

Ordre chimique sur un réseau CFC : réseau réciproque et diffraction

Résumé

La mise en ordre chimique sur un réseau fixe se traduit en général par l'apparition de raies de diffraction supplémentaires. On se propose de traiter un cas simple sur un réseau cubique à faces centrées (CFC). On commence par montrer explicitement que le réseau réciproque du réseau CFC est le réseau cubique centré.

1 Le réseau cubique à faces centrées

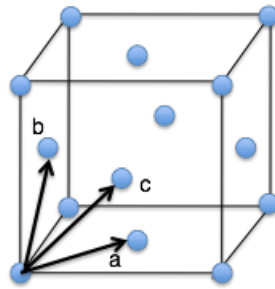


FIGURE 1 – Cube à faces centrées avec les vecteurs de base de la maille élémentaire

Si on reproduit périodiquement le cube à faces centrées de la figure 1 on obtient un réseau dont la maille élémentaire est plus petite que le cube, étant engendrée par exemple par les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} associés aux translations les plus courtes.

Question no 1 : Ecrire les vecteurs dans la base naturelle du cube de côté (paramètre) a .

2 Réseau réciproque

Le réseau réciproque (ou dual) est défini par la base $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ telle que :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= 2\pi & ; & & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= 0 & ; & & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} &= 0 \\ \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} &= 0 & ; & & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} &= 2\pi & ; & & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} &= 0 \\ \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} &= 0 & ; & & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} &= 0 & ; & & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} &= 2\pi \end{aligned}$$

Le facteur 2π correspond à la définition usuelle en physique de la matière condensée. Il est absent en mathématique et en cristallographie !

Question no 2 : Montrer qu'on a des formules explicites du type $\mathbf{a}^* = Cst \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}$, où Cst est une constante qu'on déterminera. Déterminer $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ dans la base cubique. En déduire que le réseau réciproque est un réseau cubique centré (CC) de paramètre $4\pi/a$. On peut en particulier s'en convaincre en notant que les composantes des vecteurs $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ sont des entiers multipliés par $2\pi/a$, tous pairs, ou tous impairs.

3 Réseau réciproque : autre démonstration

La construction géométrique précédente est un peu lourde. On peut de façon plus élégante se servir du résultat général que l'espace réciproque est la transformée de Fourier de l'espace direct. En posant des masses unité (fonction delta de Dirac) en chaque noeud du réseau direct, on doit obtenir par transformée de Fourier des fonctions de Dirac aux noeuds du réseau réciproque. A une constante près, cette transformée de Fourier $F(\mathbf{k})$ est égale à

$$F(\mathbf{k}) = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})$$

où la somme porte sur tous les vecteurs \mathbf{n} du réseau.

Question no 3 :

- Montrer qu'on peut décomposer cette somme en quatre sommes portant sur des vecteurs de type $\mathbf{n}_0 + \boldsymbol{\tau}$, où \mathbf{n}_0 est un vecteur du réseau cubique simple et $\boldsymbol{\tau}$ est égal à $0, \mathbf{a}, \mathbf{b}$ ou \mathbf{c} .
- En déduire que $F(\mathbf{k})$ s'écrit comme le produit de la fonction correspondante pour le réseau cubique simple $F_0(\mathbf{k})$ et d'un terme $G(\mathbf{k})$ qu'on explicitera, et que donc \mathbf{k} doit appartenir au réseau réciproque cubique simple de paramètre $2\pi/a$
- Donner les conditions d'annulation de $G(\mathbf{k})$; retrouver que les vecteurs permis sont ceux du réseau CC.

4 Structure ordonnée de type Cu_3Au

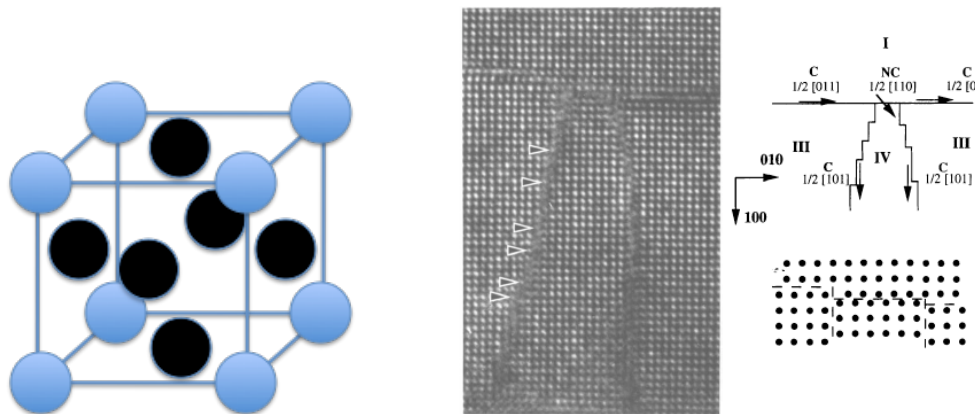


FIGURE 2 – A gauche : structure ordonnée de type Cu_3Au ; à droite : cliché de microscopie électronique à haute résolution montrant différents domaines ordonnés de l'alliage Cu_3Au

De nombreux composés binaires, métalliques en particulier, de formule chimique A_3B s'ordonnent sur le réseau CFC comme indiqué dans la figure 2 : Cu_3Au , Ni_3Al , Co_3Pt , ...

Question no 4 : Donner les nouveaux réseau, maille et motifs.

5 Diffraction

L'amplitude de diffraction peut s'écrire maintenant

$$F(\mathbf{k}) = \sum_n f_n(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})$$

où $f_n(\mathbf{k})$ est l'amplitude de diffusion de l'atome situé en \mathbf{n} , égale à f_A ou f_B .

Question no 5 : On écrit toujours $F(\mathbf{k}) = F_0(\mathbf{k}) G(\mathbf{k})$. Calculer la nouvelle valeur de G . En déduire qu'il y a deux familles de faisceaux diffractés, l'une sensible à la structure CFC de base et l'autre à l'ordre chimique.

6 Structure ordonnée de type CuAu

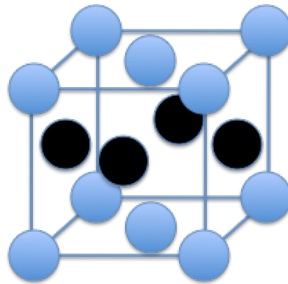


FIGURE 3 – Structure ordonnée de type CuAu

La structure de type CuAu représentée dans la figure 3 existe aussi, quoique un peu moins courante (CuAu, TiAl, CoPt, ...).

Question no 6 : reprendre dans ce contexte les questions 4 et 5.