

## La Diffusion des Rayons X par un Alliage Partiellement Ordonné

PAR A. GUINIER ET R. GRIFFOUL

Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 rue St. Martin, Paris III, France

(Reçu le 20 décembre 1947)

The diffuse reflexions arising from a partially ordered lattice have been computed, for a special case, in terms of a single parameter, the degree of short-range order. In the case of a three-dimensional lattice the results obtained are applicable only in particular cases; in general, the order cannot be defined by a single parameter, and it is necessary to specify the degree of both short- and long-range order.

On sait que certaines solutions solides binaires peuvent exister dans deux états:

(1) *L'état désordonné* où les deux sortes d'atomes ont des places quelconques aux nœuds du réseau, et

(2) *L'état ordonné* où les deux sortes d'atomes ont une position bien définie dans la maille cristalline élémentaire (Nix & Shockley, 1938).

Le passage de l'état ordonné à l'état désordonné—ou transformation ordre-désordre—a deux conséquences sur la diffraction des rayons X par le cristal:

(1) La périodicité du réseau est changée. Par exemple, la suite d'atomes *ABAB...* a une périodicité égale au double de la distance entre deux atomes consécutifs qui est la période de la suite désordonnée. C'est pourquoi l'ordre dans la solution solide fait apparaître de *nouvelles raies de diffraction* (dites raies de surstructure).

(2) Dans la solution désordonnée, il n'y a périodicité rigoureuse que pour la place des atomes, mais les translations du réseau peuvent substituer un atome *A* à l'atome *B*. Donc, si ces deux atomes ont des pouvoirs diffusants différents, le réseau n'est pas parfaitement périodique pour les rayons X, et la conséquence est que les ondes diffusées dans une direction de l'espace autre que les directions des réflexions sélectives ne s'annulent plus complètement par interférence: il y a une *diffusion* en plus de la *diffraction* ordinaire. Tous les défauts du cristal (agitation thermique des atomes, déformations, etc.) produisent également de la diffusion. Mais l'expérience a montré que la diffusion due au désordre des atomes était d'une intensité suffisante pour être constatée expérimentalement. De fait, depuis quelques années plusieurs auteurs ont fait des études théoriques et expérimentales sur les relations entre les diffusions des rayons X et le degré d'ordre de la solution solide (Wilchinsky, 1944; MacGillavry & Strijk, 1946 *a*, *b*; Laue, 1941, pp. 175 and 187).

L'étude théorique du cas d'un réseau à trois dimensions est assez complexe. Par contre, le cas du réseau linéaire est un cas particulier des réseaux linéaires désordonnés qui ont été étudiés à plusieurs reprises

(Hendricks & Teller, 1942). Dans cet article, nous montrerons, sur un cas particulier simple, la relation entre la diffusion observable et le paramètre d'ordre à petite distance, puis nous tenterons de généraliser au cas des réseaux tridimensionnels.

### Diffusion produite par un réseau linéaire de composition *AB*

Considérons le cas d'un mélange équiatomique *AB*, les atomes *A* ou *B* étant situés sur un réseau linéaire de période *a*. Un modèle qui se rapprocherait plus de la réalité et donne lieu aux mêmes calculs est une succession de plans d'atomes *A* ou *B* parallèles et équidistants sur lequel on fait réfléchir un faisceau de rayons X.

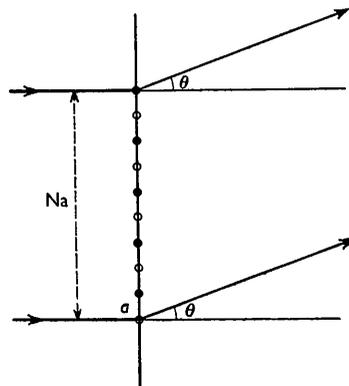


Fig. 1.

Soit *N* le nombre total d'atomes ( $\frac{1}{2}N$  atomes *A* et  $\frac{1}{2}N$  atomes *B*), *a* la distance interatomique,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X incidents. Nous supposons que le faisceau tombe normalement à la rangée d'atomes et nous cherchons l'intensité diffusée sous l'angle  $\theta$  (Fig. 1).

