7-9 Étude de transition de phase :

Évolution en température peut entrainer dans le milieu cristallin une nouvelle périodicité, cette transition de phase peut se traduire par un abaissement de la symétrie, donc levée de dégénérescence pour certaines raies de diffraction.

Par exemple, lors d'une transition cubique ⇔ tétragonal une raie cubique (100) de multiplicité égale à 6 éclate en deux composantes : une raie (001) de multiplicité 2 et une raie (100) de multiplicité 4.

Dans la phase désordonnée d'un matériau constitué d'atome A et B avec des proportions P_A et P_B (P_A+P_B =1), la figure de diffraction est identique à celle d'un cristal ayant le même réseau avec un seul type d'atome C.

Si f_A et f_A désignant les facteurs de diffusion atomique des constituants A et B, le facteur de diffusion de l'atome fictif **C** est : $P_A.f_A+P_B.f_B$.

Le diagramme de diffraction de la phase ordonnée présente les mêmes raies que la phase désordonnée, avec en plus des raies dites de **surstructure**.

7-10 Calcul de l'amplitude de l'onde diffusée :

Un cristal est invariant par toute translation de la forme $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont des vecteurs fondamentaux du réseau direct, *u,v* et *w* entiers, ainsi, la densité $n(\vec{r})$est une fonction périodique de $\vec{r}$ on a $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$.

7-10-1 Analyse de Fourier :

Soit une fonction *n(x)* à une dimension, de période a. Nous développons *n(x)* en une série de Fourier est : $n_x = n_0 + \sum_{p>0} C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a}\right)$

où les p sont des entiers positifs et C_p, $S_p$des constantes réelles, appelées les coefficients de Fourier du développement.

Le facteur $\frac{2\pi}{a}$ réalise la périodicité de la fonction n(x) :

$$n(x + a) = n_0 + \sum_{p>0} C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right)$$

d'où ; $n(x + a) = n(x)$

En pratique n(x) est représentée par :

$$n(x) = \sum_p n_p e^{\frac{i.2\pi px}{a}}$$

où la sommation est étendue à tous les entiers p : positifs, négatifs ou nuls. Les coefficients n_p sont maintenant des nombres complexes.

Nous dirons que $\frac{2\pi p}{a}$ est un point du réseau réciproque, du cristal.

La densité électronique est une fonction périodique à 3 dimensions, il existe toute une famille de vecteur $\vec{G}$ tel que :

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G}.\vec{r}}$$

Soit invariant par toute translation de réseau direct $\vec{T}$. Le coefficient n_G détermine l'amplitude de diffraction des Rayons X.

Soit $\vec{G}$ le vecteur du réseau réciproque tel que : $\vec{G} = h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*$, *n(r)* est invariant par $\vec{T}$:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G\, e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{T})} = \sum_G n_G e^{i\vec{G}.\vec{r}}.e^{i\vec{G}.\vec{T}}$$

avec, $\vec{G}.\vec{T} = (h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*).(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) = 2\pi(hu + kv + lw)$

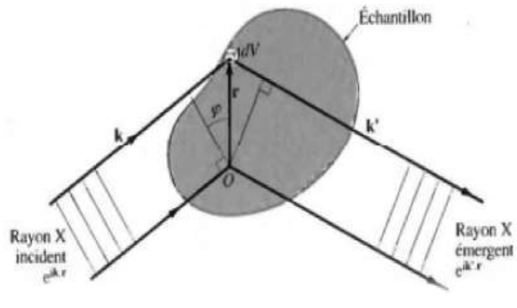
L'argument de l'exponentielle a la forme 2πi multiplié par un entier. D'où, $e^{i\vec{G}.\vec{T}} = 1$, et il s'ensuit que $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$.

7-10-2 Condition de diffraction :

La diffraction des rayons X est directement liée aux vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque. Évaluons la différence de phase entre rayons diffusés. La différence de marche de l'onde incidente aux points *O* et $|\vec{r}\cos\theta|$,avec θ $(\vec{k},\vec{r})$,

Les différences phases correspondantes sont : une onde incidente, $\frac{2\pi}{\lambda} r\cos\theta = \vec{k}\,.\vec{r}$, une onde diffusée, $\frac{2\pi}{\lambda'} r\cos\theta' = -\vec{k}'\,.\vec{r}$;

La différence de phase totale est $\vec{k}.\vec{r} - \vec{k}'.\vec{r} = (\vec{k} - \vec{k}').\vec{r}$



L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume (dv) est proportionnelle à la densité électronique locale. L'amplitude totale de l'onde diffusée par tout le cristal est donnée par :

$$\mathcal{A} = \int n(\vec{r})\, e^{-i\Delta\vec{k}.\vec{r}} dv$$

avec, $\overrightarrow{\Delta k}$=$\vec{k} - \vec{k}'$est appelé vecteur de diffusion.

$$\mathcal{A} = \sum_{G} \int n_G e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k}).\vec{r}} dv$$

Lorsque $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, l'argument de l'exponentielle s'annule est $\mathcal{A} = n_G V$.

Lorsque $\Delta\vec{k} \neq \vec{G}$, $\mathcal{A}$ est négligeable.

Lors d'une diffusion élastique des rayons x, l'énergie du photon $\hbar\omega$ est conservée, donc k = k', d'où :

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

Nous tirons la condition de diffraction, $\vec{k}'^2 = (\vec{k} + \vec{G})^2$, soit ;

$$2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = 0$$

C'est un autre énoncé de la loi de Brgg.

$\left(\vec{k}, \vec{G}\right) = \frac{\pi}{2} + \theta$, on trouve, $2k.G.cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) + G^2 = 0$, ainsi $2k.sin\theta = G$

avec, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $G = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

Finalement, $2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda$