si on est moins à l'aise on démontre... dans tous les cas on en fait pas des tonnes sur la technique (TF) l'important c'est le message : inversion des échelles. Tous calculs faits (on prend son livre favori)



Conclusions :

- 1 : condition d'interférences constructives => pics = intensité très supérieure = résonances dans les directions  $\theta_n = n \lambda / a$
- 2 : intensités des pics = enveloppe (en pointillés sur la figure) = TF du motif (fente rectangulaire ici) (facteur de forme)
- 3 : largeur des pics =  $1/N$  (important en spectro optique mais bcp moins en RX ou électrons/neutrons)

#### b) Interprétation :

- 1 : la position des pics permet de remonter à la périodicité du système ( $\theta_n = n \lambda / a$ ) : facteur de structure = comment le motif se répète
- 2 : l'intensité des pics permet de remonter au motif répété: facteur de forme = ce qui constitue le motif répété

En fait, on prépare la suite à 3D sans le dire:

- 1 : le facteur de structure sera la symétrie du réseau cristallin
- 2 : les atomes qui constituent la maille
- 3 : on s'en fout car la longueur d'onde sera tellement petite que la taille illuminée de l'échantillon fera que  $N \gg 1$  et ce seront les défauts expérimentaux qui limiteront (aberrations, non mono $\lambda$  de la source...). Cela n'est pas tout à fait vrai pour les expériences de diffraction atomique/moléculaire mais cela relève du domaine de la recherche donc assez technique.

#### c) Synthèse

L'inversion des échelles nous permet de conclure que la direction des pics donne la périodicité de la maille et l'intensité des pics le contenu de la maille.

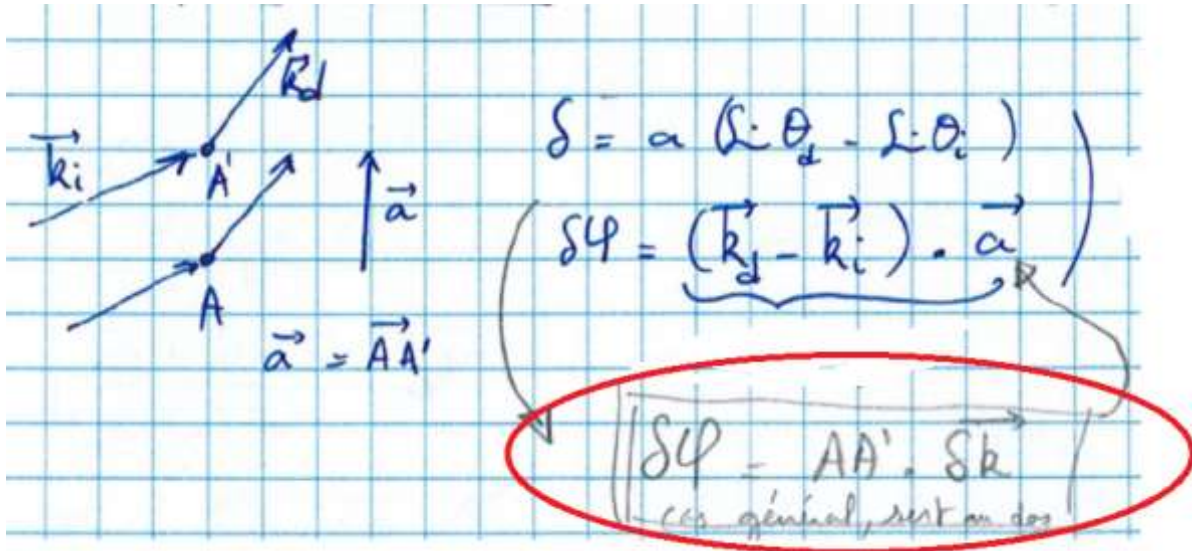
$\sin \theta_d - \sin \theta_i = p \lambda$ ,

pour  $\theta_i$  donné, par exemple 0, plein de  $\theta_d$  possibles.

#### d) Réinterprétation

Pour passer à 3D ça va être malin. On garde cette idée que la direction des pics donne la structure du réseau (c'est déjà bien) et que en second lieu, l'intensité des pics donne le contenu de la maille (c'est encore mieux).

1D-3D : il faut passer à des relations vectorielles qui généralisent naturellement les résultats obtenus.



Si  $\vec{AA'}$  est le vecteur  $\vec{a}$  de « maille » de ce réseau 1D (càd qui permet de passer d'un centre diffusant à l'autre = du centre d'une fente à l'autre), la différence de phase  $\delta\varphi$  des ondes diffractées s'écrit très naturellement en fonction du vecteur de diffusion  $\delta\vec{k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ .

La condition d'interférences constructives peut s'écrire en introduisant le vecteur réciproque  $\vec{a}^*$  :

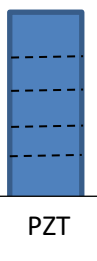
Handwritten equations showing the condition for constructive interference:  $\delta\varphi = n \cdot 2\pi$  (labeled "interf constructive") or  $\delta\vec{k} = n \vec{a}^*$  (labeled "ou"). The reciprocal lattice vector is defined as  $\vec{a}^* = \frac{2\pi \vec{a}}{|\vec{a}|^2}$ .

Cela peut paraître un peu artificiel ici mais ce n'est finalement que la fréquence spatiale de l'objet ( $1/a$ ) affublée de sa direction. Comme on est à 1D cela semble un luxe inutile mais on comprend bien que du coup la généralisation à 3D est immédiate. Ou presque...

### III. Réseau 1D épais : MAO

#### a) Modulateur Acousto Optique

Un MAO génère une onde de compression (i.e. acoustique) dans un matériau. Il s'ensuit une

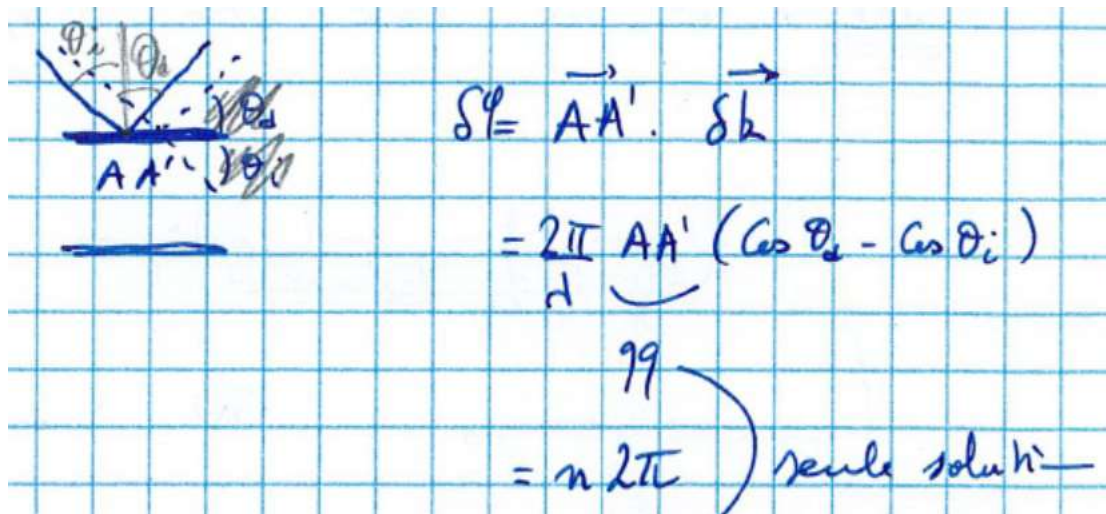


modulation de l'indice (Clausius -Mossotti) dans la direction verticale sur le schéma. Cette modulation est associée à une transmittance périodique (imaginaire pure=facteur de phase

dont la période est celle de l'onde acoustique (100 MHz avec  $c=1\text{km/s}$  soit  $a=10\text{ }\mu\text{m}$ ).

Le schéma n'est donc pas à l'échelle car l'épaisseur du matériau (dans les dimensions horizontale de la figure et perpendiculairement à la feuille) sont millimétriques, c'est-à-dire  $\gg \lambda$  et  $a$ , d'où le qualificatif « épais ».

Reprenons cette fois-ci la condition d'interférences constructives pour tous les points  $A'$  situés sur le même plan que  $A$  (e.g. sur la direction horizontale pour laquelle le système n'est pas périodique mais quasiment invariant par translation) :



$$\begin{aligned}\delta\varphi &= \vec{AA'} \cdot \vec{\delta k} \\ &= \frac{2\pi}{a} AA' (\cos\theta_d - \cos\theta_i) \\ &= n2\pi \quad \text{seule solution}\end{aligned}$$

Puisque  $\vec{AA'}$  peut prendre n'importe quelle valeur réelle (y compris grande devant  $\lambda$ ) la seule solution possible est

$$\theta_d = -\theta_i$$

### b) Interprétation

des multiples ordres de diffractions possibles pour le réseau mince ne subsiste que l'ordre -1 pour le réseau épais. Pour observer des interférences constructives il faut à la fois une incidence et une direction d'observation bien choisies...

C'est comme une réflexion spéculaire qui ne se produirait que pour un angle bien précis... C'est la diffraction de Bragg.

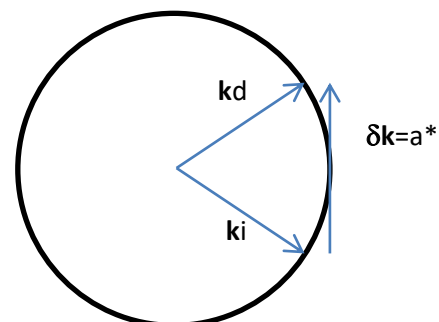
### c) Reinterprétation

De  $\sin\theta_d - \sin\theta_i = p\lambda$  avec  $p=-1$ ,  $\delta\mathbf{k}=\mathbf{k}_d-\mathbf{k}_i$  et la définition de  $\mathbf{a}^*$  on tire

$\delta\mathbf{k}=\mathbf{a}^*$  et plus généralement  $\delta\mathbf{k}=\mathbf{p}\mathbf{a}^*$  avec  $p$  entier pour les diffractions

d'ordre supérieur. Le schéma exprime que  $|\mathbf{k}|=\text{cste}$  c'est-à-dire  $\omega=|\mathbf{k}|c=\text{cste}$  : les conditions imposées ne dépendent pas du temps donc l'énergie est conservée : pour le photon incident  $\omega$  est conservé, diffusion élastique.

Allons plus loin, tout se passe comme si le photon absorbait une particule d'impulsion





$\hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{a}^*$  (qu'on appellera volontiers phonon) et le schéma précédent n'exprime que la conservation énergie-impulsion du processus.

Pour être plus précis, l'onde acoustique se propage et il y a un effet Doppler ! On montre que le photon diffusé est à la fréquence légèrement différente  $\omega + p\Omega$  où  $\Omega$  est la fréquence de l'onde acoustique. Il y a conservation stricte de l'énergie et de l'impulsion pour  $p$  phonons absorbés. Cependant, en pratique  $\omega \sim 100\text{THz}$  et  $\Omega \sim 100\text{MHz} \ll \omega$ . La différence de fréquence est toute petite, négligeable le plus souvent (mais capitale dans certains cas...).

#### d) Synthèse

$\delta \mathbf{k} = p \mathbf{a}^*$  : définissons un réseau réciproque à 1D des vecteurs  $\mathbf{G} = \{p \mathbf{a}^*\}$  avec  $p$  entier relatif. Les directions d'interférence constructive sont celles où le transfert d'impulsion  $\delta \mathbf{k}$  appartient au réseau réciproque

$$\delta \mathbf{k} = p \mathbf{a}^*$$

ce que l'on traduit de façon imagée par le fait que le photon incident a absorbé  $p$  phonons ( $p < 0$  correspondant naturellement à l'émission stimulée de  $p$  phonons).

Cela reformule la condition d'interférence constructive car  $\delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = p \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = p 2\pi$ . On a géométrisé la condition d'interférence constructive : il est équivalent de dire qu'il y a interférence constructive ou que le transfert d'impulsion  $\delta \mathbf{k}$  appartient au réseau réciproque.

### IV. Réseau 3D : diffraction des rayons X

#### a) Réseau réciproque

L'effort d'abstraction porte ses fruits. Un centre diffuseur est à la position  $\mathbf{R}$  ce qui définit le triplet  $(n_1, n_2, n_3)$  d'entiers translations selon les vecteurs du réseau  $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$ . Il n'y a plus qu'à généraliser le réseau réciproque à 3D.

