

THEME 8 : Corrigés des exercices

Création : sept. 2004

Dernière modification : avril 2005

T8_01 : Modèle de mise en ordre pour un oxyde U_4O_9

1 - : Projection de la phase ordonnée et désordonnée sur le plan (a,b)

Position des atomes avec l'origine prise en $1/4, 1/4, 1/4$, sur un atome d'oxygène :

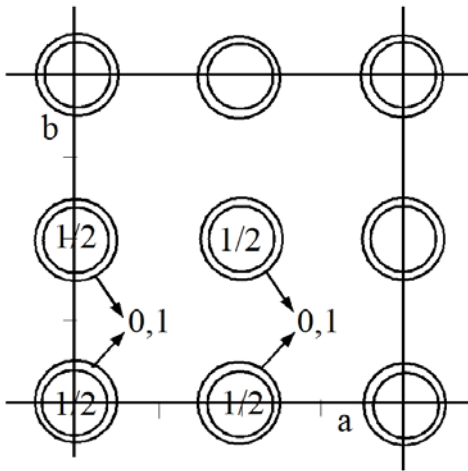


Figure T8_01A :
Atomes d'Oxygène

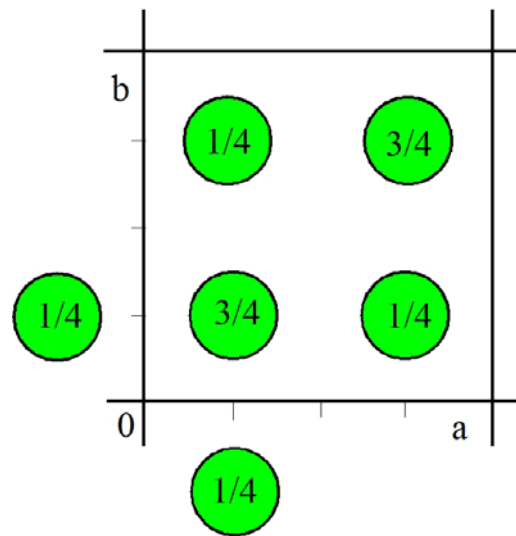


Figure T8_01B :
Atomes d' Uranium

Les atomes d' Uranium sont au centre d'un cube de 8 atomes d' Oxygène, tandis que les atomes d' Oxygène sont au centre d'un tétraèdre de 4 atomes d' Uranium .

Les **sites octaédriques** occupent les positions : $1/4, 1/4, 1/4 + F.C.$ dans la maille

Dans le modèle proposé :

- Etat **désordonné** , l'Oxygène supplémentaire se répartit , avec une égale probabilité, sur les 4 sites octaédriques , Fig . T8_01C
- Etat **ordonné** , l'Oxygène supplémentaire se répartit sur **un** site octaédrique **particulier** parmi les 4 que compte la maille. Fig . T8_01D

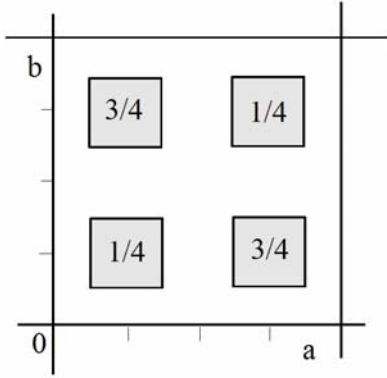


Figure T8_01C : Etat désordonné
Occupation des 4 sites octaédriques

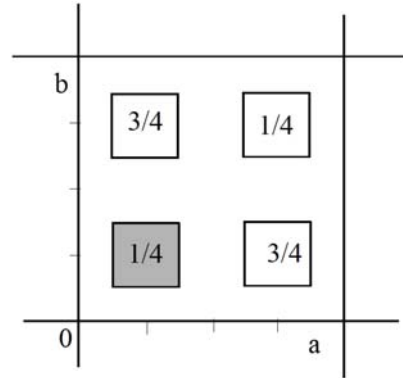


Figure T8_01D : Etat ordonné
Occupation d'un site octaédrique

2 - : Facteur de structure de l'état désordonné :

Oxygène supplémentaire : OS . Cet oxygène a une probabilité de $\frac{1}{4}$ d'occuper chacun des 4 sites octaédriques :

$$F(hkl) = \{F.C.\} \left\{ f_o \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right) + f_u \exp 2i\pi \frac{3(h+k+l)}{4} + \frac{1}{4} f_{os} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} \right\}$$

$$F(000) = 4 \left\{ 2f_o + f_u + \frac{1}{4} f_{os} \right\} = 8f_o + 4f_u + f_{os}$$

o h, k, l de **parité différente** : $\{F.C.\} = 0$

o h, k, l de **même parité** : $\{F.C.\} = 4$

--- $h+k+l = 4n$ $F(hkl) = 4 \left\{ 2f_o + f_u + \frac{1}{4} f_{os} \right\}$ $|F(hkl)| = |8f_o + 4f_u + f_{os}|$

--- $h+k+l = 4n+1$ $F(hkl) = 4i \left\{ -f_u + \frac{1}{4} f_{os} \right\}$ $|F(hkl)| = |-4f_u + f_{os}|$

--- $h+k+l = 4n+2$ $F(hkl) = 4 \left\{ 2f_o - f_u - \frac{1}{4} f_{os} \right\}$ $|F(hkl)| = |8f_o - 4f_u - f_{os}|$

--- $h+k+l = 4n+3$ $F(hkl) = 4i \left\{ f_u - \frac{1}{4} f_{os} \right\}$ $|F(hkl)| = |4f_u - f_{os}|$

3 - : Facteur de structure de l'état ordonné :

$$F(hkl) = \{F.C.\} \left\{ f_o \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right) + f_u \exp 2i\pi \frac{3(h+k+l)}{4} + f_{os} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} \right\}$$

$$F(000) = 4(2f_o + f_u) + f_{os}$$

o h, k, l de **parité différente** : $\{F.C.\} = 0$

$$F(hkl) = f_{os} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} \quad |F(hkl)| = f_{os}$$

o h, k, l de **même parité** : $\{F.C.\} = 4$

$$\text{--- } h+k+l = 4n \quad F(hkl) = 4\{2f_o + f_u\} + f_{os} \quad |F(hkl)| = |8f_o + 4f_u + f_{os}|$$

$$\text{--- } h+k+l = 4n+1 \quad F(hkl) = i\{-4f_u + f_{os}\} \quad |F(hkl)| = |-4f_u + f_{os}|$$

$$\text{--- } h+k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = 4\{2f_o - f_u\} - f_{os} \quad |F(hkl)| = |8f_o - f_u - f_{os}|$$

$$\text{--- } h+k+l = 4n+3 \quad F(hkl) = i\{4f_u - f_{os}\} \quad |F(hkl)| = |4f_u - f_{os}|$$

La mise en ordre se détecte par l'apparition de réflexions supplémentaires (peu intenses) d'indices h k l de **parité différente**.

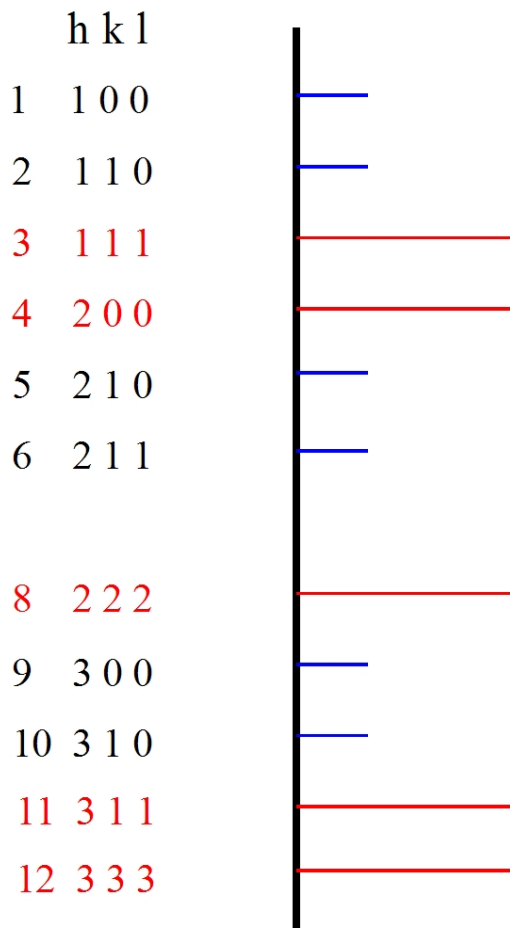


Figure T8_01E : Position des réflexions dans un diagramme de poudre

Etat désordonné : en rouge seulement

Etat ordonné : en rouge et en bleu

T8_02 : Mise en ordre de l'alliage Au Cu₃

1 - : L'alliage dans les 2 états d'ordre : se reporter à l'exercice **T1_08**

2 - : Changement d'origine

Initialement : Au : 0,0,0 Cu : 1/2,1/2,0 ; 1/2,0,1/2 ; 0,1/2,1/2

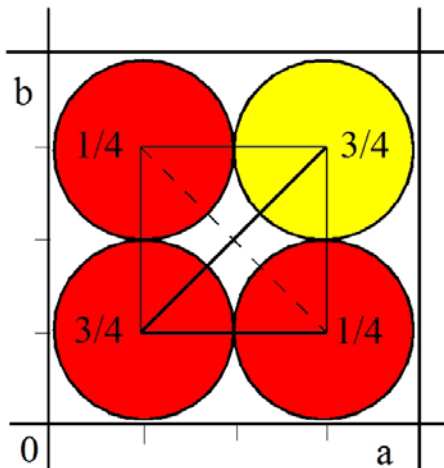


Figure T8_01 : AuCu₃

Cuivre : rouge
Or : jaune

Origine décalée de 1/4,1/4,1/4

Les atomes sont au sommet d'un **tétraèdre** de côté $a/2$: 3 sommets sont occupés par les atomes de Cuivre (en rouge) , le sommet restant par un atome d' Or (en jaune).

Remarque : en échangeant chaque Cuivre par un Or ,on crée 4 nouvelles configurations ; on retrouve la configuration initiale toutes les 4 mailles : la maille de surstructure est bâtie sur les translations (4a,a,a)

3 - : Calcul et discussion du facteur de structure :

Etat **désordonné** :

un atome moyen aux nœuds du réseau c . f . c.

--- si h k l sont de **même** parité : $F(hkl) = 4f_m = f_{Au} + 3f_{Cu}$

--- si h k l sont de parité **différente** : $F(hkl) = 0$

Etat **ordonné** :

Position des atomes dans la **maille primitive** :

Au : 0,0,0 Cu : 1/2,1/2,0 ; 1/2,0,1/2 ; 0,1/2,1/2

Rappel : $\exp 2i\pi \frac{h}{2} = \exp i\pi h = (-1)^h$ $\exp i\pi = -1$ $h \in \mathbb{Z}$

$$F(hkl) = f_{Au} + f_{Cu} \left((-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} \right)$$

$$F(0,0,0) = f_{Au} + 3f_{Cu}$$

Aucune restriction sur les indices entiers h k l

--- si h, k, l sont tous **pairs** ou tous **impairs** : $h+k=2n$; $h+l=2n$; $k+l=2n$ $n \in \mathbb{Z}$

$$F(hkl) = f_{Au} + 3f_{Cu}$$

--- si h et k sont **pairs** et l **impair** : $h+k=2n$; $h+l=2n+1$; $k+l=2n+1$

$$F(hkl) = f_{Au} + f_{Cu}((+1) + (-1) + (-1)) = f_{Au} - f_{Cu}$$

--- si h et k sont **impairs** et l **pair** : $h+k=2n$; $h+l=2n+1$; $k+l=2n+1$

Plus généralement, si deux indices sont de même parité, le troisième étant de parité différente, alors :

$$F(hkl) = f_{Au} + f_{Cu}((-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}) = f_{Au} - f_{Cu}$$

3 - : Schéma des intensités

Faire une échelle graduée en $h^2 + k^2 + l^2$, les valeurs 7 et 15 n'existent pas

Représenter les raies par un segment ayant une longueur (approximativement !!) proportionnelle à $|F(hkl)|$

Les raies de faible intensité révèlent l'état ordonné. Les raies intenses ont des indices de même parité, elles sont insensibles à l'état d'ordre.

4 - : Simulation du diagramme de diffraction de Au Cu₃ dans ses 2 états d'ordre

Etat **désordonné** :

Paramètre de maille : $a = b = c = 3,756 \text{ \AA}$ Rayonnement X : $\lambda = (CuK\alpha)_{moyen}$

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
	Etat désordonné			Fm3m
	x	y	z	p
Au	0	0	0	0,25
Cu	0	0	0	0,75

Etat **ordonné**

Paramètre de maille : $a = b = c = 3,751 \text{ \AA}$ Rayonnement X : $\lambda = (CuK\alpha)_{moyen}$

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
	Etat ordonné			Pm3m
	x	y	z	p
Au	0	0	0	1
Cu	0	0	0	0
Au	0	0.5	0.5	0
Cu	0	0.5	0.5	1

Remarque :

L'usage des **neutrons** est déconseillé : les amplitudes de diffusion de l'Or : 0,763 fermi et du Cuivre 0,769 fermi sont en effet trop proches pour que les raies sensibles à l'ordre soient détectables facilement .

T8_03 : Phase ordonnée de l'alliage Au Cu

1- : Projection cotée sur le plan (a,b) de la maille :

Or : 0,0,0 ; 1/2 , 1/2 ,0 Cuivre : 1/2 ,0,1/2 ; 0,1/2 ,1/2

Le vecteur (0,1/2 ,1/2) = (1/2 ,0,1/2) + (1/2 ,1/2 , 0)

La translation (1/2 ,1/2 , 0) fait passer de la première position de l'Or en 0,0,0 à la seconde position en 1/2 , 1/2 ,0, elle fait aussi passer de la première position du Cuivre en 1/2 ,0,1/2 à la seconde en 0,1/2 ,1/2.