La différence de phase entre les ondes issues des deux atomes consécutifs est

$$K = (2\pi a \sin \theta) / \lambda.$$

Donc l'amplitude totale diffusée est:

$$A = \sum_0^{N-1} f_n e^{niK}, \quad (1)$$

où  $f_n$  est le facteur de diffusion du  $n$ ième atome, c'est-à-dire soit  $f_A$  soit  $f_B$ . Supposons  $f_B > f_A$  et posons  $f_B - f_A = \phi$ . L'amplitude de l'onde totale peut être considérée comme la somme de l'amplitude  $A_1$  diffusée par un réseau complet d'atomes  $A$  et de l'amplitude  $A_2$  diffusée par  $\frac{1}{2}N$  atomes de pouvoir diffusant  $\phi$  répartis entre les  $N$  places possible. Donc l'intensité

$$I = (A_1 + A_2)^2.$$

Le premier terme  $A_1$  correspond à un réseau régulier. Rappelons que l'intensité diffusée par un réseau de  $m$  atomes de facteur de diffusion  $f$  est:

$$I(f, m, K) = f^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}mK}{\sin^2 \frac{1}{2}K}. \quad (2)$$

Nous nous servirons aussi de la formule:

$$I(f, m, K) = f^2 [m + 2(m-1) \cos K + \dots + 2 \cos (m-1)K], \quad (2 \text{ bis})$$

donc  $|A_1|^2 = I(f_A, N, K)$ .

Calculons  $|A_2|$ ,

$$|A_2|^2 = \sum_n \sum_{n'} f_n f_{n'} e^{i(n-n')K}, \quad (3)$$

le produit  $f_n, f_{n'}$  est égal à  $\phi^2$  si les atomes  $n$  et  $n'$  sont tous deux des atomes  $B$ , et nul dans les autres cas.

Nous groupons les termes de (3) de la façon suivante:

- (1) Termes où  $n = n'$ . Il y a  $\frac{1}{2}N$  égaux à  $\phi^2$ .
- (2) Termes où  $|n - n'| = 1$ . Ces termes correspondent aux  $(N-1)$  couples d'atomes voisins, le même couple intervenant deux fois quand  $n$  et  $n'$  sont intervertis.

Soit  $p_1$  la proportion de couples de proches voisins semblables. Il y a  $\frac{1}{2}p_1(N-1)$  couples  $AA$  et autant de couples  $BB$  et  $(1-p_1)(N-1)$  couples  $AB$ . Donc la somme de ces termes est:

$$\frac{1}{2}p_1(N-1)\phi^2(e^{iK} + e^{-iK}) = p_1\phi^2(N-1) \cos K.$$

- (3) Nous groupons de même les voisins de 2 en 2, de 3 en 3, etc. et nous appelons  $p_2, p_3, \dots$  les proportions de couples d'ordre 2, 3, ... d'atomes semblables. Le calcul peut se faire comme dans le cas des couples de proches voisins et l'on trouve comme contribution à la somme (3) des différentes catégories de couples d'atomes, les termes suivants

$$\begin{aligned} & p_2\phi^2(N-2) \cos 2K \\ & p_3\phi^2(N-3) \cos 3K \\ & \dots\dots\dots \\ & p_{N-1}\phi^2 \cos (N-1)K. \end{aligned}$$

Donc:

$$|A_2|^2 = \phi^2 [\frac{1}{2}N + p_1(N-1) \cos K + p_2(N-2) \cos 2K + \dots + p_{N-1} \cos (N-1)K]. \quad (3)$$

Pour calculer les coefficients  $p_2, p_3, \dots$  intervenant dans  $|A_2|^2$ , nous admettons que la probabilité d'un couple quelconque d'ordre  $n$  d'être composé d'atomes semblables est égal à  $p_n$ . Prenons l'exemple d'un alliage où  $p_1$  est petit (état d'ordre assez avancé); le réseau linéaire pourra être considéré comme la succession de domaines ordonnés limités par des couples semblables qui décalent les domaines suivants. Ce que nous supposons est que ces décalages seront répartis absolument au hasard dans le réseau: il n'y a pas de dimensions moyennes fréquemment réalisées du domaine ordonné élémentaire. Ceci admis, les probabilités  $p_2, p_3, \dots, p_{n-1}$  s'expriment en fonction du seul paramètre  $p_1$ , c'est-à-dire de la probabilité qu'ont deux proches voisins d'être semblables.

Un calcul de Hendricks et Teller (1942) montre que:

$$p_n = \frac{1}{2}[1 + (2p_1 - 1)^n] = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^n s^n \quad (4)$$

en posant  $1 - 2p_1 = s$ .  $s$  est le paramètre d'ordre à petite distance. On vérifie que, pour le désordre parfait  $p_n = \frac{1}{2}$  et  $s=0$ ; pour l'ordre parfait,  $s=1$  et  $p_{2K+1}=0$ ,  $p_{2K}=1$ .