Les vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{G}$  sont astucieusement générés par les triplets  $(v_1, v_2, v_3)$  d'entiers selon les vecteurs  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  de sorte que le produit scalaire  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}$  (qui est la phase de l'onde diffusée entre deux proches voisins) soit un multiple de  $2\pi$  ce qui n'est autre que la condition d'interférence constructive.

3) a 3D réseau réel réseau réciproque

$$\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 = \sum u_i \mathbf{a}_i$$

$$\mathbf{G} = \sum v_j \mathbf{a}_j^*$$

$$\mathbf{a}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \wedge \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \wedge \mathbf{a}_k)}$$


$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

Alors  $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \sum u_i v_i = p 2\pi \\ \text{interf constructive si } \delta \mathbf{k} = \mathbf{G} \end{array} \right.$   $\delta \mathbf{k} \in \text{réseau réciproque}$

La formule ne doit pas faire peur : on est à 3D le plan sur lequel a lieu le diffraction (dit plan réticulaire) est engendré par  $\mathbf{a}_j$  et  $\mathbf{a}_k$  ; il est donc repéré par son vecteur normal  $\mathbf{a}_i = \mathbf{a}_j \wedge \mathbf{a}_k$ . On normalise juste par le volume de la maille  $\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \wedge \mathbf{a}_k)$  et le  $2\pi$  qui va bien.

Comme tout est bien en place, on retrouve naturellement la condition de Bragg :

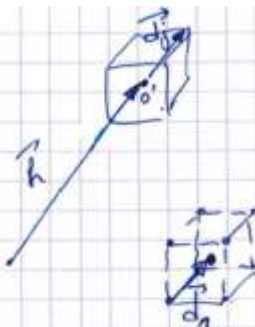
$R_g$  stationnaire  $\Rightarrow k_0^2 = |\vec{k}_0|^2 = |\vec{k}_1|^2 = |\vec{k}_0 + \vec{G}|^2 \Rightarrow \vec{k}_0 \cdot \vec{G} = -\frac{1}{2}G^2$   
 de plus  $\vec{k}_1 \cdot \vec{G} = -\frac{1}{2}G^2 + G^2 = +\frac{1}{2}G^2 = -\vec{k}_0 \cdot \vec{G}$   
 $\Rightarrow \Delta\theta = -\Delta\theta_i$   
 $\rightarrow$  c'est bien la condition de Bragg



**b) Mailles complexes (pour mémoire car avec le format à 40', on aura pas le temps. Cf Mermin et Aschcroft)**

### Atomes identiques : facteur de structure

On note  $\vec{d}_j$  la position des atomes par rapport à un point de référence de la maille (coin inférieur gauche ci-dessous). Pour une diffraction dans la direction  $\vec{G}$  du réseau réciproque ce déplacement se traduit par une phase supplémentaire  $\vec{G} \cdot \vec{d}_j$ . La contribution de la maille est donc :



$$S(\vec{G}) = \sum_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{d}_j}$$

ex Cubique simple

$$\vec{d}_1 = \vec{0}$$

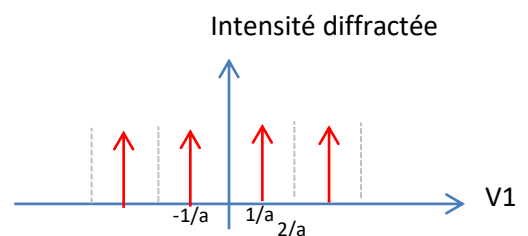
$$\vec{d}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(v_1\hat{x} + v_2\hat{y} + v_3\hat{z})$$

$$S(\vec{G}) = 1 + e^{i\pi(v_1 + v_2 + v_3)}$$

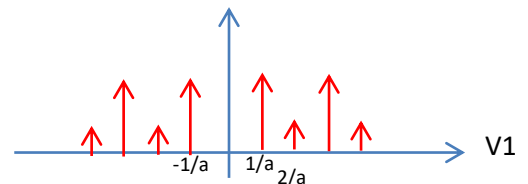
= 0 ou 2 suivant la parité

Comme on le voit ci-dessus, pour une maille simple comme CC, les effets peuvent être spectaculaires. Supposons que l'on regarde dans la direction 100 ( $v_2=v_3=0$ ). Le facteur de structure vaut 2 si  $v_1$  est pair et 0 si impair !!! un pic sur deux disparaît (par interférence destructive). C'est somme toute logique a posteriori : vu de côté on a des atomes régulièrement espacés de  $a/2$ . La périodicité apparente est deux fois plus petite donc l'angle de diffraction deux fois plus grand (inversion des échelles).



### Atomes différents : facteur de forme

Chaque atome diffuse cette fois l'onde incidente avec une section efficace qui lui est propre et contribue pour une amplitude notée  $f_j$ . On a donc

$$S(\vec{G}) = \sum_j f_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{d}_j}$$


L'interférence n'est plus totalement destructive et l'intensité des pics diffractés varie. Il se superpose au peigne de Dirac des pics de diffraction du réseau une enveloppe caractéristique du contenu de la maille exactement comme pour le réseau mince en optique.

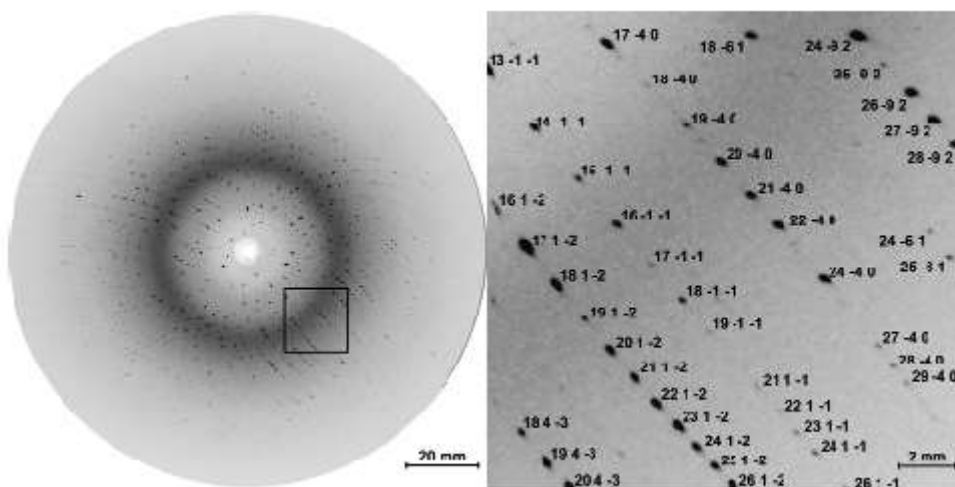
## V. Autres ondes, autres conditions aux limites, autres informations

Suivant la nature de l'onde utilisée, le mécanisme physique d'interaction de l'onde avec la matière sera différent. On obtient donc différentes informations.

### a) Rayons X

Le champ électromagnétique de l'onde met en mouvement les électrons : plus l'atome contient d'électrons (donc  $Z$  grand) plus il diffuse. On voit surtout les atomes lourds.

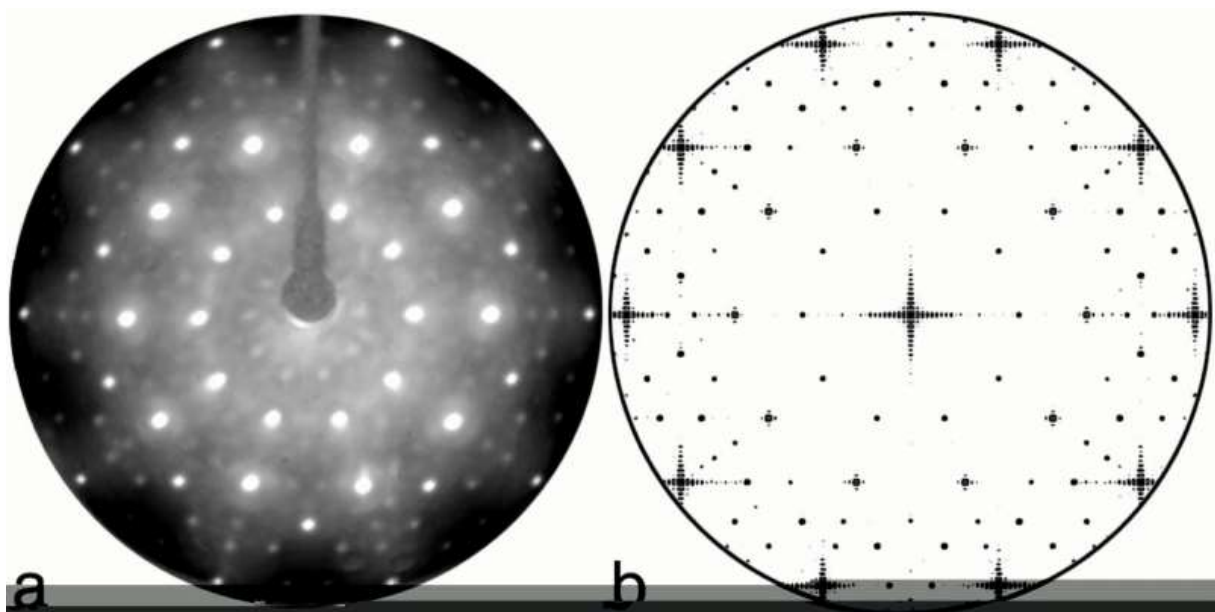
De la relation de Bragg  $2a\sin\theta = p\lambda$  on tire  $\lambda < 2a$  puisque le sinus ne peut dépasser 1. Pour des applications à la cristallographie il faut des longueurs d'onde de l'ordre de l'Angstrom, c'est-à-dire des rayons X. La technique est aujourd'hui très sophistiquée et utilisée en routine pour déterminer la structure de très grosses molécules en particulier d'intérêt biologique (cf. ci-dessous cliché ESRF de la myoglobine qui comporte 154 acides aminés soit des milliers d'atomes.).