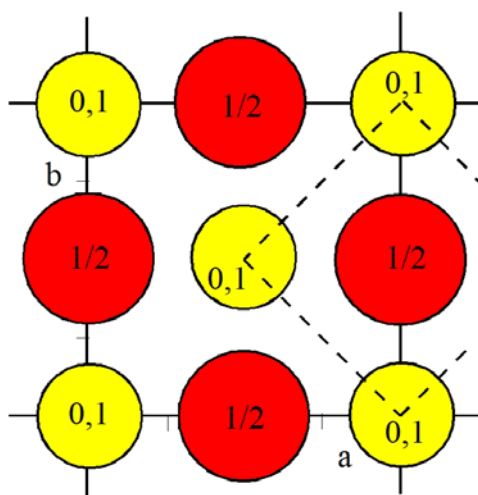


Figure T8_03 :

Structure **ordonnée** de Au Cu en projection sur le plan (a,b)

Or : (jaune) 0,0,0 ; 1/2 , 1/2 ,0

Cuivre : (rouge) 1/2 ,0,1/2 ; 0,1/2 ,1/2

En pointillé , tracé de la maille réduite

2 - : Symétrie :

Au cours de la mise en ordre, les atomes de Cuivre (en rouge) et d' Or (en jaune) se regroupent alternativement dans des plans parallèles aux faces de la maille.

L'arrangement des atomes dans les plans parallèles au plan de base est différent de celui des plans parallèles aux cotés de la maille.

On peut voir, **Figure T8_03** , que la symétrie d'ordre 3 le long des diagonales de la maille cubique de l'état désordonné a disparu.

- miroir de normale parallèle à c passant par l'origine
- miroirs de normale parallèle au plan (a,b) à $\pi/4$ l'un de l'autre
- l'axe c est donc un axe quaternaire.

La symétrie est donc devenue **quadratique** : groupe de symétrie $\frac{4}{m}mm$

La maille a sa base (a,b) centrée, mais la translation (1/2, 1/2, 0) n'est pas une translation de Bravais : il n'existe pas en effet de maille quadratique à base centrée

La maille peut être **réduite**.

3 - : Réduction de la maille quadratique :

Maille réduite quadratique **primitive** de paramètres : a_R, b_R, c_R

$$(\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})(P) \quad (P) = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \det(P) = 1/2$$

$$a_R = b_R = 0,2807 \text{ nm} \quad c_R = 0,3712 \text{ nm}$$

Position des 2 atomes , **Fig. T8_03** : Au : 0,0,0 Cu : 1/2,1/2,1/2

Indices rapportés à la maille réduite : h_R, k_R, l_R $(h_R, k_R, l_R) = (h, k, l)(P)$

4 - : Facteur de structure rapporté à la maille **réduite** , état **ordonné** :

$$\text{Rappel : } \exp 2i\pi \frac{h}{2} = \exp i\pi h = (-1)^h \quad \exp i\pi = -1 \quad h \in \mathbb{Z}$$

$$F(h_R k_R l_R) = f_{Au} + f_{Cu} (-1)^{h_R + k_R + l_R}$$

$$F(0,0,0) = f_{Au} + f_{Cu}$$

$$h_R + k_R + l_R = 2n \quad n \in \mathbb{Z} \quad F(h_R k_R l_R) = f_{Au} + f_{Cu}$$

$$h_R + k_R + l_R = 2n + 1 \quad n \in \mathbb{Z} \quad F(h_R k_R l_R) = f_{Au} - f_{Cu}$$

5 - : Facteur de structure rapporté à la **maille (a,b)**, (cubique déformée), état **ordonné** :

Les 2 positions de l' Or de déduisent l' une de l'autre par une translation de vecteur 1/2,1/2,0 et de même pour le Cuivre :

$$F(hkl) = (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k}{2})(f_{Au} + f_{Cu} \exp 2i\pi \frac{k+l}{2})$$

$$F(0,0,0) = 2(f_{Au} + f_{Cu})$$

○ **h et k parité mixte** : $h+k = 2n + 1$ $F(h, k, l) = 0$

○ **h et k pairs** : $h+k = 2n$ $F(h, k, l) = 2 \left(f_{Au} + f_{Cu} \exp 2i\pi \frac{k+l}{2} \right)$

---- : **l pair** : $F(h, k, l) = 2(f_{Au} + f_{Cu})$

---- : **l impair** : $F(h, k, l) = 2(f_{Au} - f_{Cu})$

○ **h et k impairs** : $h+k = 2n$

---- : **l pair** : $F(h, k, l) = 2(f_{Au} - f_{Cu})$

---- : **l impair** : $F(h, k, l) = 2(f_{Au} + f_{Cu})$

Conclusion : extinction si h et k sont de parité mixte

6 - : Simulation du diagramme de diffraction de Au Cu dans l'état **ordonné**

○ Maille quadratique réduite

Maille primitive de paramètres : $a = b = 2,807 \text{ \AA}$ $c = 3,712 \text{ \AA}$

Groupe d'espace : $P\frac{4}{m}$

Rayonnement X : $\lambda = (CuK\alpha)_{moyen}$

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Etat ordonné	P4/m mm		maille réduite	
	x	y	z	p
Au	0	0	0	1
Cu	0	0	0	0
Au	0,5	0,5	0,5	0
Cu	0,5	0,5	0,5	1

○ Maille quadratique (a,b) (cubique déformée)

Paramètre de maille : $a = b = 3,970 \text{ \AA}$ $c = 3,712 \text{ \AA}$

Groupe d'espace : $P\frac{4}{m}$

Rayonnement X : $\lambda = (CuK\alpha)_{moyen}$

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Etat	ordonné	P4/m mm maille multiple		
	x	y	z	p
Au	0	0	0	1
Cu	0	0	0	0
Au	0,5	0.5	0	1
Cu	0,5	0.5	0	0
Au	0	0.5	0.5	0
Cu	0	0.5	0.5	1

Les réflexions ayant des indices de même parité sont les plus intenses : elle correspondent à la phase désordonnée .

Les réflexions d'indices h et k de même parité permettent la détection de la phase **ordonnée** .