En remplaçant dans (3) les coefficients  $p_n$  par leurs valeurs (4), on trouve:

$$\begin{aligned} |A_2|^2 = & \frac{1}{4}\phi^2 N + I(\frac{1}{2}\phi, N, K) + \frac{1}{4}\phi^2 [-2(N-1)s \cos K \\ & + 2(N-2)s^2 \cos 2K + \dots \\ & + 2(-1)^{N-1}s^{N-1} \cos (N-1)K]. \quad (5) \end{aligned}$$

Deux cas sont à considérer pour discuter l'expression de  $I$ :

- (1) Les raies normales de diffraction du réseau de période  $a$  correspondent aux valeurs de  $K = 2h\pi$ . Pour ces valeurs précises de  $K$ , les ondes diffusées par tous les atomes sont en phase et:

$$I = [Nf_A + \frac{1}{2}N(f_A - f_B)]^2 = N^2[\frac{1}{2}(f_A + f_B)]^2. \quad (6)$$

Cette intensité est indépendante du degré d'ordre du réseau: il en est de même de la largeur des raies normales. Pour chercher rigoureusement la forme de celles-ci, il faudrait connaître non seulement la module, mais aussi la phase de  $A_2$  pour pouvoir faire la somme des amplitudes. Nous ne ferons pas ce calcul.

- (2) Mais ce que nous cherchons, c'est l'intensité diffusée en dehors des directions de réflexion, c'est-à-dire correspondant à des valeurs de  $K$  nettement différentes de  $2h\pi$ , ou, plus précisément, telles que  $I(f, N, K) \ll N\phi^2$ . Dans ces conditions, d'une part  $[A_1]^2$ , d'autre part le second terme de (5), sont négligeables devant le premier et le troisième termes qui, eux, sont de l'ordre de  $N\phi^2$ .

On peut donc écrire:

$$\begin{aligned} I = |A_1 + A_2|^2 = & |A_2|^2 = \frac{1}{4}N\phi^2 \\ & + \frac{1}{4}\phi^2 [-2(N-1)s \cos K + \dots \\ & + 2(-1)^{N-1}s^{N-1} \cos (N-1)K]. \quad (7) \end{aligned}$$

### Variations de l'intensité diffusée avec le degré d'ordre

#### (a) Cas du réseau parfaitement désordonné

Quand  $s=0$ , le deuxième terme de (7) s'annule. La diffusion ne dépend de l'angle de diffusion que par l'intermédiaire de  $\phi$ :

$$I = \frac{1}{4} N \phi^2.$$

Nous retrouvons dans ce cas particulier un résultat établi par Laue (1941, p. 175) dans le cas général des solutions solides désordonnées:

$$I_{\text{diff.}} = N C_A C_B (f_A - f_B)^2,$$

où  $C_A$  et  $C_B$  sont les concentrations des atomes  $A$  et  $B$ , ici toutes deux égales à  $\frac{1}{2}$ .

#### (b) Cas du réseau ordonné

Quand l'ordre est parfait,  $s=1$ , (7) s'écrit:

$$I = \frac{1}{4} \phi^2 [N + 2(N-1) \cos(\pi + K) + 2(N-2) \cos 2(\pi + K) + \dots + 2 \cos(N-1) \pi + K].$$

C'est-à-dire, d'après (2 bis),

$$I = I(\frac{1}{2}\phi, N, \pi + K).$$

Cette expression correspond aux maxima de surstructure. Ils se produisent pour  $K = (2h+1)\pi$  et leur intensité maximum est

$$I = N^2 [\frac{1}{2}(f_A - f_B)]^2.$$

Nous retrouvons donc encore le résultat prévu.

#### (c) Cas de l'ordre partiel

Pour une valeur quelconque de  $s$ , l'expression (7) peut se sommer. Posant  $x = se^{iK}$ , on trouve:

$$I = \frac{\phi^2}{4} \left( N + 2 \text{partie réelle} \frac{x^{N+1} - Nx^2 + (N-1)x}{(x-1)^2} \right). \quad (8)$$

En négligeant tous les termes ne contenant pas  $N$ , on retrouve l'expression donnée par Hendricks & Teller (1942, p. 157):

$$I = \frac{N\phi^2}{4} \frac{1-s^2}{1+2s \cos K + s^2}. \quad (9)$$

La fonction (9) est symétrique par rapport à

$$K = (2h+1)\pi.$$

Quand on s'approche des raies normales, c'est-à-dire que  $K$  tend vers  $2h\pi$ , l'intensité tend vers sa valeur minimum:

$$I_{\text{min.}} = \frac{N\phi^2}{4} \frac{1-s}{1+s}. \quad (10)$$

La fonction passe par un maximum pour

$$K = (2h+1)\pi,$$

c'est-à-dire à l'emplacement des raies de surstructure:

$$I_{\text{max.}} = \frac{N\phi^2}{4} \frac{1+s}{1-s}. \quad (11)$$

Mais cette expression n'est valable que pour  $s \neq 1$ .

Quand  $s$  tend vers 1 et que  $K = (2h+1)\pi$ , l'équation (8) montre que

$$I \rightarrow \frac{1}{4} N^2 \phi^2; \quad (12)$$

c'est l'intensité des raies de surstructure.

Enfin quand  $s$  est voisin de 1, l'approximation (9) n'est plus suffisante. Posant  $1-s = z/N$ , on trouve:

$$I = \frac{\phi^2}{4} \left[ N + 2 \frac{N^2}{z} \left( 1 - \frac{1-e^{-z}}{z} \right) \right]. \quad (13)$$

Ces diverses expressions (10), (11), (12) et (13) ont été utilisées dans le Tableau 1 donnant les valeurs de  $I_{\text{max.}}$  et  $I_{\text{min.}}$  en fonction de  $s$ ; le calcul a été fait en prenant  $N=1000$ . Le maximum de diffusion est d'autant plus intense que l'ordre est plus poussé.

Cherchons la largeur de ce maximum. Si  $K = \pi + \epsilon$ , on a  $x = -se^{iK} = se^{i\epsilon}$ . Nous remplaçons  $x$  par cette valeur dans (8). Nous ferons l'approximation de la formule (9) (valable si  $s$  n'est pas trop voisin de 1) et en ne gardant que les termes en  $\epsilon^2$ , nous aboutissons à la formule:

$$I = \frac{N\phi^2}{4} \left( \frac{1+s}{1-s} \right) \left[ 1 - \frac{s}{(1-s)^2} \epsilon^2 \right],$$

qui donne une largeur à mi-intensité:

$$\eta = 2(1-s)/\sqrt{(2s)}. \quad (14)$$

D'autre part, quand  $s$  est égal à 1, la largeur des raies de surstructure est déduite de la formule (2)

$$\eta = 5,5/N. \quad (15)$$

Les valeurs de  $\eta$  calculées par ces formules sont portées dans la quatrième colonne du Tableau 1.

Tableau 1. Valeur de l'intensité diffusée par une rangée de 1000 atomes  $A-B$  en fonction du paramètre d'ordre  $s$

$s$	$I_{\text{max.}}/\phi^2$	$I_{\text{min.}}/\phi^2$	Largeur théorique de la raie $\eta$ radians	Largeur observée* $\eta_0 = \eta + \eta_0$	Intensité observable
0	250	250	—	—	250
0,25	420	150	—	—	420
0,50	750	83	—	—	750
0,80	2 250	28	0,31	0,34	2 050
0,90	4 750	13	0,15	0,18	4 000
0,95	9 750	6,5	0,072	0,10	7 100
0,98	24 000	2,5	0,028	0,056	12 500
0,99	48 200	1,2	0,014	0,041	16 600
1	250 000	0	0,0055	0,032	39 000

\* Dans les conditions schématiques définies dans le texte.

### Application du calcul précédent à l'expérience

Le calcul de la diffusion nous montre comment se fait le changement progressif de la figure de diffraction quand le paramètre d'ordre  $s$  varie. Le réseau désordonné ( $s=0$ ) donne les raies de diffraction normales et une diffusion constante très faible. Le réseau ordonné donne, en plus des mêmes raies normales, les raies de surstructure et aucune diffusion. L'ordre partiel est caractérisé par une diffusion dont le maximum se produit à l'angle correspondant aux raies de surstructure, et qui est d'autant plus intense que l'ordre est plus poussé: en même temps la zone de diffusion devient de plus en plus étroite.

Pour prévoir le diagramme que l'on trouve expérimentalement, il ne suffit pas d'utiliser les diverses formules qui viennent d'être établies. Nous remarquons, en effet, d'après (11) et (14) que quand  $s$  tend vers 1,  $I_{\max.}$  devient très grand, mais qu'en même temps  $\eta$  devient très petit, et que le produit:

$$I_{\max.} \eta = \frac{1}{2} N \phi^2 (1+s) / \sqrt{2s}, \quad (16)$$

est à peu près indépendant de  $s$ .