### b) Electrons

L'interaction est cette fois Coulombienne avec les nuages électroniques. Les électrons lents pénètrent très peu et sont très utilisés pour l'étude des surfaces. C'est aujourd'hui une technique de routine en physique des solides.

Ci-dessous une figure de diffraction d'électrons de 50eV sur une surface Al-Co-Ni.





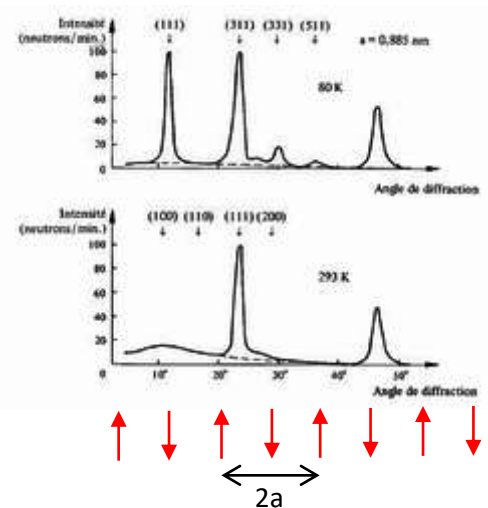
La figure a une symétrie d'ordre 10 qui est interdite normalement en cristallographie (les seuls pavages qui remplissent l'espace ont pour symétrie 2, 3, 4 ou 6) : il s'agit de quasi-cristaux (1982, Dan Shechtman). On obtient avec une 100V des électrons dont la longueur d'onde est comparable aux pas du réseau :

$$e^- \text{ non relativiste : } eu = \frac{h^2}{2m} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meu}} \sim 1 \text{ \AA pour } 100 \text{ V}$$

### c) Neutrons

Cette fois c'est l'interaction forte entre les neutrons et les protons et neutrons du noyau qui est mise en jeu. Le rayonnement peut être très pénétrant et sondeur le cœur du matériau.

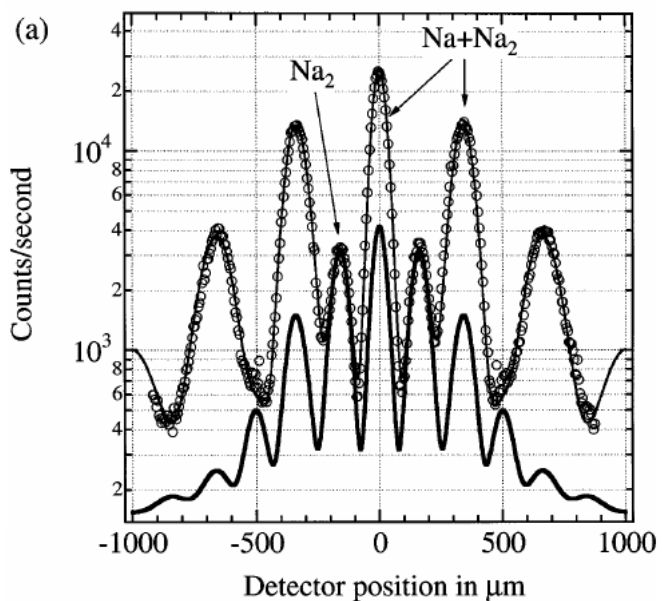
De plus, les neutrons possèdent un spin et peuvent donc être polarisés c'est-à-dire sensible à l'ordre magnétique (et plus seulement structural du matériau). Par exemple ci-contre une transition antiferromagnétique. A basse température (en haut), les atomes s'alignent de façon antiparallèle et la période magnétique devient le double de la période structurale. Un pic à l'angle moitié apparaît.