EXERCICE T5_04 : Phase désordonnée du Phosphure de Niobium Nb P

La phase **ordonnée** du Phosphure de Niobium est décrite avec une maille **quadratique corps centré** de paramètres :

$$a = b = 0,333nm \quad c = 1,138nm$$

Les atomes occupent les positions spéciales du groupe d'espace $I4_122$:

$$Nb: (4a) \quad 0,0,0; \quad 0,1/2,1/4; \quad B.C.$$

$$P: (4b) \quad 0,0,1/2; \quad 0,1/2,3/4; \quad B.C.$$

B.C. indique les translations de la maille corps centré

1 - : Disposition des atomes dans la phase **ordonnée** et **désordonnée**

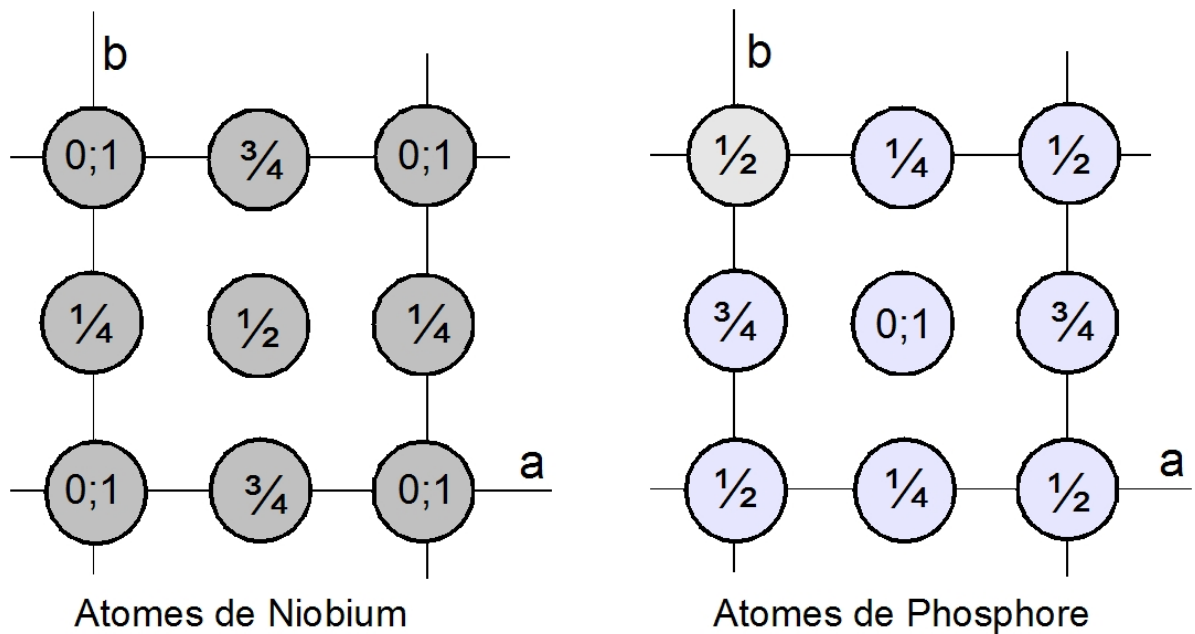


Figure T8_04A : Phase **ordonnée**.
Position des atomes en projection cotée sur le plan (a,b)

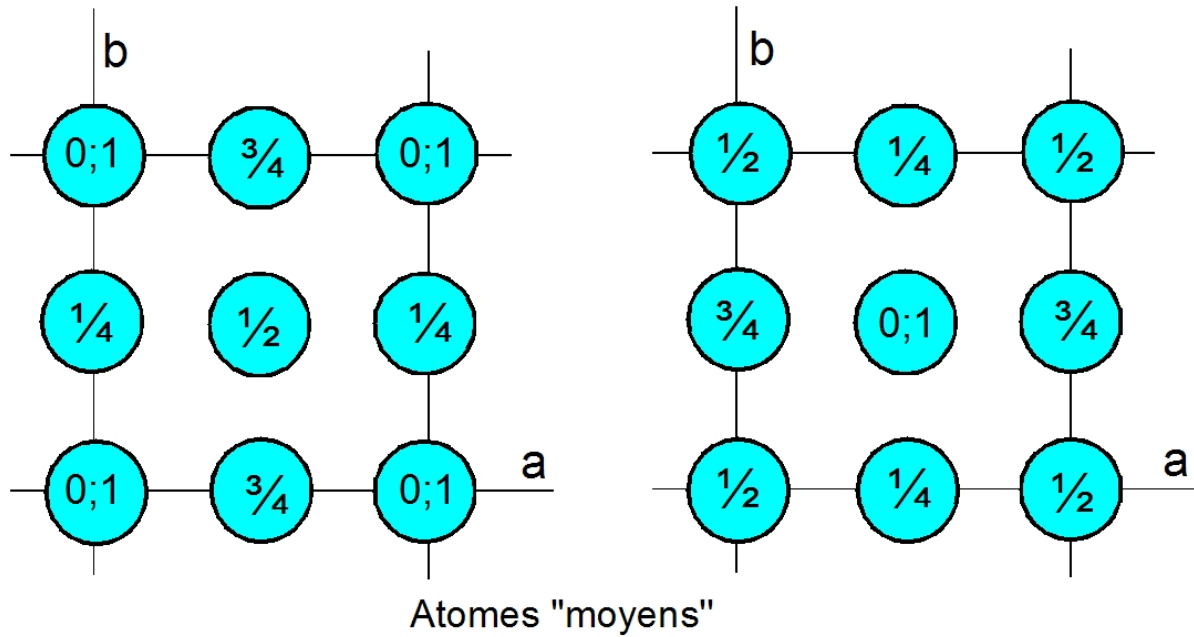


Figure T8_04B : Phase **désordonnée**.

Position des atomes " moyens " en projection cotée sur le plan (a,b)

Dans la phase **désordonnée**, les couches de cote 0, $\frac{1}{2}$ d'une part, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ d'autre part étant identiques, la période suivant l'axe c est égale à $c/2$

2 - : Facteur de structure de la phase **désordonnée**, rapporté à la maille quadratique **B.C.** de la phase ordonnée :

On remarque une translation de $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ sur les positions $0,0,0$ et $0,0,\frac{1}{2}$ de l'atome " moyen".

$$F(hkl) = \{B.C.\} \langle a \rangle (1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4}) \left\{ 1 + \exp 2i\pi \frac{l}{2} \right\}$$

$$F(000) = 8 \langle a \rangle$$

$$\text{si } h+k+l = 2n+1 \quad \{B.C.\} = 0 \quad F(hkl) = 0$$

$$\text{si } h+k+l = 2n \quad \{B.C.\} = 2 \quad F(hkl) = 2 \langle a \rangle (1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4}) \left\{ 1 + \exp 2i\pi \frac{l}{2} \right\}$$

$$\text{--- } l \text{ impair} : F(hkl) = 0$$

$$\text{--- } l \text{ pair} : F(hkl) = 4 \langle a \rangle (1 + \exp 2i\pi \frac{2k+l}{4})$$

$$A = 4 \langle a \rangle (1 + \cos 2\pi \frac{2k+l}{4}) \quad B = 4 \langle a \rangle \sin 2\pi \frac{2k+l}{4}$$

$$2k+l = 4n \quad F(hkl) = 8 \langle a \rangle \quad B = 0$$

$$2k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = 0 \quad B = 0$$

3 -- : Maille réduite :

L indice **l** de toutes les réflexions étant pair la période suivant **c** peut être divisée par 2 ; voir aussi , Fig. T5_04B .

La maille (a, b, c / 2) est quadratique " faces centrées ". Cette maille n'étant pas une maille de Bravais , elle est transformée et réduite en une maille **quadratique corps centré**

(a_R, b_R, c_R) par la matrice :

$$\left(\vec{a}_R \vec{b}_R \vec{c}_R \right) = \left(\vec{a} \vec{b} \vec{c} \right) (P) \quad (P) = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \det(P) = \frac{1}{4}$$

Paramètres de la maille réduite : $a_R = b_R = 0,2355 \text{ nm}$ $c_R = 0,569 \text{ nm}$

Position des atomes " moyens " : 0,0 0 + **B.C.**

Disparition de l'axe 4_1

Facteur de structure :

$$h + k + l = 2n + 1 \quad F(hkl) = 0$$

$$h + k + l = 2n \quad F(hkl) = 2 \langle a \rangle$$

4 - : Simulation par **POUDRIX** du diagramme de diffraction de la phase **ordonnée** et de la phase **désordonnée** :

○ Simulation de la phase **ordonnée** : cf exercice **T5_05**

---- paramètres de maille : a = b = 3,33 Å c = 11,38 Å

---- groupe d'espace **I4₁22**

---- contenu de l'unité asymétrique

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase ordonnée		I4₁22		
	x	y	z	Pop.
Nb	0,000	0,000	0,000	1
P	0,000	0,000	0,000	0
Nb	0,000	0,000	0,500	0
P	0,000	0,000	0,500	1

○ Simulation rapportée à la maille quadratique initiale ordonnée

---- paramètres de maille : a = b = 3,33 Å c = 11,38 Å

---- groupe d'espace **I4₁22**

---- contenu de l'unité asymétrique

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase désordonnée $I4_122$				
	x	y	z	Pop.
Nb	0,000	0,000	0,000	0,5
P	0,000	0,000	0,000	0,5
Nb	0,000	0,000	0,500	0,5
P	0,000	0,000	0,500	0,5

- Simulation rapportée à la maille quadratique réduite
 - paramètres de maille : $a_R = b_R = 2,355 \text{ \AA}$ $c_R = 5,69 \text{ \AA}$
 - groupe d'espace $I4/m\ mm$
 - répartition statistique des atomes

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase désordonnée maille réduite $I4/m\ mm$				
	x	y	z	Pop.
Nb	0,000	0,000	0,000	0,5
P	0,000	0,000	0,000	0,5

- Sauvegarder les diagrammes des 2 états d'ordre dans un fichier ".sim"
 - Pour superposer les spectres, charger simplement les fichiers
 - Faire aussi la "différence" des spectres pour mettre en évidence les variations

5 - : Le passage à l'état **désordonné** est signalé par l'**extinction** des raies de la phase ordonnée ayant l'indice l **impair** (faibles dans la phase ordonnée) comme :

0 1 1 ; 0 1 3 ; 0 1 5 ; 1 2 1 ; 0 1 7 ; 1 2 5 ; 1 0 9 ; 0 3 1 ; 2 1 7 ; 3 0 3 ; etc

EXERCICE T8_05 : Transformations ordre – désordre dans l' alliage d'HEUSSLER

Cu₂MnAl

4 × 4 = 16 atomes , 4 groupements de formule Cu₂MnAl , dans la maille.

(a) : 0,0,0 (b) : 1/2,1/2,1/2 (c) : 1/4,1/4,1/4 ; 3/4,3/4,3/4

Les positions a et b d'une part, les positions c d'autre part , sont décalées de 1/2 , 1/2 , 1/2
Paramètres de la maille cubique : a = b = c = 5,949 Å

1 - : Etat totalement **désordonné** :

1 - A : Projection sur le plan (a,b) de la maille

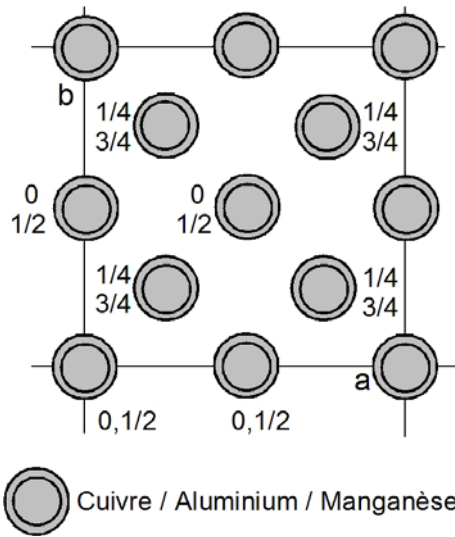


Figure T8_05A : Projection sur le plan (a,b) de la maille, alors que l'alliage est dans un état totalement **désordonné**.

1 - B : Facteur de structure :

Les atomes de Cu ,de Mn et de Al se répartissent au hasard sur les positions spéciales a,b,c du groupe **Fm3m** N° 225 (Origine de la maille sur un centre de symétrie)

L'amplitude de diffusion des sites (a) , (b) , (c) est égale à la moyenne :

$$\langle a \rangle = \frac{1}{2} a_{Cu} + \frac{1}{4} a_{Mn} + \frac{1}{4} a_{Al}$$

$$F(hkl) = \{F.C.\} \langle a \rangle \left\{ (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2}) + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2}) \right\}$$

$$F(000) = 4 \langle a \rangle \times 4 = 4(2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

h,k,l de parité différente : $\{F.C.\} = 0$ $F(hkl) = 0$

h,k,l de même parité : $\{F.C.\} = 4$

$$F(hkl) = 4 \langle a \rangle \left\{ (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2})(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4}) \right\}$$

$$h + k + l = 4n \quad F(hkl) = 16\langle a \rangle$$

$$h + k + l = 4n + 1 \quad F(hkl) = 0$$

$$h + k + l = 4n + 2 \quad F(hkl) = 0$$

$$h + k + l = 4n + 3 \quad F(hkl) = 0$$

1 – C : Simulation par **POUDRIX** du diagramme de diffraction de la phase **désordonnée** :

---- groupe d'espace ***Fm3m***

---- répartition des atomes de Cu,Mn,Al sur les sites cristallographiques

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase désordonnée		<i>Fm3m</i>		
	x	y	z	Pop.
Cu	0,250	0,250	0,250	0,5
Mn	0,250	0,250	0,250	0,25
Al	0,250	0,250	0,250	0,25
Cu	0,500	0,500	0,500	0,5
Mn	0,500	0,500	0,500	0,25
Al	0,500	0,500	0,500	0,25
Cu	0,000	0,000	0,000	0,5
Mn	0,000	0,000	0,000	0,25
Al	0,000	0,000	0,000	0,25

2 - : Etat **partiellement** ordonné :

2 - A : Projection sur le plan (a,b) de la maille

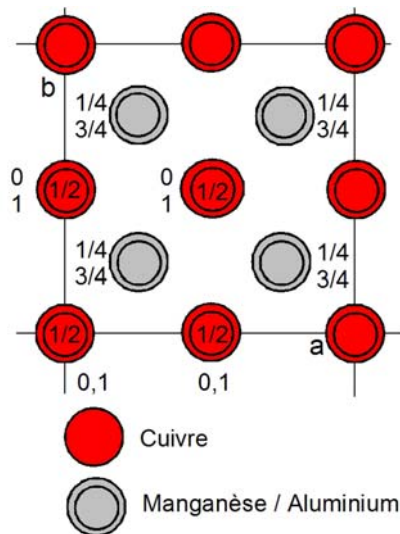


Figure T8_05B : Projection sur le plan (a,b) de la maille, alors que l'alliage est dans un état **partiellement ordonné**.