Dès que  $\eta$  n'est pas négligeable devant  $\eta_0$ , l'intensité observée est très différente de l'intensité maximum calculée.  $\eta_0$  dépend évidemment de très nombreux facteurs; pour obtenir une valeur raisonnable, nous admettons une largeur  $\eta_0$  égale à la largeur théorique  $\eta$  de la raie de diffraction par une rangée de 200 atomes, soit, d'après (15)  $\eta_0 = 0,027$  radians. C'est une valeur raisonnable dans les montages couramment utilisés. La dernière colonne du Tableau 1 donne les valeurs de

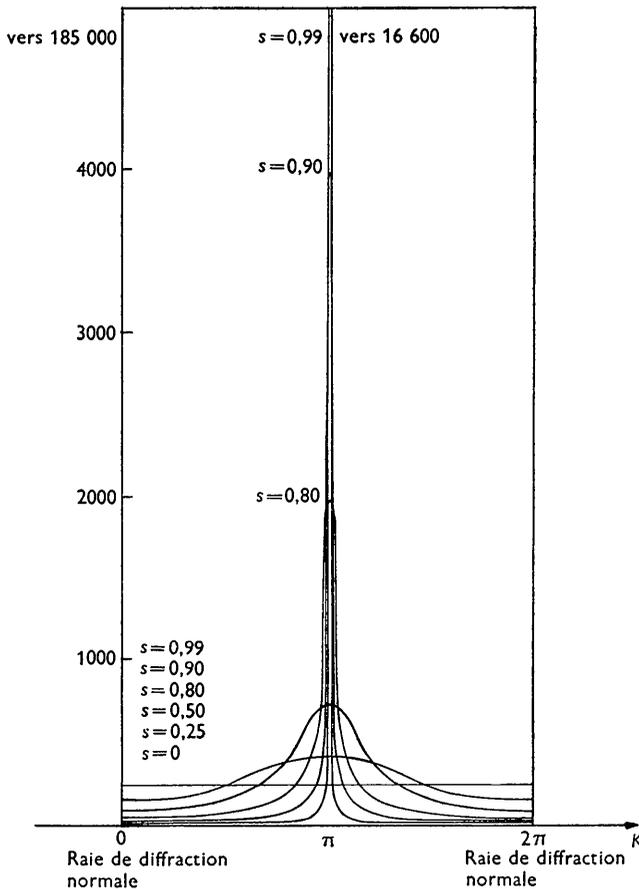


Fig. 2a.

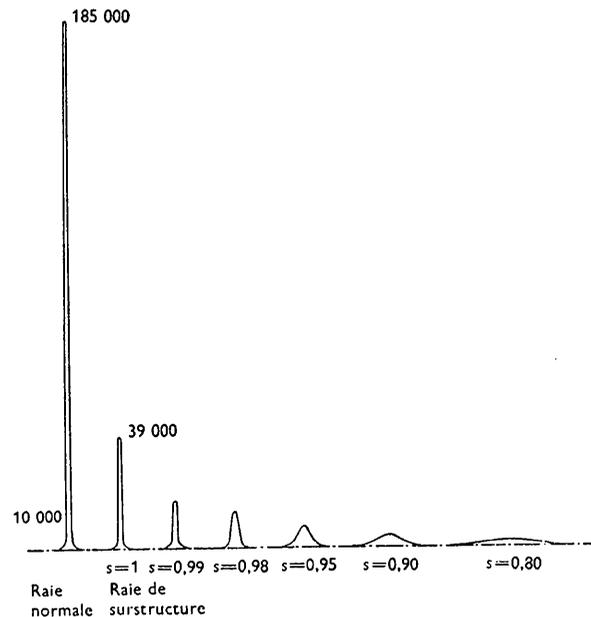


Fig. 2b.

Les formules (11) et (14) et par suite (16) ne sont valables que si  $s$  n'est pas trop voisin de 1, mais l'on vérifie que pour  $s=1$  (formules (12) et (15)), le produit  $I_{\max.} \eta$  a une valeur du même ordre de grandeur que l'expression (16). Cette quasi constance de  $I_{\max.} \eta$  a une grande importance. En effet, dans tout dispositif expérimental, une raie de largeur nulle théorique a une certaine largeur  $\eta_0$  déterminée par les conditions géométriques de l'expérience. On peut admettre en première approximation que la largeur observée de la raie est la somme de  $\eta_0$  et de la largeur théorique  $\eta$ . L'énergie totale diffusée dans la raie est proportionnelle au produit  $I_{\max.} \eta$  et l'intensité maximum observée sera donc approximativement:

$$I_{\text{obs.}} = I_{\max.} \eta / (\eta_0 + \eta). \quad (17)$$

l'intensité maximum observée calculées dans cette hypothèse.