C'est une méthode complexe et coûteuse car il faut un jet de neutron (réacteur dédié à l'ILL – Grenoble). Du fait de leur masse 1850 fois plus élevée que celle des électrons, il faut des neutrons très ralentis (rappel ils sont issus de réactions nucléaires donc avec qq 10 MeV d'énergie cinétique), dits neutrons thermiques.

### d) Atomes/molécules neutres

Les atomes et molécules interagissent entre eux et avec différentes structures (matérielles comme des réseaux par interactions de Van der Waals, électrostatiques...) mais aussi des ondes lumineuses stationnaires (réseaux optiques). Ci-contre une expérience pionnière (Pritchard 1995) : en changeant les conditions d'opération de leur four ils produisent ou non des molécules de Na<sub>2</sub> dans un jet de Na. La vitesse est celle d'un gaz porteur de sorte qu'en doublant la masse ils réduisent d'un facteur 2 la longueur d'onde de de Broglie et des pics intermédiaires apparaissent.



Les recherches sur ce thème sont innombrables surtout depuis l'avènement des atomes froids ( $T < 1 \mu\text{K}$ , milieu des années 80's) qui ont permis d'atteindre de très basses vitesses (donc de grandes longueurs d'onde de de Broglie) puis l'obtention de gaz quantiques dégénérés.

Questions d'ordre théorique : où se situe la limite classique/quantique ? les électrons et les neutrons sont des particules plus ou moins élémentaires mais les atomes et les molécules sont assurément composites. Jusqu'à quelle taille les effets quantiques sont-ils sensibles ? Au tournant des années 2000 on a fait diffracter du C60 et du C70 puis des molécules de plus en plus grosses. Le record actuel est la *gramicidin A1*, a linear antibiotic polypeptide composed of 15 amino acids with a mass  $m = 1882 \text{ amu} = 3.13 \times 10^{-24} \text{ kg}$  (Arndt 2020).

Questions d'ordre métrologique : les atomes neutres sont aussi sensibles aux effets inertiels et ont donné lieu à des gravimètres et des gyromètres aujourd'hui commerciaux, compétitifs avec les meilleures méthodes optiques disponibles.

### e) Acoustique

Signalons aussi de très intéressantes expériences en acoustique où l'on peut à la fois enregistrer l'onde (et pas seulement l'intensité) et la manipuler activement (micros – ordinateur – haut-parleurs) comme ci-contre dans le groupe de Matthias Fink. On peut très facilement de plus moduler les périodicités, introduire des défauts...



## VI. Conclusion

En généralisant les concepts introduits à partir du réseau mince en optique nous avons pu introduire la notion de réseau réciproque qui est à la base de l'interprétation de la diffraction dans différents domaines de la physique.

Nous avons alors présenté un grand nombre de techniques expérimentales permettant de sonder diverses propriétés de la matière en tirant partie des interactions variées entre les ondes (EM, matérielles, acoustiques...) et les structures utilisées (cristalline, magnétiques, optiques...).

Les interactions d'une onde avec un milieu périodique ne se limitent pas à l'observation de figures de diffraction en champ lointain. Il est de nombreuses situations où l'onde reste piégée dans le réseau telle les électrons dans un matériau, des photons dans un cristal photonique, des atomes froids dans un réseau optique. Une très riche physique apparait et se manifeste par une structure de bande des énergies permises qui elle aussi se manifeste dans l'espace réciproque.

Mais ce sera l'objet d'une autre leçon...