2 - B : Facteur de structure :

Les atomes de cuivre occupent les positions spéciales (sites cristallographiques) (c) du groupe **Fm3m** .

L'amplitude de diffusion des sites (a) et (b) est égale à la moyenne :

$$\langle a \rangle = \frac{1}{2} a_{Mn} + \frac{1}{2} a_{Al}, \text{ celle du site (c) est égale à } a_{Cu}.$$

$$F(hkl) = \{F.C.\} \left\{ \langle a \rangle \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right) + a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right) \right\}$$

$$F(000) = 4 \{ \langle a \rangle + 2(a_{Cu}) \} = 4(2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h,k,l \text{ de parité différente : } \{F.C.\} = 0 \quad F(hkl) = 0$$

$$h,k,l \text{ de même parité : } \{F.C.\} = 4$$

$$F(hkl) = 4 \left\{ \left(1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} \right) (\langle a \rangle + a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4}) \right\}$$

$$h+k+l = 4n \quad F(hkl) = 4 \{ 2(a_{Cu} + \langle a \rangle) \} = 4(2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h+k+l = 4n+1 \quad F(hkl) = 0$$

$$h+k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = 4 \{ 2(-a_{Cu} + \langle a \rangle) \} = 4(-2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h+k+l = 4n+3 \quad F(hkl) = 0$$

2 - C : Simulation par **POUDRIX** du diagramme de diffraction de la phase **partiellement** ordonnée

---- groupe d'espace **Fm3m**

---- répartition des atomes de Cu,Mn,Al sur les sites cristallographiques

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase partiellement ordonnée Fm3m				
	x	y	z	Pop.
Cu	0,250	0,250	0,250	1
Mn	0,250	0,250	0,250	0
Al	0,250	0,250	0,250	0
Cu	0,500	0,500	0,500	0
Mn	0,500	0,500	0,500	0,5
Al	0,500	0,500	0,500	0,5
Cu	0,000	0,000	0,000	0
Mn	0,000	0,000	0,000	0,5
Al	0,000	0,000	0,000	0,5

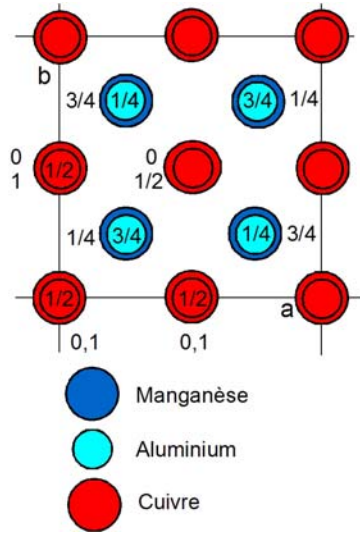
3 - : Etat ordonné :**3 - A :** Projection sur le plan (a,b) de la maille

Figure T8_05C : Projection sur le plan (a,b) de la maille, alors que l'alliage est dans un état ordonné.

3 - B : Facteur de structure :

Les atomes de cuivre occupent les positions spéciales (sites cristallographiques) (c) du groupe **Fm3m** , les atomes de Mn et de Al , les positions (b) et (a) .

$$F(hkl) = \{F.C.\} \left\{ a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2}) + a_{Mn} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} + a_{Al} \right\}$$

$$\mathbf{h,k,l \text{ de parité différente : } \{F.C.\} = 0 \quad F(hkl) = 0}$$

$$\mathbf{h,k,l \text{ de même parité : } \{F.C.\} = 4}$$

$$F(hkl) = 4 \left\{ a_{Cu} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{4} (1 + \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2}) + a_{Mn} \exp 2i\pi \frac{h+k+l}{2} + a_{Al} \right\}$$

$$F(000) = 4(2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h+k+l = 4n \quad F(hkl) = 4(2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h+k+l = 4n+1 \quad F(hkl) = 4(a_{Cu} i(1-1) - a_{Mn} + a_{Al}) = 4(-a_{Mn} + a_{Al})$$

$$h+k+l = 4n+2 \quad F(hkl) = 4\{-2a_{Cu} + a_{Mn} + a_{Al}\}$$

$$h+k+l = 4n+3 \quad F(hkl) = 4(a_{Cu} - i(1-1) - a_{Mn} + a_{Al}) = 4(-a_{Mn} + a_{Al})$$

3 - C : Simulation par **POUDRIX** du diagramme de diffraction de la phase ordonnée

---- paramètres de maille : $a = b = c = 5,949 \text{ \AA}$

---- groupe d'espace **Fm3m**

---- répartition des atomes de Cu,Mn,Al sur les sites cristallographiques

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique				
Phase partiellement ordonnée				<i>Fm3m</i>
	x	y	z	Pop.
Cu	0,250	0,250	0,250	1
Mn	0,250	0,250	0,250	0
Al	0,250	0,250	0,250	0
Cu	0,500	0,500	0,500	0
Mn	0,500	0,500	0,500	1
Al	0,500	0,500	0,500	0
Cu	0,000	0,000	0,000	0
Mn	0,000	0,000	0,000	0
Al	0,000	0,000	0,000	1

4 – : Programme POUDRIX

Contrôle des valeurs du facteur de structure (neutrons)

$$b_{Cu} = 0,769 \text{ Fermi} \quad b_{Mn} = -0,373 \text{ Fermi} \quad b_{Al} = 0,345 \text{ Fermi}$$

- $4(2b_{Cu} + b_{Mn} + b_{Al}) = 6,040 \text{ Fermi}$
- $4\{-2b_{Cu} + b_{Mn} + b_{Al}\} = - 6,264 \text{ Fermi}$
- $4(-b_{Mn} + b_{Al}) = 2,872 \text{ Fermi}$
- Sauvegarder les diagrammes des 3 états d'ordre dans un fichier ".sim"
- Pour superposer les spectres, charger simplement les fichiers

Commentaires :

- pour les états désordonnés et partiellement ordonné, les indices des réflexions observables sont divisibles par 2 : la maille de description peut être réduite à des paramètres 2 fois plus petits.
- plus l'alliage est ordonné, plus son diagramme de diffraction comporte de raies
- les indices des réflexions "insensibles" à l'état d'ordre vérifient :

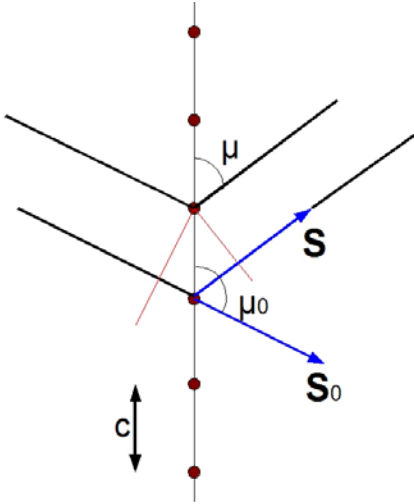
$$h,k,l \text{ de même parité et } h+k+l = 4n$$

- Noter que l'amplitude diffusion du manganèse est **négative** .

EXERCICE T8 – 06 : Désordre linéaire dans les cristaux

1 - : Intensité diffusée par un chaîne linéaire isolée:

Le faisceau incident intercepte la chaîne, de période c , sous un angle d'incidence μ_0



La différence de marche δ entre les faisceaux diffusés par 2 centres consécutifs est égale à :

$$\delta = c \cos(\pi - \mu_0) + c \cos \mu = c (\cos \mu - \cos \mu_0)$$

ce qui s'écrit vectoriellement :

$$\delta = (\vec{S} - \vec{S}_0 | \vec{c})$$

\vec{S} et \vec{S}_0 sont des vecteurs unitaires (notation standard)

\vec{c} est un vecteur ayant pour support l'axe de la chaîne :

Figure T85_10A :

Diffraction par une chaîne

La condition de diffraction pour une chaîne sera donc : $\delta = c (\cos \mu - \cos \mu_0) = l\lambda \quad l \in \mathbb{Z}$

Cette condition est satisfaite pour toute direction faisant un angle μ tel que :

$$-1 \leq \cos \mu = \cos \mu_0 + l \frac{\lambda}{c} \leq +1 \quad l \in \mathbb{Z}$$

Les faisceaux diffractés forment s'appuient sur la surface de **cônes de révolution** ayant pour axe la direction de la chaîne et pour demi- angle au sommet, l'angle μ . A chaque valeur de l possible , correspond un cône de diffraction.

A est l'amplitude de l'onde diffusée par la chaîne composée de N mailles identiques de facteur de structure $F(H)$.

L'origine des phases étant prise sur la maille $N = 0$:

$$A = F(H) + F(H) \exp 2i\pi \mathbf{1}(\vec{H} | \vec{c}) + F(H) \exp 2i\pi \mathbf{2}(\vec{H} | \vec{c}) + \dots + F(H) \exp 2i\pi m(\vec{H} | \vec{c}) + \dots$$

En supposant que $F(H)$ est réel, on obtient , **Chap.10-4** , pour le module de A

$$\| A \| = F(H) \frac{\sin \pi N(\vec{H} | \vec{c})}{\sin \pi(\vec{H} | \vec{c})} \quad \text{sachant que} \quad \sum_{m=0}^{m=N-1} \exp 2i\pi m z = \frac{\exp 2i\pi N z - 1}{\exp 2i\pi z - 1}$$

L'intensité diffusée par une chaîne isolée est égale au carré du module de l'amplitude :

$$I_1 = F^2(H) \frac{\sin^2 \pi N(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H}|\vec{c})} \quad I_1 \text{ est non nulle pour } (\vec{H}|\vec{c}) = l \quad l \in \mathbb{Z}.$$

2 - : Intensité diffusée par K chaînes indépendantes et parallèles:

L'intensité diffusée par ces K chaînes **indépendantes** est égale à **K fois l'intensité** diffusée

par une chaîne isolée : $I_K = KF^2(H) \frac{\sin^2 \pi N(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H}|\vec{c})} \quad (1)$

L'intensité diffusée atteindra un maximum chaque fois que $(\vec{H}|\vec{c}) = l \quad l \in \mathbb{Z}$

La relation de définition des **plans réciproques** est pour tout vecteur réciproque \vec{r}^* :

$$(\vec{r}^*|\vec{c}) = n \quad n \in \mathbb{Z} \text{ ou encore en introduisant la norme de } c :$$

$$\left(\vec{r}^* \left| \frac{\vec{c}}{\|\vec{c}\|} \right. \right) = \frac{n}{\|\vec{c}\|} \quad n \in \mathbb{Z}$$

Le lieu des extrémités de \vec{r}^* est donc une famille de plans perpendiculaires à l'axe de la chaîne et équidistants de $\frac{1}{\|\vec{c}\|}$; il y a donc une périodicité perpendiculairement aux plans ,mais aucune dans les plans eux mêmes.

Pour des chaînes de périodicité c et de longueur finie L = Nc , les plans réciproques ont une "épaisseur" 1/Nc , **Chap.10-4** .

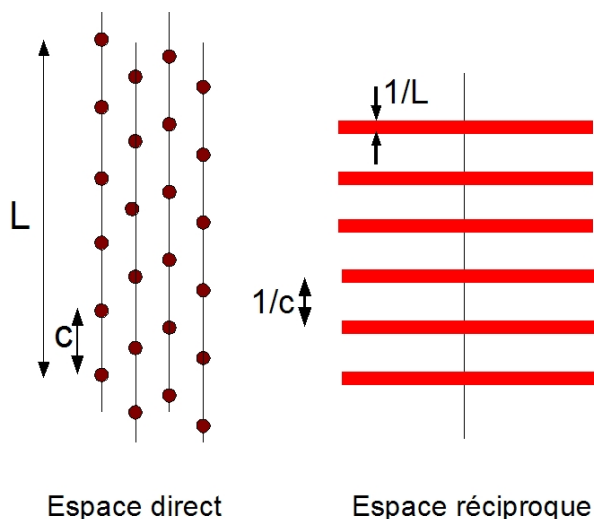
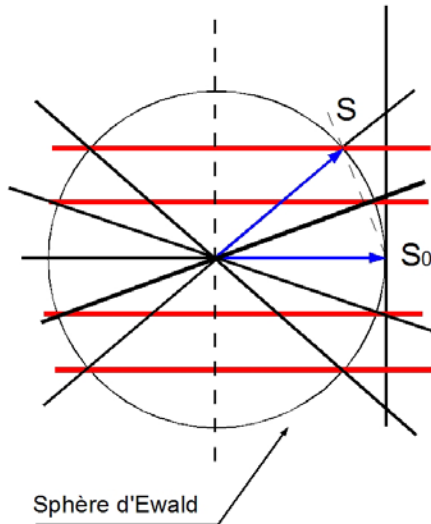


Figure T85_10B : Désordre linéaire : déplacement longitudinal et au hasard, des chaînes

La condition de diffraction est réalisée lorsque le vecteur de diffusion $\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ est égal à un vecteur réciproque \vec{r}^* , **Fig.T85_10C**.



On construit les directions des faisceaux diffractés en joignant les droites issues du centre de la sphère d'Ewald (de rayon $1/\lambda$) aux points d'intersection avec les plans réciproques.