Si nous voulons comparer numériquement l'intensité diffusée à l'intensité des raies de diffraction normales, il faut se donner des valeurs de  $f_A$  et de  $f_B$ . Nous prendrons comme exemple le cas d'atomes d'or et de cuivre:  $f_A=29$ ,  $f_B=79$ . Le rapport des intensités des raies normales à celles de surstructure du réseau ordonné est:

$$\{(f_A + f_B) / (f_A - f_B)\}^2 = 4,7.$$

Comme la largeur de la raie normale est la même que celle de la raie de surstructure, son intensité sera, d'après le Tableau 1,  $39\ 000 \times 4,7 = 185\ 000$ .

Les courbes de la Fig. 2 ont été tracées à l'aide des données du Tableau 1 et de la formule (9). Elles donnent les différentes figures de diffraction observées en

fonction de  $s$ ; rappelons qu'elles sont schématiques, à cause de l'introduction arbitraire d'une 'largeur géométrique' des raies.

### Remarques

(1) La diffusion caractéristique de l'arrangement des atomes n'est perceptible que *quand le paramètre d'ordre a déjà atteint une valeur notable*. Car il ne faut pas oublier que d'autres imperfections cristallines produisent aussi une diffusion en dehors de la direction des réflexions sélectives (agitation thermique, etc.) et que, par conséquent, elles sont susceptibles de masquer la diffusion cherchée tant que celle-ci est trop faible.

(2) Il existe une autre manière de calculer l'intensité maximum de la diffusion correspondant à la position des raies de surstructure, c'est-à-dire pour les valeurs de  $K$  égales à  $(2h+1)\pi$ . Supposons, pour fixer les idées, que l'atome origine de la rangée soit un atome  $B$ . Tous les atomes aux places paires seraient des atomes  $B$  si l'ordre était parfait. En état d'ordre partiel, il n'y a que  $\frac{1}{2}Nr$  places occupées par des atomes  $B$ . Les autres  $\frac{1}{2}N(1-r)$  sont occupées par  $A$ . Aux places impaires, on trouve donc  $\frac{1}{2}N(1-r)$   $B$  et  $\frac{1}{2}Nr$   $A$ . Comme les ondes diffusées par les atomes pairs sont en phase et, d'autre part, sont en opposition de phase pour les atomes impairs, l'amplitude totale est:

$$A = \frac{1}{2}Nr\phi - \frac{1}{2}N(1-r)\phi = \frac{1}{2}N\phi(2r-1).$$

Il apparaît ainsi un paramètre  $S = 2r - 1$ , qui n'est autre que le paramètre d'ordre à grande distance introduit par Bragg & Williams (1934). On trouve donc pour expression de l'intensité maximum

$$I_{\max.} = \frac{1}{4}N^2\phi^2S^2. \quad (18)$$

La formule (18) est une autre expression de l'intensité donnée par les formules (12), (13), ou (14), mais le calcul ci-dessus donne rigoureusement l'intensité diffusée par un arrangement d'atomes déterminé par le paramètre  $S$ , tandis que les expressions obtenues plus haut donnaient une valeur statistique pour tous les arrangements d'atomes possibles correspondant à une même valeur de l'ordre à petite distance, c'est-à-dire à un même nombre de couples des voisins semblables: le calcul supposait en outre que tous ces arrangements possibles étaient également probables. En somme, il n'y a pas, a priori, de relation définie entre  $S$  et  $s$ . Si on trouvait qu'il en existait une, cela indiquerait que les différentes combinaisons ne sont pas toutes aussi fréquentes, par exemple parce que l'énergie libre varie de l'une à l'autre.

Il semblerait que la mesure de l'intensité diffusée maximum puisse permettre une détermination directe de  $S$  grâce à la relation (18). En réalité, cette expression n'est valable que pour le centre du pic de diffusion, c'est-à-dire  $K = (2h+1)\pi$ . Dès que  $K$  s'écarte de ces valeurs, les phases des ondes interviennent, c'est-à-dire la position des atomes  $B$  les uns par rapport aux autres, donc l'ordre à petite distance et non plus seulement le paramètre d'ordre à grande distance. Ce qu'il est im-

portant de souligner, c'est que la largeur géométrique des raies excède de beaucoup l'intervalle où la formule (18) est valable, c'est donc l'aire du pic (formule 17) qui intervient plus que sa hauteur maximum pour déterminer le maximum observé, et on ne peut donc pas appliquer la relation (18).

### Cas d'un réseau à trois dimensions

Le cas d'importance pratique est celui du réseau tridimensionnel: il faut donc se demander si les considérations développées pour le réseau linéaire peuvent s'étendre à un réseau cristallin.

L'ordre parfait sur la rangée était défini par la condition qu'il n'y a pas de couples de voisins semblables. Nous considérerons donc un cristal de composition  $AB$  vérifiant encore cette condition. Tel est le cas de NaCl, mais il n'y a pas d'alliages ordonnés ayant cette structure. Par contre, on connaît des réseaux d'alliages ordonnés du type CsCl (exemple Cu-Zn, Fe-Al). Or, on voit que ces cristaux se ramènent au premier type en considérant au lieu de la maille cubique une maille élémentaire rhomboédrique construite sur trois axes [111]. Toutefois, dans cette représentation le quatrième axe [111] ne joue pas le même rôle que ses homologues, et nous verrons plus loin les difficultés que cela entraîne.

Pour le cas du réseau de la Fig. 3a on peut transposer le calcul du réseau plan. Soit un cristal s'étendant sur  $N$  mailles sur chaque axe: soient  $S$  et  $S_0$  les vecteurs unitaires des rayons incident et diffusé;  $h, k, l$ , les coordonnées du vecteur  $(S-S_0)/\lambda$  dans le réseau réciproque du cristal. L'intensité diffusée est:

$$I = [\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} f_{n_1 n_2 n_3} \exp\{2\pi i(hn_1 + kn_2 + ln_3)\}]^2,$$

ou encore, d'après (3):

$$I = \sum \sum f_{n_1 n_2 n_3} f_{n'_1 n'_2 n'_3} \exp\{2\pi i[h(n_1 - n'_1) + k(n_2 - n'_2) + l(n_3 - n'_3)]\}, \quad (19)$$

$f_{n_1 n_2 n_3}$  étant égal à  $f_A$  ou  $f_B = f_A + \phi$  suivant la nature de l'atome de coordonnées  $n_1, n_2, n_3$ . Nous groupons dans la somme (19) tous les termes relatifs à des couples d'atomes tels que

$$|n_1 - n'_1| = a, \quad |n_2 - n'_2| = b, \quad |n_3 - n'_3| = c.$$

Pour une combinaison donnée de signes de ces trois différences, le nombre de couples est

$$(N-a)(N-b)(N-c).$$

Nous appellerons  $p_{abc}$  la probabilité de ces couples d'être composés d'atomes semblables. Il y aura donc

$$\frac{1}{2}(N-a)(N-b)(N-c)p_{abc}$$

couples  $BB$ , qui seuls donneront des termes non nuls. Leur somme est:

$$\frac{1}{2}(N-a)(N-b)(N-c)\phi^2 p_{abc} \sum \exp\{2\pi i(\pm ha \pm kb \pm lc)\},$$

ce qui s'écrit

$$\frac{1}{2}(N-a)(N-b)(N-c)\phi^2 p_{abc} 8 \cos 2\pi ha \cos 2\pi kb \cos 2\pi lc. \quad (20)$$

Entre les deux atomes du couple, existe une chaîne de  $a + b + c$  intervalles entre proches voisins: si on suit les axes du réseau, la chaîne a même longueur quel que soit le chemin choisi. En admettant que les actions entre atomes se produisent uniquement entre proches voisins et que les trois axes sont absolument équivalents, il est possible d'utiliser pour calculer la probabilité  $p_{abc}$  la formule (4) valable pour une chaîne linéaire d'atomes. Donc:

$$p_{abc} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-s)^{a+b+c}.$$

Si l'on applique ce même calcul au cas du réseau rhomboédrique de la Fig. 3b (type CsCl) on aboutit à une contradiction. En effet, la diagonale du rhomboèdre est égale aux arêtes et est également une rangée de proches voisins, c'est-à-dire que l'atome de coordonnées (1, 1, 1) joue le même rôle que les atomes de coordonnées (1, 0, 0), (0, 1, 0) et (0, 0, 1). Il s'ensuit que  $p_{111}$  doit être égal à  $p_1$ .

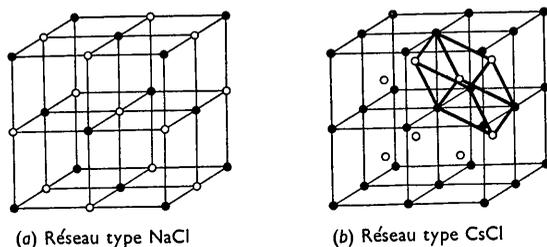


Fig. 3.

Cet exemple montre que l'extension de notre calcul à un réseau cristallin n'est justifié que dans les cas très particuliers. En portant l'expression de  $p_{abc}$  dans (20), et en faisant la somme de tous les groupes possibles, on aboutit à une expression analogue à (7).

$$\begin{aligned} I = & \frac{1}{4}N^3\phi^2 + \frac{1}{4}\phi^2[-2(N-1)s \cos 2\pi h + 2(N-2)s^2 \cos 4\pi h \\ & + 2(-1)^{N-1}s^{N-1} \cos 2\pi(N-1)h] \\ & \times [-2(N-1)s \cos 2\pi k + \dots \\ & + 2(-1)^{N-1}s^{N-1} \cos 2\pi(N-1)k] \\ & \times [-2(N-1)s \cos 2\pi l + \dots \\ & + 2(-1)^{N-1}s^{N-1} \cos 2\pi(N-1)l]. \end{aligned}$$

$I$  est l'intensité diffusée en dehors des maxima de diffraction du réseau normal. Pour l'ordre parfait, le second terme de  $I$  donne les maxima de surstructure. Pour des valeurs quelconques de  $s$ , ce terme est le produit des fonctions, que nous avons étudiées, pour des réseaux linéaires disposés suivant les trois axes du réseau spatial. Le maximum correspond au produit des maxima des trois fonctions; c'est-à-dire qu'il a lieu à la place des nœuds de surstructure du réseau réciproque. Les résultats du réseau linéaire se retrouvent donc pour ce type de réseau cristallin. Il y aura des zones de diffusion d'autant plus intenses et d'autant plus étroites que l'ordre est plus poussé. Les courbes de la Fig. 2 donnent encore l'ordre de grandeur du phéno-

mène, et permettent de prévoir l'intensité et la largeur des raies floues qui apparaissent sur le diagramme à l'emplacement des raies de surstructure du réseau parfaitement ordonné.

Mais la validité de ces considérations est limitée. Nous avons indiqué les difficultés qui se présentent dans le cas du réseau du type CsCl. Il en est de même pour d'autres types de surstructure effectivement réalisés dans les alliages. Ainsi, l'alliage Au-Cu ordonné a un réseau cubique à faces centrées formé de plans successifs d'or et de cuivre. Il contient donc des couples de proches voisins semblables et les trois axes ne jouent pas le même rôle. Il n'est pas possible de définir les probabilités  $p_{abc}$  même si, en précisant le signe des trois indices, l'on considère uniquement les couples définis par un vecteur  $MM'$  donné en grandeur et direction et non pas seulement en grandeur. En effet, la difficulté vient de ce qu'on ne peut pas prédire quel sera l'axe  $c$  du cristal ordonné.

Il n'est pas possible généralement de réduire les actions mutuelles des atomes à des forces entre proches voisins. L'ordre ne se fait pas de proche en proche: c'est l'action d'un groupe d'atomes qui devient prédominante. L'on est alors conduit, pour représenter l'état d'ordre partiel, à une autre approximation que celle qui a été développée ici. On considère le réseau formé d'un ensemble de petits domaines parfaitement ordonnés mais entre lesquels il se produit des décalages ('out of step' domains). Ce n'est d'ailleurs qu'une autre manière de généraliser la notion d'ordre sur une rangée linéaire.

Nous montrerons dans un prochain travail comment ce modèle permet d'interpréter des faits expérimentaux (Guinier & Griffoul, 1945, 1947, sous presse) trouvés sur la diffusion d'alliages ordonnés qui ne peuvent s'expliquer par la théorie basée sur l'ordre entre proches voisins ou les théories analogues mais plus générales de Debye (voir Laue, 1940, p. 188) ou de MacGillavry & Strijk (1946a, b).

### Bibliographie

- BRAGG, W. L. & WILLIAMS, E. J. (1934). *Proc. Roy. Soc. A*, **145**, 699.  
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1945). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **221**, 555.  
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1947). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **224**, 1168.  
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (sous presse). *Rev. Métall.*  
 HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.  
 VON LAUE, M. (1941). *Röntgenstrahlinterferenzen*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.  
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946a). *Physica, 's Grav.* **11**, 369.  
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946b). *Physica, 's Grav.* **12**, 129.  
 NIX, F. C. & SHOCKLEY, W. (1938). *Rev. Mod. Phys.* **10**, 1.  
 WILCHINSKY, Z. W. (1944). *J. Appl. Phys.* **15**, 806.