Ces points d'intersection se trouvant sur des cercles parallèles, les faisceaux diffractés s'appuient sur des **cônes** de révolution dont l'axe commun est parallèle à celui de la chaîne.

Dans la construction, **Fig.T85-10C**, le faisceau incident est perpendiculaire à l'axe de la chaîne.

Les intersections de ces cônes de diffusion avec un détecteur à 2 dimensions (film photographique), placé perpendiculairement au faisceau incident, sont des **hyperboles** impressionnées de façon **continu**

Figure T85-10C : Construction d'Ewald. Le plan de la figure contient le faisceau incident et l'axe des chaînes placés perpendiculairement.

3 - : Intensité diffusée par des chaînes dont la maille contient 2 atomes identiques .

En choisissant comme origine le centre de masse de la paire :

$$F(H) = a \exp - 2i\pi(\vec{H} | u\vec{c}) + a \exp 2i\pi(\vec{H} | u\vec{c}) \quad F(H) = 2a \cos 2\pi u(\vec{H} | \vec{c})$$

où a est l'amplitude de diffusion des atomes .

Lorsque la chaîne est en position de diffraction $(\vec{H} | \vec{c}) = l \quad l \in \mathbb{Z}$, il vient pour $u = 1/4$:

$$F(H) = 2a \cos 2\pi \frac{l}{4}$$

$$l = 4n \quad F(H) = 2a$$

$$l = 4n + 1 \quad F(H) = 0$$

$$l = 4n + 2 \quad F(H) = -2a$$

$$l = 4n + 3 \quad F(H) = 0$$

Les hyperboles $l = 4n + 1$ et $l = 4n + 3$ ($l = 2n + 1$) sont éteintes parce que les atomes de la maille sont en opposition de phase .

Remarque : discuter les valeurs du facteur de structure pour $u = 1/8$

4 - : Chaînes identiques aux nœuds d'un réseau plan.

On considère une chaîne comme un objet diffusant situé aux nœuds du réseau plan . L'amplitude résultant est la **somme des amplitudes** diffusées par chaque chaîne multipliées par le facteur de phase.

$$A = F(H) \frac{\sin \pi N_3(\vec{H}|\vec{c})}{\sin \pi(\vec{H}|\vec{c})} \sum_{m=0}^{N_1-1} \sum_{n=0}^{N_2-1} \exp 2i\pi(\vec{H} | m\vec{a} + n\vec{b})$$

L'argument de l'exponentielle représente le déphasage de la chaîne occupant la position $m\vec{a} + n\vec{b}$, par rapport à la chaîne placée à l'origine.

$$I_B = F^2(H) \frac{\sin^2 \pi N_3(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H}|\vec{c})} \frac{\sin^2 \pi N_1(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H}|\vec{c})} \frac{\sin^2 \pi N_2(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H}|\vec{c})}$$

Le rayonnement est diffracté dans les directions (de Bragg) définies par l'équation $\vec{H} = \vec{r}_{hkl}^*$ où \vec{r}_{hkl}^* est un vecteur du réseau réciproque du réseau direct $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, **Chap.10.4**

5 - : Désordre linéaire

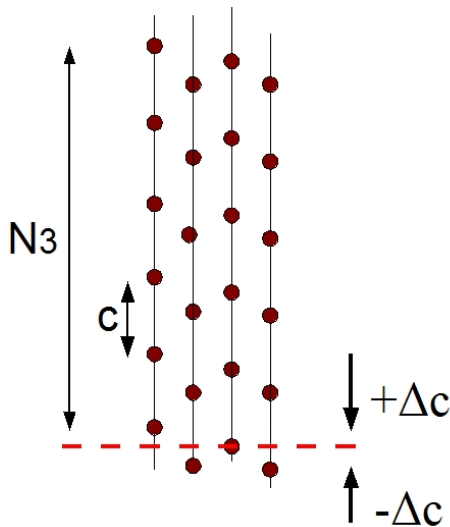


Figure T85_10D : Désordre linéaire

Les chaînes sont déplacées au hasard par rapport à leur position moyenne , tout en restant parallèles entre elles.

L'amplitude F_0 du rayonnement diffusé par **une chaîne** où les N_3 mailles ne contiennent qu'un seul atome d'amplitude de diffusion a :

$$F_0 = a \frac{\sin \pi N_3(\vec{H}|\vec{c})}{\sin \pi(\vec{H}|\vec{c})}$$

Les amplitudes de diffusion F^+ et F^- des chaînes déplacées de $\pm\Delta\vec{c}$ s'écrivent :

$$F^+ = F_0 \exp 2i\pi(\vec{H}|\Delta\vec{c}) \quad F^- = F_0 \exp -2i\pi(\vec{H}|\Delta\vec{c})$$

L'amplitude de diffusion **moyenne** : $\langle F \rangle = \frac{F^+ + F^-}{2} = F_0 \cos 2\pi(\vec{H} | \Delta\vec{c})$, est identique pour toutes les chaînes et donne lieu à de la diffusion **cohérente** qui se répartit dans des **pics de Bragg** d'intensité égale à :

$$I_B = a^2 \cos^2 2\pi(\vec{H} | \Delta\vec{c}) \frac{\sin^2 \pi N_3(\vec{H} | \vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H} | \vec{c})} \frac{\sin^2 \pi N_2(\vec{H} | \vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H} | \vec{c})} \frac{\sin^2 \pi N_1(\vec{H} | \vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H} | \vec{c})}$$

Les termes $(|F^+| - \langle F \rangle)^2$ et $(|F^-| - \langle F \rangle)^2$, représentant le carré de l'écart par rapport à la l'amplitude moyenne, varient au **hasard** de chaîne en chaîne. C'est un donc un terme de **désordre** donnant lieu à de la diffusion incohérente :

Pour une chaîne :

$$F_{Dif}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (|F^+| - \langle F \rangle)^2 + (|F^-| - \langle F \rangle)^2 \right\} = \frac{1}{2} \left\{ |F^+|^2 + |F^-|^2 - 2 \langle F \rangle^2 \right\}$$

$$F_{Dif}^2 = F_0^2 (1 - \cos^2 2\pi(\vec{H} | \Delta\vec{c}))$$

L'intensité totale est la **somme** des intensités diffusées par les chaînes + et - disposées au hasard sur les nœuds du réseau plan (a,b) :

$$I_D = N_1 N_2 a^2 \sin^2 2\pi(\vec{H} | \Delta\vec{c}) \frac{\sin^2 \pi N_3(\vec{H} | \vec{c})}{\sin^2 \pi(\vec{H} | \vec{c})}$$

La diffusion diffuse est nulle sauf si $(\vec{H} | \vec{c}) = l$ $l \in \mathbb{Z}$ elle est répartie continûment sur les différents cônes d'indices l ; d'un cône à l'autre l'intensité varie comme $\sin^2 2\pi(\vec{H} | \Delta\vec{c})$, elle est nulle pour $l = 0$.